

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

НА ПРАВАХ РУКОПISУ

КОНОРЕВ СЕРГІЙ ІГОРОВИЧ

УДК 539.219.3:539.216.2

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ НА МЕЖАХ РОЗДІЛУ В
НАНОРОЗМІРНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ
"ГРАФЕН-МЕТАЛ" ТА "МЕТАЛ-КРЕМНІЙ"**

Спеціальність 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ С.І. Конорев

Науковий керівник:
член-кореспондент НАН України, д. ф.-м.н.,
професор Сидоренко Сергій Іванович

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Конорев С.І. Структурно-фазові перетворення на межах розділу в нанорозмірних функціональних композиціях "графен-метал" та "метал-кремній" – Наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей структурно-фазових перетворень на межах розділу систем "графен-метал (Fe, Pt, Ti)" та "шар металу (Fe, Pt, Mn) до 25 нм - Si (100)" для формування наукових основ технологій виробництва пристроїв мікроприладобудування нового покоління. Особливістю роботи є те, що на відміну від інших, застосовано комбінований підхід для дослідження структурно-фазових перетворень на межах розділу різного типу: методи комп'ютерного моделювання на різних масштабних рівнях поєднувались із сучасними експериментальними методами досліджень – мас-спектрометрією вторинних йонів, рентгенівською дифрактометрією, трансмісійною електронною мікроскопією, резистометрією.

В роботі проаналізовано наукові джерела за тематикою дисертаційного дослідження. Розглянуто сучасний стан проблем в області технологій, які ґрунтуються на використанні графену. Показано особливості експериментальних та теоретичних досліджень структури та властивостей матеріалів, які контактують з графеном. Проаналізовано вплив фізико-технологічних параметрів виробництва вакуумно конденсованих металевих матеріалів на їх структуру і властивості, визначено роль фактору товщини шарів та наявності додаткових проміжних шарів у металевих плівкових композиціях на розвиток дифузійного фазоутворення.

Для досліджень меж розділу "графен-метал" використано метод молекулярної динаміки. Основний об'єм розрахунків виконаний в Університеті м. Хуейчжоу (КНР) із застосуванням суперкомп'ютеру TianHe-II. З метою визначення внеску, індукованого нанесенням графену, створювались моделі для чистого металу, вільного графену, систем "графен-метал" двох різних взаємних орієнтацій для кожного металу, двох температур – 300 К та 400 К, а також трьох найбільш щільно спакованих металевих площин. В результаті проаналізовано більше 70 різних модельних систем. Це дозволило встановити закономірності процесів структурної релаксації та реконструкції на межах розділу систем "графен - монокристал металу (Fe, Pt, Ti) з різною кристалографічною орієнтацією поверхні" та вплив температурного фактору.

Межі розділу другого типу "метал-кремній" досліджено за допомогою континуального підходу із застосуванням методів сучасного нелінійного математичного аналізу, теорії диференціальних рівнянь з частинними похідними, інтегральних рівнянь, а також сучасних експериментальних методик.

Розглянуто задачі зародження та росту частинок нової фази (як ансамблю) циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузанта, і отримано розв'язки цих дифузійних задач у новій постановці. Це дозволяє визначати такі параметри: швидкість росту включень під час термічної обробки; максимальний розмір зростаючих частинок та час його досягнення; концентраційно-часові розподіли в околі частинки; дифузійні характеристики.

Для експериментальних досліджень технічно актуальних систем "метал-кремній" в інтервалі температур 723 К – 1273 К використано мас-спектрометрію вторинних йонів, рентгенівську дифрактометрію, трансмісійну електронну мікроскопію, чотиризондову резистометрію тощо. Визначено, що особливістю структурно-фазових змін в досліджених шарах силіцидів (Mn_4Si_7) та інтерметалідів ($L1_0$ -FePt) є формування ансамблю структурних елементів плоскої та циліндричної форми. Одержані розв'язки задач дифузії в новій

постановці використано для прогнозування параметрів і еволюції виявлених структурних елементів.

Комп'ютерне моделювання кінетики росту циліндричних включень силіцидної фази Mn_4Si_7 в процесі співсаджень Mn та Si, за умови формування на початкових етапах дифузії пересиченого твердого розчину Mn-Si, показало задовільне узгодження розрахованих параметрів з експериментальними даними електронної мікроскопії.

На прикладі системи Fe-Pt/Si(100) доведено ефективність використання методу молекулярної динаміки для визначення температурної залежності енергії формування вакансій, енергії активації дифузії, енергії міграції атомів Fe та Pt в інтерметаліді $L1_0$ -FePt.

Отримані в роботі результати представляють практичний інтерес для формування наукових основ новітніх технологій виробництва пристроїв мікрота наноприладобудування з дослідженими в роботі шарами графену, металів, кремнію.

Вперше із застосуванням методу молекулярної динаміки встановлено закономірності процесів структурної релаксації та реконструкції на межах розділу систем – "графен - монокристал металу (Fe, Pt, Ti) з різною кристалографічною орієнтацією поверхні" та вплив температурного фактору:

- за температур до 400 К структура графену на поверхнях металів піддається лише релаксаційним змінам (розтяг до 3 %) без реструктуризації;
- із збільшенням кристалографічної щільності пакування поверхневого шару ступінь його релаксації та реконструкції зменшується; із збільшенням температури до 400 К – зростає.

На основі зазначених закономірностей для забезпечення структурної стабільності меж розділу "графен-метал" вперше запропоновано такі критерії:

- за малої різниці значень параметрів кристалічних ґраток металу та графену –обирати грані металів з максимальною щільністю пакування поверхні;

– за великої різниці значень параметрів кристалічних ґраток металу та графену – обирати грані металів з якнайменшою щільністю пакування поверхні.

Вперше в новій постановці розглянуто задачі зародження та росту частинок нової фази (як ансамблю) циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузванту, і отримано розв'язки цих задач;

це дозволяє визначати такі параметри:

- швидкість росту включень під час термічної обробки;
- максимальний розмір зростаючих частинок та час його досягнення;
- концентраційно-часові розподіли в околі частинки;
- дифузійні характеристики.

Встановлено, що особливістю структурно-фазових змін в досліджених шарах силіцидів (Mn_4Si_7) та інтерметалідів ($L1_0$ -FePt) є формування ансамблю структурних елементів плоскої та циліндричної форми, параметри і еволюція яких прогножуються одержаними в роботі розв'язками задач дифузії в новій постановці.

Вперше на прикладі системи Fe-Pt/Si(100) показано можливість застосування методу молекулярної динаміки для характеристики дифузійного масопереносу: отримані шляхом моделювання результати дозволяють визначити температурну залежність енергії формування вакансій, енергії активації дифузії, енергії міграції атомів Fe та Pt в інтерметаліді L10-FePt.

Встановлені розмірні, морфологічні та концентраційні ефекти в процесах структурно-фазових перетворень в досліджених матеріалах при термічному впливі виступають в якості наукових основ технологій виробництва нанофазних матеріалів широкого профілю застосування.

Ключові слова: графен, поверхня, межа розділу, релаксація, реконструкція, нанорозмірна композиція, дифузія, структура, силіцид, фазоутворення.

SUMMARY

Konorev S.I. Structural phase transitions at the interfaces of nanoscale functional stacks "graphene-metal" and "metal-silicon" – Manuscript.

Thesis for receiving the candidate of technical sciences degree within the specialty – 05.16.01 Metal science and heat treatment of metals. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to investigation of regularities of structural phase transitions at the interfaces of "graphene-metal (Fe, Pt, Ti)" and "metal layer (Fe, Pt, Mn) below 25 nm-Si(100)" systems for formation of scientific bases of next generation microdevices fabrication. The feature of this work is the fact that, in contrast to other studies, combined approach for investigation of structural phase transitions at the interfaces of different types was applied: computer simulation methods of different scale levels were combined with modern experimental investigation methods – secondary ions mass-spectrometry, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, four-probe resistometry.

Literature sources related to the topic of dissertation study were analyzed in this work. Modern state of the field of technologies based on graphene applications was reviewed. Features of experimental and theoretical investigation of structure and properties of contacting with graphene materials were shown. Influence of manufacturing physical and technological parameters of condensed in vacuum metallic materials on its structure and properties was analyzed. The impact of layers thickness and presence of additional layers in metallic layer stacks on the development of diffusion phase formation process was determined.

Molecular dynamics approach was used for investigation of "graphene-metal" interfaces. Main part of calculations was realized at Huizhou University (PRC), using

TianHe-II supercomputer. The models of pure metal, free graphene, "graphene-metal system" of two different orientations for each metal, two temperatures – 300 K and 400K, three most densely packed metal planes were created in order to determine the impact induced by graphene coating. As a result, more than 70 model systems were analyzed, allowing to determine regularities of structural relaxation and reconstruction processes at the interfaces of systems "graphene-single crystal of metal Fe, Pt, Ti of various surface orientations" as well as impact of temperature factor.

Interfaces of the second type "metal-silicon" were investigated by means of continuous approach, using modern nonlinear mathematical analysis methods, theory of differential equations with partial derivatives, integral equations as well modern experimental methods.

The tasks of nucleation and growth of new phase particles (ensemble like) of flat and cylindrical shapes, growing from the area with a limited diffusant source, were considered as well. The solutions of these diffusion tasks in new forms were obtained, allowing to determine the following parameters: growth rate of new particles during heat treatment; maximum size of growing particles and time needed to achieve this size; concentration and time distributions in the area close to these particles; diffusion characteristics.

For experimental study of technically promising "metal-silicon" systems in the temperature range of 723 K – 1273 K the following methods were used: secondary ions mass-spectrometry, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, four-point resistivity measurements, etc. It was determined that feature of structural and phase modifications in the investigated layers of silicides (Mn_4Si_7) and intermetallics (LI_0 -FePt) is a formation of structural elements ensemble of flat shape. Obtained solutions of diffusion tasks in a new form were used to forecast of parameters and evolution of found structural elements.

Computer simulation of growth kinetics of Mn_4Si_7 silicide phase during co-deposition of Mn and Si, in case of oversaturated Mn-Si solid solution formation during initial diffusion stages, revealed satisfied agreement between calculation parameters and transmission electron microscopy experimental results.

Using Fe-Pt/Si(100) system as an example, it was proved that molecular dynamics is an effective approach to determine temperature dependence of vacancy formation energy, diffusion activation energy, migration energies of Fe and Pt atoms in the $L1_0$ -FePt intermetallic.

Obtained results are of practical interest for scientific basis formation of modern technologies of micro- and nano- devices creation with layers of graphene, metals and silicon.

Regularities of structural relaxation and reconstruction processes at the interfaces of “graphene - single crystal of metal (Fe, Pt, Ti) with different crystallographic surface orientations” as well as effect of the temperature factor were determined for a first time using molecular dynamics method:

- At temperatures below 400 K structure of graphene on metal surfaces reveals just relaxation changes (expansion up to 3%) without reconstruction.
- Level of relaxation and reconstruction goes down with a lowering of packing density of the metal surface layer and increases with rise of the temperature up to 400 K.

In order to provide structural stability of the interfaces “graphene – metal” the following criteria were proposed based on these regularities:

- in case of small mismatch between crystal lattice parameters of metal and graphene it is desirable to choose planes with a maximum surface packing density;
- in case of large mismatch between crystal lattice parameters of metal and graphene it is desirable to choose planes with a lowest surface packing density;

The tasks of nucleation and growth of new phase particles (ensemble like) of flat and cylindrical shapes, growing from the area with a limited diffusant source, were considered for a first time and solutions of these tasks were obtained, allowing to determine the following parameters:

- growth rate of new particles during heat treatment;
- maximum size of growing particles and time needed to achieve this size;
- concentration and time distributions in the area close to these particles;
- diffusion characteristics.

It was determined that feature of structural and phase modifications in the investigated layers of silicides (Mn_4Si_7) and intermetallics (Ll_0 -FePt) is a formation of structural elements of flat and cylindrical shapes. Parameters and evolution of these particles could be predicted by obtained in this study solutions of diffusion tasks in new forms.

Using Fe-Pt/Si(100) system as an example, possibility to apply molecular dynamics method for characterization of diffusion mass transfer was shown for a first time: obtained by simulation results allow to determine temperature dependence of vacancy formation energy, diffusion activation energy, migration energies of Fe and Pt atoms in the Ll_0 -FePt intermetallic.

Determined size, morphological, and concentration effects during structural and phase transitions in the investigated materials under heat influence are scientific basis of manufacturing technologies of nanoscale materials of wide application range.

Key words: graphene, surface, interfaces, surface relaxation, reconstruction, nanoscale stack, diffusion, structure, silicide, phase formation.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Структурна трансформація поверхневих шарів Fe, індукована наявністю графену / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, **С. І. Конорев**, С. І. Гонг. // *Металофізика і новітні технології*. – 2020. – т. 42, № 5. – С. 669–694.
2. Self-diffusion of Fe and Pt in L10-ordered FePt: molecular dynamics simulation / R. Kozubski, M. Albrecht, I. A. Vladymyrskiy, **S. I. Konorev**. // *Computational Materials Science*. – 2021.
3. Thermally-induced phase transitions in Pt/Tb/Fe trilayers / [I. O. Kruhlov, O. V. Shamis, N. Y. Schmidt, **S. I. Konorev** et.al]. // *Thin Solid Films*. – 2020. – № 709. – 138134.
4. Sidorenko S. I. Algorithm of engineering materials design / S. I. Sidorenko, S. O. Zamulko, **S. I. Konorev**. // *Electronic Modeling*. – 2014. – №4. – С. 25–32.
5. Дифузійний ріст включень силіцидної фази Mn_4Si_7 циліндричної форми в тонкоплівковій системі Mn-Si / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, О. П. Павлова, **С. І. Конорев**. // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2010. – № 2. – С. 93-99.
6. Математическая модель роста цилиндрических включений новой фазы в жаропрочных сплавах / [С. И. Сидоренко, С. А. Березовский, С. М. Волошко, **С. И. Конорев** и др.]. // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2003. – № 3.
7. Дифузія в пластину з розчину обмеженого об’єму / С. І. Сидоренко, Л. М. Березовська, С. М. Волошко, **С. І. Конорев**. // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2003. – № 4 (30). – С. 144-148.
8. Теоретичний аналіз процесів складного масопереносу при формуванні включень нових фаз різної геометричної форми. I. Ріст плоских включень нової фази / [С. І. Сидоренко, С. А. Березовський, С. М. Волошко, **С. І. Конорев** та ін.]. // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2002. – № 5 (25). – С. 90–93.

9. Gavryluk V. V. Lattice diffusion coefficients in Fe-Pt system calculated by molecular dynamics simulation / V. V. Gavryluk, I. A. Vladymyrskiy, **S. I. Konorev**. // XII International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 18-19.04.2019. – С. 216.

10. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sydorenko, **S. Konorev**, S.Voloshko. Molecular dynamics study of structural transformation in Pt surface layers induced by the presence of graphene // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting. Warsaw (Poland), September 2018. – F6.12.

11. Sergii Sidorenko, Weiping Gong, Zhaohui Guo, Weidong Xie, Min Liu, **S. Konorev**, M. Fedorov, S.M. Voloshko. Prediction of Suitable Material for Ag/Me/Graphene Interface as Front Contact for Solar Cells, 2018-Sustainable Industrial Processing Summit Monreal, Canada. – Flogen Star Outreach, 2018 (352 p.). – V.4. – P. 337-338.

12. Магера В. В. Структурні зміни в поверхневих шарах Pt під впливом графену / В. В. Магера, **С. І. Конорев**. // XI International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 19.04.2018. – С. 250.

13. Богомаз Р. Д. Вплив напруженого стану на дифузійні характеристики в поверхневих шарах Fe та Pt / Р. Д. Богомаз, **С. І. Конорев**. // XI International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 19.04.2018. – 2018. – С. 238-239.

14. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sidorenko, **S. Konorev**, S.Voloshko. Surface relaxation and stress on Ti/Graphene systems // E-MRS 2017 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Poland). September 18 to 21, 2017. Symposium

W: Stress, structure, and stoichiometry effects on the properties of nanomaterials IV (WP.6) – P. 1436.

15. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sidorenko, **S. Konorev**, S. Voloshko. MD Simulation of the Sub-Surface Ti Layers Structural Transformation Induced by the Presence of Graphene // 2017 E-MRS Spring Meeting and Exhibit will be held in the extended and modernized Convention Centre of Strasbourg (France), from May 22 to 26, 2017 Symposium E – W3VI3.

16. Гривнак А. О. Методика побудови моделей плоскошарових структур для дослідження методами МД / А. О. Гривнак, **С. І. Конорев**. // X International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, – 2017. – С. 269-270.

17. Гривнак А. О. Багатошарова релаксація поверхні Ti / А. О. Гривнак, **С. І. Конорев**. // X International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, – 2017. – С. 271.

18. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sydorenko, **S. Konorev**, S. Voloshko. Multilayer Relaxation of the Sub-Surface Fe Layers Induced by the Presence of Graphene. Symposium A // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Poland). September 19 to 21, 2016. – AP.2.2.

19. Weiping Gong, Yajie Li, Jinxiang Song, M. Fedorov, S. Zamulko, **S. Konorev**, S. Voloshko, S.I. Sydorenko. Interpolation Approach to the Computer Material Design of the Thin-Film Contacts of the New Generation Solar Cells. Symposium C // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Poland). September 19 to 21, 2016. – CP.2.12.

20. Коноплянко Ю. В. Формування силіцидної фази Mn_4Si_7 при реакційній дифузії в системі Mn-Si / Ю. В. Коноплянко, **С. І. Конорев**. // V International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective

technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 02-06.12.2010 p. – С. 75.

21. Computer Simulation Approach in Modern Material Science / [S. M. Voloshko, G. D. Kholmska, S. O. Zamulko, **S. Konorev** et.al.]. // Third International Students and Post-graduates conference «To High Technologies on the Base of Advanced Physical Materials Science Research and Computer Modeling, Kyiv, Ukraine, 30.09-05.10.2008. – P. 60.

22. Using Material Science Databases and Databanks for Studies and Scientific Research / [G. D. Kholmska, S. O. Zamulko, A. I. Oleshkevych, **S. Konorev** et.al.]. // III International Students and Post-graduates conference «To High Technologies on the Base of Advanced Physical Materials Science Research and Computer Modeling, Kyiv, Ukraine, 30.09-05.10.2008. – P. 70-71.

23. **Konorev S.** Inclusions diffusive growth of new phase with a different geometrical form in the volumetric environment of supersaturated solid solution / **S. Konorev**. // II International Students and Post-graduates conference «To High Technologies on the Base of Advanced Physical Materials Science Research and Computer Modeling, Kyiv, Ukraine, 11-13.12.2007. – С. 78–79.

24. **Конорев С. І.** Диффузионное формирование включений силицидных фаз цилиндрической формы в системах металл-Si(001) / **С. І. Конорев**. // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2007", 25-26.04.2007, Київ, Україна. – С.31-32.

25. Використання методики ВІМС для аналізу реакційної дифузії в багатошарових тонких плівках / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, В. Г. Костюченко, С. І. Конорев. // Науково-технічна конференція "Сучасні досягнення теорії і практики у металургії і металознавстві", Київ, Україна, 16-17.04.2007. – С.45-47.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 Літературний огляд	25
1.1 Графен, як перспективний матеріал для технологій мікроприладобудування.....	25
1.1.1 Історія графену.....	25
1.1.2 Области практичного використання графену.....	28
1.1.3 Особливості інтерфейсу "метал-графен".	30
1.2 Силіцидні технології в мікроприладобудуванні	32
1.2.1 Характеристика тонкоплівкових структур "метал-кремній" ...	35
1.2.2 Термодинамічні параметри силіцидів	38
1.2.3 Структурно-фазові перетворення в системах "метал- кремній"	42
1.3 Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2 Матеріали та методика дослідження.....	48
2.1 Молекулярна динаміка.....	48
2.1.1 Загальні співвідношення	48
2.1.2 Потенціальна, кінетична і повна енергія.....	49
2.1.3 Розрахунок температури та тиску	50
2.1.4 Перевірка потенціалу парної взаємодії	51
2.1.5 Визначення параметрів моделювання	52
2.2 Методика визначення коефіцієнтів самодифузії.....	54
2.2.1 Параметри моделювання самодифузії.....	55
2.2.2 Визначення впливу вакансій на параметри самодифузії.....	59
2.3 Рентгеноструктурний фазовий аналіз	61
2.4 Чотиризондовий метод вимірювання питомого електроопору	63
2.5 Мас-спектрометрія вторинних іонів.....	64
2.6 Трансмісійна електронна мікроскопія.....	66
2.7 Висновки до розділу 2.....	67

РОЗДІЛ 3 Структурні перетворення на межах розділу "графен-метал" за даними комп'ютерного експерименту.....	68
3.1 Комп'ютерний експеримент у сучасному наноструктурному металознавстві	68
3.1.1 Концепція мультимасштабного підходу	68
3.1.2 Алгоритм інженерного синтезу нових матеріалів.....	69
3.2 Структурні перетворення на межах розділу "графен-Fe" за різних температур.....	77
3.2.1 Особливості поверхневої релаксації Fe за наявності графену. 77	
3.2.2 Структурна перебудова поверхневих граней (001), (011), (111) Fe.....	82
3.3 Структурні перетворення на межах розділу "графен-Ti", "графен-Pt" під впливом температури та напружень	96
3.3.1 Система "графен-Ti"	96
3.3.2 Система "графен-Pt"	102
3.4 Загальні закономірності процесів структурної релаксації та реконструкції для систем "графен-метал (Fe, Ti, Pt)"	108
3.5 Аналіз поверхневої самодифузії атомів металу методом молекулярної динаміки	111
3.6 Висновки до розділу 3.....	117
РОЗДІЛ 4 Термоіндуковані структурно-фазові перетворення на межах розділу нанорозмірних систем "метал-кремній"	119
4.1 Теоретичні моделі для опису дифузійного формування ансамблю включень нової фази різної геометричної форми (континуальний підхід).....	119
4.1.1 Постановка нових дифузійних задач металознавства	119
4.1.2 Задача масопереносу в плоскошаровій системі з обмеженою розчинністю компонентів	121
4.1.3 Математична модель формування ансамблю включень нової фази	127

4.1.3.1	Формування ансамблю включень нової фази плоскої форми	130
4.1.3.2	Формування ансамблю включень нової фази циліндричної форми	138
4.2	Практичне застосування отриманих розв'язків для опису дифузії в нанорозмірних системах "метал-кремній"	144
4.2.1	Особливості структурно-фазових перетворень на межах розділу Mn-Si: формування включень фази Mn_4Si_7 циліндричної форми	144
4.2.2	Комп'ютерне моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7	155
4.3	Формування інтерметалідних фаз в багат шарових нанорозмірних системах "метал-кремній"	158
4.3.1	Структурно-фазові перетворення на межах розділу металевих шарів на прикладі системи Pt-Fe	158
4.3.2	Визначення параметрів самодифузії Pt та Fe методом молекулярної динаміки	163
4.3.2.1	Оцінка середньоквадратичного переміщення атомів Fe та Pt	167
4.3.2.2	Оцінка коефіцієнтів самодифузії	169
4.4	Висновки до розділу 4	177
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	179
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	183
	ДОДАТКИ	206

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

МД (MD) – молекулярна динаміка

ЕАМ – метод зануреного атома (embedded atom method)

МЕАМ – модифікований метод зануреного атома (modified embedded atom method)

МСВІ (SIMS) – мас-спектрометрія вторинних іонів

ТКЛР – термічний коефіцієнт лінійного розширення

ГЦК – гранецентрована кубічна гратка

ОЦК – об'ємцентрована кубічна гратка

ГЦП – гексагональна щільно спакована гратка

a, b, c – періоди кристалічної гратки

T – температура

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ІКМ – імітаційне комп'ютерне моделювання

Δd – зміна міжплощинної відстані

ΔH – вільна енергія

D – коефіцієнт дифузії

MSD – середньо-квадратичне переміщення (mean squared displacement)

Gr/Me – система "графен-метал"

Me/Si – система "метал-кремній"

ВСТУП

Графен (або моноатомний шар вуглецю) характеризується унікальним комплексом механічних, електричних, оптичних та інших властивостей, що дозволяє вважати його перспективним матеріалом для виготовлення пристроїв нанoeлектроніки. Однак на сьогодні кремній продовжує залишатися основним матеріалом і розвиток вуглецевої електроніки буде відбуватись шляхом поступового впровадження графену до вже існуючих силіцидних технологій. Важливого значення при цьому набуває дослідження меж розділу графену з металами, кремнію з металами та процесів формування нанорозмірних шарів силіцидів перехідних металів за умов термічної обробки.

Ще одним з яскравих прикладів можливого застосування графену є сонячна енергетика. І тут графен розглядається як найважливіша складова сонячних елементів на основі кремнію для кардинального підвищення їх ефективності. У цьому випадку графен межує з металевими контактами та з кремнієм в області активної зони фотоперетворювача, а кремній у свою чергу не повинен взаємодіяти з іншими елементами для збереження напівпровідникових властивостей. Жорсткі умови виготовлення сонячних елементів передбачають короткотерміновий нагрів до 900 °С, а довготривала експлуатація відбувається як за підвищених температур, так і за низьких до -150 °С, для тих сонячних батарей, які наприклад є основним джерелом енергії космічних апаратів. Високі градієнти температури, механічних напружень, високі щільності струму обумовлюють формування структурних дефектів, дифузійний перерозподіл елементів, їх електроміграцію, суттєву неоднорідність фронту дифузії, і як наслідок – деградацію таких сонячних елементів. Це вимагає детальних досліджень кінетики та механізмів дифузійних процесів, структурних та фазових перетворень на межах розділу "метал-графен" та "метал-кремній", зокрема і на атомному рівні. Вирішення таких складних задач вимагає комплексного застосування теоретичних і експериментальних підходів, методик комп'ютерного моделювання для

одержання результатів, щоможуть мати проривне значення для створення наукових основ нових високих технологій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізики металів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" в рамках науково-дослідних тем: "Термічна стабільність та експлуатаційна надійність нанорозмірних металевих плівок на діелектриках та напівпровідниках" (номер державної реєстрації 0112U000818) та "Формування градієнтних станів в наночарових металевих плівкових композиціях через процеси на зовнішній поверхні" (номер державної реєстрації 0115U002319), відповідно до науково-дослідної програми Міністерства освіти і науки України; а також проекту "Тонкоплівкові сонячні елементи на основі нанокристалічного кремнію, легованого рідкісноземельними елементами" за підтримки Фонду цивільних досліджень та розвитку США (UKP2-7040-KV-11); міжнародного проекту "Створення нового покоління сонячних елементів: комп'ютерне конструювання тонкоплівкових контактів" з Університетом м. Хуейджоу (КНР).

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей структурно-фазових перетворень на межах розділу систем "графен - метал (Fe, Pt, Ti)" та "шар металу (Fe, Pt, Mn) до 25 нм - Si (100)" для формування наукових основ технологій виробництва пристроїв мікроприладобудування нового покоління.

Для досягнення цієї мети поставлено наступні **завдання дослідження**:

1. Із застосуванням методу молекулярної динаміки дослідити структурні зміни (релаксація та реконструкція) на межах розділу модельних систем – "графен - монокристал металу (Fe, Pt, Ti) з різною кристалографічною орієнтацією поверхні".

2. Розглянути задачі дифузії в новій постановці для випадку ансамблю частинок нової фази циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузанта, і порівняти з даними експериментальних

досліджень технічно актуальних систем "шар металу (Fe, Pt, Mn) до 25 нм - Si (100)".

3. Визначити характеристики дифузійного масопереносу у досліджуваних в роботі системах із застосуванням методів молекулярної динаміки та розрахунків за розв'язками задач дифузії в новій постановці.

4. Показати можливість практичного використання отриманих в роботі результатів для формування наукових основ новітніх технологій виробництва пристроїв мікроприладобудування нового покоління з дослідженими в роботі шарами графену, металів, кремнію.

Об'єкти дослідження – структурно-фазові перетворення і особливості масоперенесення на межах розділу різного типу.

Предмет дослідження – закономірності структурно-фазових змін на межах розділу наночастинок структур "графен-метал" і "метал-кремній" за умов термічного впливу.

Методи дослідження. У відповідності з поставленими завданнями, застосовувалося комп'ютерне моделювання за отриманими в роботі розв'язками задач дифузії в новій постановці і методом молекулярної динаміки у поєднанні з наступними сучасними фізичними методами дослідження: мас-спектрометрією вторинних йонів (МСВІ), рентгенівською дифрактометрією, трансмісійною електронною мікроскопією (ТЕМ), резистометрією.

Для дослідження в роботі були обрані межі розділів двох типів "графен-метал" і "метал-кремній".

Для першого типу меж розділів були обрані метали із різним типом кристалічної ґратки. Були досліджені найбільш щільно спаквані грані. По-друге, обрані метали мали різний тип зв'язку з графеном – або сильний зв'язок типу хемосорбції – Ti, Fe (енергія зв'язку графену з підкладкою на рівні 0,125 eV) або слабкий – типу фізичної адсорбції – Pt (0,038 eV).

Для меж розділу другого типу обрані метали, силіциди яких на сьогодні є найбільш затребуваними матеріалами в мікроприладобудуванні. Це силіциди з металевим і напівпровідниковим типом провідності, які можуть зростати

епітаксіально, що є перспективним оскільки вони є структурно більш досконаліми, а отже більш стабільними в тому числі і в контакті з графеном.

Особливістю даної роботи є те, що – на відміну від інших – нами застосовано комбінований підхід для дослідження структурно-фазових перетворень на межах розділу різного типу: на різних масштабних рівнях методи комп'ютерного моделювання були поєднані з сучасними експериментальними методами досліджень.

У роботі досліджено процеси структурних змін на межах розділу в модельних системах – "графен на монокристалах Fe, Pt, Ti з різною кристалографічною орієнтацією" за температур 300 К та 400 К. На основі встановлених закономірностей запропоновані практичні рекомендації для забезпечення структурної та термічної стабільності інтерфейсів "графен-метал". Ці дослідження проводились з використанням методу молекулярної динаміки. Аналізувалась атомна структура, тензори внутрішніх напружень та енергія системи. Визначався вплив на структурно-фазові перетворення напружень, індукованих вільною поверхнею та нанесенням графену. Придатність потенціалів МД моделювання аналізувалась шляхом порівняння розрахованих параметрів ґраток та коефіцієнтів лінійного теплового розширення (КЛТР), енергії зв'язку та температури плавлення чистих компонентів із стандартними значеннями.

Також встановлено механізми структурно-фазових перетворень і формування силіцидних фаз на межах розділу в композиціях "нанорозмірний шар металу на монокристалі кремнію" за умов термічної обробки в інтервалі температур від 723 до 1273 К. Для цього використано комплекс експериментальних методів дослідження: мас-спектрометрію вторинних йонів, рентгенівську дифрактометрію, трансмісійну електронну мікроскопію, чотиризондову резистометрію.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше із застосуванням методу молекулярної динаміки встановлено закономірності процесів структурної релаксації та реконструкції на межах

розділу систем – "графен - монокристал металу (Fe, Pt, Ti) з різною кристалографічною орієнтацією поверхні" та вплив температурного фактору:

- за температур до 400 К структура графену на поверхнях металів піддається лише релаксаційним змінам (розтяг до 3 %) без реструктуризації;
- із збільшенням кристалографічної щільності пакування поверхневого шару ступінь його релаксації та реконструкції зменшується; із збільшенням температури до 400 К – зростає.

2. На основі зазначених закономірностей для забезпечення структурної стабільності меж розділу "графен-метал" вперше запропоновано такі критерії:

- за малої різниці значень параметрів кристалічних ґраток металу та графену – обирати грані металів з максимальною щільністю пакування поверхні;
- за великої різниці значень параметрів кристалічних ґраток металу та графену – обирати грані металів з якнайменшою щільністю пакування поверхні.

3. Вперше в новій постановці розглянуто задачі зародження та росту частинок нової фази (як ансамблю) циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузванту, і отримано розв'язки цих задач;

це дозволяє визначати такі параметри:

- швидкість росту включень під час термічної обробки;
- максимальний розмір зростаючих частинок та час його досягнення;
- концентраційно-часові розподіли в околі частинки;
- дифузійні характеристики.

4. Встановлено, що особливістю структурно-фазових змін в досліджених шарах силіцидів (Mn_4Si_7) та інтерметалідів (L10-FePt) є формування ансамблю структурних елементів плоскої та циліндричної форми, параметри і еволюція яких прогнозуються одержаними в роботі розв'язками задач дифузії в новій постановці.

5. Вперше на прикладі системи Fe-Pt/Si(100) показано можливість застосування методу молекулярної динаміки для характеристики дифузійного

масопереносу: отримані шляхом моделювання результати дозволяють визначити температурну залежність енергії формування вакансій, енергії активації дифузії, енергії міграції атомів Fe та Pt в інтерметаліді L10-FePt.

6. Встановлені розмірні, морфологічні та концентраційні ефекти в процесах структурно-фазових перетворень в досліджених матеріалах при термічному впливі виступають в якості наукових основ технологій виробництва нанофазних матеріалів широкого профілю застосування.

Особистий внесок здобувача.

Особистий внесок дисертанта полягає у проведенні досліджень дифузійних параметрів, визначенні структурно-фазового стану матеріалів, морфологічних змін, встановленні закономірностей формування включень нових фаз різної геометричної форми, обробці, інтерпретації та узагальненні результатів.

Структурні дослідження тонкоплівкових систем "метал-кремній" виконано під час наукового стажування на кафедрі матеріалознавства та інженерії Наньянського технологічного університету, Сінгапур (School of materials science and engineering, Nanyang Technological University, Singapore).

Під час теоретичних досліджень автором математично визначено постановку початково-крайових задач, прийнято участь у їх розв'язанні методами математичного аналізу, здійснено моделювання дифузійних процесів: візуалізацію розв'язків цих задач числовими методами і інтерпретацію результатів.

Усі розрахунки методом молекулярної динаміки проведено автором особисто, у тому числі – під час стажування в лабораторії функціональних елементів електроніки Університету м. Хуейджоу, КНР (Huizhou University, China) з використанням суперкомп'ютера TianHe-II (2015-2017 рр.).

Автор також приймав участь в узагальненні та інтерпретації отриманих даних та особисто представляв їх на міжнародних конференціях та наукових семінарах, зокрема, – в університетах м. Хуейджоу та м. Сінгапур.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи обговорювалися і доповідалися на 9 міжнародних конференціях: International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design» (Україна, Київ – 2007, 2008, 2010, 2017- 2019); «E-MRS Fall Meeting» (Польща, Варшава – 2016, 2017); Міжнародна наукова конференція "Фізика конденсованих систем та прикладне матеріалознавство" (Україна, Львів – 2007).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 25 робіт: 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статі у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР та/або Європейського Союзу, 2 у фахових виданнях України категорії "А", або закордонних виданнях, що входять до WoS або Scopus), 17 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків по розділах та загальних висновків. Загальний обсяг роботи становить 209 с. Робота містить 13 таблиць, 79 рисунків та список використаних джерел із 244 найменувань.

РОЗДІЛ 1 Літературний огляд

1.1 Графен, як перспективний матеріал для технологій мікроприладобудування.

Завдяки своїм унікальним електрохімічним властивостям графен має перспективу широкого використання у сучасних високих технологіях наноелектроніки. Однак виготовлення приладів, в якості функціональних шарів яких використовується графен, передбачає вирішення низки фізико-технологічних задач, зокрема, пов'язаних із встановленням контактів між графеном і металевими компонентами, що і обумовлює актуальність дослідження інтерфейсів "метал-графен", результати якого представлено в даній роботі.

В огляді наведено і проаналізовано результати нещодавніх досліджень структури та особливостей взаємодії і росту графену на різних металевих поверхнях. Графен, нанесений на поверхню металу, також є актуальною для досліджень модельною системою, яка дозволяє вивчати адсорбцію та модифікацію цього матеріалу. В огляді розглянуто особливості основних підходів до створення та дослідження графенових наноструктур.

Умовно дослідження графену можуть бути розділені на три напрямки: вивчення спеціальних фізичних властивостей, які обумовлюються двовимірним характером матеріалу та особливостями його електронної будови, виготовлення пристроїв на його основі, та матеріалознавство графену, тобто виготовлення та обробка графенових пластів, легування графену різноманітними домішками та формування інтерфейсу між графеном та різними матеріалами. Аналізу наявного на даний час наукового доробку саме за останнім напрямком і присвячено даний розділ.

1.1.1 Історія графену

Графен, або моноатомний шар атомів вуглецю, є основним "будівельним блоком", з якого утворені вуглецеві нанотрубки, фулерени і, звичайно, графіт.

Тому уваги вартий той факт, що при цьому графен є найменш дослідженим серед цих матеріалів на основі вуглецю. Однак дослідження, які привели до відкриття графену, мають більш ніж семидесятирічну історію. Ще в 1947 р. Уоллес [1] виявив, що лист гібридизованого sp^2 вуглецю характеризується лінійною енергетичною дисперсією в залежності від вектора імпульсу електронів у К-точці зони Бріллюена. Перший синтез одно- та багат шарового графену був, ймовірно, здійснений Боемом у 1962 р. [2]. Боем застосував метод, заснований на відновленні оксиду вуглецю, який в наш час відомий як метод хімічного синтезу графену. Значний внесок в розвиток цього напрямку мали і експериментальні роботи, присвячені синтезу та комерціалізації кристалів високоорієнтованого піролітичного графену (HOPG), проведені в 1960-х роках. Більш того, саме роботи з дослідження HOPG чотирма десятиліттями пізніше дозволили Новоселову С.К. та Гейму А.К. зробити своє відкриття. Але у 1970-х роках найбільший інтерес серед вуглецевих матеріалів викликали інтеркаляційні сполуки [3] – одношаровий або багат шаровий графен, просочений між шарами атомів або інших молекул.

До відкриття графену серед вуглецевих наноматеріалів спочатку увага була прикута до фулеренів і вуглецевих нанотрубок, які були відкриті у 1985 і 1991 роках, відповідно [4, 5]. Можливість існування вільного графену деякий час відхилялась науковцями у зв'язку з його термодинамічною нестабільністю [6]. З іншого боку, утворення поверхневого моно- та багат шарового графену на підкладках перехідних металів спостерігалось у вакуумі в результаті сегрегації вуглецю або впливу гарячих парів вуглеводнів. Вперше можливість формування графену на поверхні перехідних металів шляхом дисоціації вуглеводнів обговорено у 1968 р. Морганом [7]. А перші дослідження графену на поверхні Pt(111) методом скануючої тунельної мікроскопії проведені у 1991 році [8]. Блейклі та співавтори вивчали особливості сегрегації вуглецю в кристалах Ni методом електронної Оже-спектроскопії і виявили утворення термодинамічно стійкого одношарового графену на його поверхні. Багат шаровий графен утворювався в результаті осадження вуглецю у випадку

охолодження зразка [9]. Одношаровий графен на Ni також може бути отриманий шляхом осадження вуглеводнів у надвисокому вакуумі [10]. Відомі роботи з дослідження графену на підкладинці Ni шляхом металевої інтеркаляції [11]. Однак зазначені ранні дослідження графену на металах мали суто фундаментальний характер, увага не приділялась дослідженню функціональних властивостей графену і можливості його прикладного застосування. Ситуація змінилась після успішного формуванні графену на SiC, яке вперше досягнуто у 1975 р. Van Bommel et al. [12]. У 2001 році розроблено процес формування плоских графенових шарів на підкладках SiC шляхом нагрівання пластин з цього матеріалу до температур, вищих за 1300 °C. Ці дослідження були мотивовані перспективою створення приладів двовимірної електроніки. В 2004 році опубліковано роботу, в якій висвітлюються властивості 2D електронного газу носіїв графенового заряду в електричному полі [13]. Прогрес в дослідженні основних фізичних властивостей графену обумовлено розробкою А. Геймом та К. Новоселовим методу механічного відлущування одношарового та багатошарового графену від HOPG [14-17]. Метод відлущування графену також розроблявся науковою групою проф. Кіма [18, 19]. Отримання високоякісного графену дозволило перевірити велику кількість висвітлених теорій щодо поведінки носіїв заряду в графені. В 2010 році за ці роботи присуджено Нобелівську премію з фізики. Однак, з точки зору прикладних застосувань метод відлущування не може забезпечити отримання графену для масштабного виробництва та виготовлення пристроїв. Тому в останні роки вдосконалювались методи відновлення оксиду графену [20, 21] та хімічного осадження з парової фази (CVD) на металеві підкладки [22, 23].

Одним з аспектів, який обумовлює виникнення практичного інтересу до графену, є перспектива створення великих графенових пластів і їх використання у методах літографії для розробки та виготовлення пристроїв наноелектроніки. Методи перенесення з металевої підкладки, на якій вирощується графен, дозволяють розміщувати ці шари на будь-якій довільній підкладинці.

1.1.2 Области практичного використання графену

Крім фундаментального інтересу через специфічну фізику поведінки електронів у цьому матеріалі, графен є актуальним для досліджень матеріалом через унікальні фізичні властивості. Наприклад, графен характеризується найвищою серед усіх матеріалів питомою (за вагою) міцністю [24], а також має негативний коефіцієнт теплового розширення [25].

Ще однією особливістю графену є надзвичайно висока рухливість носіїв заряду ($>200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [26]. Графен вважається найбільш потенційно придатним матеріалом для застосування в польових транзисторах, високочастотних пристроях, газових датчиках, пристроях гнучкої електроніки і фотоніки, а також наноелектромеханічних системах [27-40].

Також графен може використовуватись в якості захисних шарів. Наприклад, утворений на поверхні Ni пасивний шар графену може забезпечувати захист матеріалу від поверхневої адсорбції та хімічного окиснення [41, 42].

Останнім часом набувають розповсюдження пристрої, в яких застосовуються нанокompatитні матеріали на основі графену [43-52].

Багато із перелічених перспективних застосувань передбачають необхідність утворення контактів між графеном та металевими електродами [53-56], що чинить істотний вплив на електрофізичні властивості графену поблизу зони контакту [57-59]. Тому актуальною задачею сучасного матеріалознавства є забезпечення мінімального контактного опору на інтерфейсах типу "метал-графен" [60-65]. Традиційні підходи не дозволяють досягти задовільних функціональних характеристик через високий контактний опір, зумовлений великою площею перекриття між графеном і металічною поверхнею [66-70].

Контактні явища на інтерфейсах типу "метал-графен" розглядаються у низці робіт [71-74].

Обчислення *ab initio* дають більш глибоке уявлення щодо проблеми контактів до графену, вони також підкреслюють важливість вибору металу [75-77].

В роботах [78-80] з метою зниження контактного електроопору пропонується проведення відпалу з наступною металізацією. Відомі і інші методи, засновані на модифікації графену, наприклад, – травлення кисневою плазмою низької потужності (з або без наступного відпалу) [81], попередня обробка озоном [82], легування графену [83] та іонне опромінення [84, 85].

В роботі [86] з метою зниження контактного електроопору запропоновано створення так званих "крайових" контактів – під контактом здійснюється часткове видалення графену методами літографії, що забезпечує утворення ковалентних зв'язків між графеном та металом. В такому випадку просторове перекриття між графеном та металом стає меншим, формуються ковалентні зв'язки між атомами металу та графеном, що обумовлює досягнення значно меншого опору порівняно з традиційними площинними контактами [86-92].

В подальшому технології часткового видалення графену під контактом за допомогою літографії, обробки плазмою чи іонними променями дозволили отримати більш універсальну конструкцію контакту. Зокрема, в роботі [88] досліджено крайову обробку графену з прямокутними надрізами під контактами з Pd та Cu. Висновки цього дослідження розвинуто у роботах [92], в яких розглянуто вплив легування на контактні характеристики інтерфейсу з Ti. В роботі [93] досліджено крайові контакти з Pt та Cu, а також проаналізовано різноманітні технології обробки, спрямовані на створення ковалентних зв'язків. Величезна кількість сучасних робіт присвячених застосуванню графену, методикам його отримання та дослідження ще раз зайвий раз доводить актуальність досліджень графену з метою формування якісних систематизованих знань для повного керування технологічними процесами за участю графену.

1.1.3 Особливості інтерфейсу "метал-графен".

Дослідження інтерфейсів "метал-графен" є актуальною задачею сучасного матеріалознавства. В науковій літературі наведені результати відповідних досліджень, кількість яких стрімко збільшується із часом. Розвиток технологій нанесення одношарового графену на підкладинки-ізолятори забезпечив можливість експериментального дослідження транспортних властивостей електронів у цій двовимірній системі [15, 94]. Результати цих експериментів свідчать про надзвичайно високу рухливість електронів у графені, квантування провідності та нульову енергію, аномалії квантового ефекту Холла у порівнянні з теоретичними передбаченнями [95-99]. Такі ефекти виникають завдяки унікальній електронній структурі графену, який виявляє металеву поведінку через топологічні особливості в К точках зони Бріллюена [95, 96]. В цьому випадку зона провідності та зона валентності є дотичними до точки Дірака і спостерігається лінійна дисперсія енергії Фермі у межах ± 1 еВ.

У вільному шарі графену енергія Фермі співпадає з точками Дірака. Однак у випадку використання металевих або діелектричних підкладинок процеси адсорбції можуть чинити істотний вплив на електрофізичні властивості графену [100-107]. Оскільки для дослідження переміщення електронів через графеновий лист необхідні контакти з металевими електродами [15, 104, 108, 109], важливо мати повне розуміння і вміти контролювати перебіг фізичних процесів на інтерфейсах "метал-графен".

В роботі [110] з використанням методів функціональної теорії щільності досліджено адсорбційні процеси у графені на металевих підкладинках Al, Ag, Cu, Au та Pt. Автори цієї роботи розробили просту модель, яка враховує перенесення електронів між металом та графеном, викликане хімічною взаємодією між ними. Модель дозволяє використовувати результати, отримані на основі теорії функціоналу щільності, і для дослідження більш складних систем, які використовуються у сучасних електронних приладах. Можливо

передбачити комбінації металів, які будуть використані для реалізації p - n переходів [111]. Отримані в роботі результати свідчать, що ці підкладинки можна умовно розділити на два класи. Характерна електронна структура графену суттєво змінюється для випадку сильного типу зв'язку (хемосорбція) на підкладинках Co, Ni та Pd і залишається незмінною для випадку слабого зв'язку (фізична адсорбція) на підкладинках Al, Cu, Ag, Au та Pt. Однак, навіть коли зв'язок слабкий, металеві підкладинки призводять до відхилення рівня Фермі від точки Дірака графену, внаслідок чого матеріал насичується або електронами, або дірками. Знак і кількість допінгу можна визначити за різницею робочих функцій металу і графену у тому випадку, коли вони знаходяться настільки далеко один від одного, що не виникає перекриття хвильових функцій. Виражений вплив на рівень насичення має ступінь потенціалу інтерфейсу, що виникає внаслідок взаємодії "метал-графен". На основі результатів моделювання методом теорії функціоналу щільності розроблену феноменологічну модель для опису насичення графену з урахуванням цієї взаємодії.

Деякі деталі обчислення енергії станів та оптимізовані геометричні характеристики графену на металевих поверхнях (111) наведені у роботі [112-114]. Площина решітки графену закріплюється відповідно до рівноважного значення її періоду – 2,445 Å з наступною зміною періоду кристалічної ґратки металу. Гексагональна сота графену відповідає трикутній решітці (111) поверхонь металу. Дане модельне наближення виявляється адекватним, оскільки невідповідність з рівноважними параметрами решітки металу становить лише 0,8 % – 3,8 %. Показано, що досліджені структури являють собою найбільш стійкі конфігурації графену на металевих підкладинках.

Результати засвідчили, що метали можна умовно розділити на два класи. Графен хемосорбується на Co, Ni та Pd (111), приводячи до енергії зв'язку $\Delta E \sim 0,1$ eV на один атом вуглецю. І навпаки, відбувається адсорбція на Al, Cu, Ag, Au та Pt (111) зі слабшим зв'язком, $\Delta E \leq 0,04$ eV на один атом вуглецю.

Подібні результати також були отримані обчислювальними та експериментальними методами в роботах [115-118].

В роботах [119-121] експериментально отримали и дослідили властивості епітаксiального графену.

Вплив контактного опору між графеном та металевими електродами на ефективність роботи таких систем було показано в роботах [122-124]. Як виявилось, контроль властивостей контакту важливіший, ніж внутрішня рухливість носіїв заряду, оскільки в цьому випадку суттєво зменшується достовірність досліджень високої рухливості зарядів у графені [122].

В роботі [125] представлені важливі результати для практичного використання графену у мікроприладобудуванні. Аналізуючи сили взаємодії графен-метал та співвідношення реакційної здатності, автори виявили механізми, що відповідають за досягнення тих чи інших функціональних характеристик крайових контактів на основі графену.

1.2 Силіцидні технології в мікроприладобудуванні

З підвищенням вимог до функціональних нанорозмірних плівкових елементів в мікроприладобудуванні актуальності набувають дослідження процесів структурно-фазових перетворень під час формування силіцидних наноструктур в системах "метал-кремній" за умов термічної обробки [126-130].

Термічна обробка є основною технологічною операцією, за допомогою якої отримують необхідні властивості тонкоплівкових силіцидних наноструктур незалежно від способів їх отримання. Це відбувається тому, що силіциди утворюються в результаті термічно активованої реакції з кремнієм. Є декілька способів їх отримання: перший з яких це – осадження металу на кремнієву пластину, в цьому випадку джерелом кремнію є підкладинка. Другий спосіб – співосадження металу та кремнію, або розпилення силіцидних мішеней, в цьому випадку підбирається необхідне співвідношення компонентів в процесі співосадження або у складі мішені. Зазвичай, після осадження такі матеріали знаходяться у аморфному стані та вже під час термічній обробці

відбуваються процеси кристалізації. Основним способом термічної обробки є відпал у вакуумі, або в інертних атмосферах. Але також застосовуються імпульсні види термічної обробки у газовому середовищі протягом невеликого часу відпалу.

Використання нанорозмірних плівкових систем "метал-кремній" дозволяє істотно підвищити параметри кремнієвих інтегральних технологій, таких як, наприклад, стабільність, швидкодія, ступінь інтеграції, надійність [129, 130]. Особливо це справедливо стосовно тонкоплівкових силіцидних наноструктур з товщиною шарів до 100 нм, які мають перспективу використання в наноелектроніці.

Силіциди перехідних металів можна умовно розділити на дві групи. До першої групи відносяться силіциди на основі таких металів як Fe, Re, Cr, Mn, питомий електроопір яких зростає із збільшенням вмісту кремнію, що обумовлено ковалентним характером сил зв'язку. Таки силіциди в порівнянні з металами мають істотно більш високий питомий електроопір [129].

До другої групи силіцидів перехідних металів відносяться ті, в яких із збільшенням вмісту кремнію питомий електроопір зменшується. Інтерес представляють в першу чергу силіциди з максимальним вмістом кремнію, що пояснюється їх оптимальними електрофізичними властивостями, металевим характером провідності і термостабільністю.

Розповсюдженим матеріалом для провідних елементів в інтегральних технологіях є алюміній, що має низький питомий електроопір (~ 3 мкОм·см). Проте, можливості застосування алюмінію і сплавів на його основі (Al-Si, Al-Cu) обмежені через сильну взаємодію алюмінію з кремнієм в приконтактних областях навіть за низькотемпературної обробки (943 К – 1043 К), а також низьку стійкість до електроміграції та окиснення [131-135].

Також використовуються з'єднання на основі легованого полікристалічного кремнію, які мають приблизно на два порядки величини більший питомий електроопір, ніж алюміній. Проте, застосування полікристалічного кремнію в таких системах викликає труднощі не лише через

великий електроопір, але і внаслідок росту зерен в полікристалічних кремнієвих шарах в результаті термічної обробки, що призводить до виникнення проблем в технологіях літографії [136, 138].

Також знаходять застосування і плівкові структури тугоплавких металів. Для прикладу, плівки вольфраму характеризуються удвічі більшим питомим електроопором, ніж алюміній (~ 6 мкОм·см), але стійкість до електроміграції на три порядки величини вища. Тугоплавкі метали недостатньо стійкі до термічної обробки в окислювальному середовищі і до дії хімічних реактивів в технологіях літографії [136-138]. Плівкові силіциди позбавлені перерахованих недоліків і тому більш перспективні, ніж структури з тугоплавкими металами і полікристалічний кремній в технологіях мікроприладобудування.

Постійно виникають металознавчі задачі, пов'язані з проблемою подальшої мініатюризації, переходом до ще менших масштабних рівнів виробництва. Відомо [129], що товщина силіцидного шару в системах "метал-кремній" після процесу термічної обробки не співпадає з вихідною товщиною шару металу. Тому для контролю процесу важливо знати розподіл компонентів в області шару силіциду, що формується (тобто на межі розділу "метал-кремній"). Вплив на фазовий склад, властивості та рівень механічних напружень, розвиток твердотільних реакцій в силіцидних плівках нанометрової товщини чинять домішкові атоми вуглецю та кисню, джерелом попадання яких у плівку є вихідний матеріал що випаровується, газова атмосфера приладів для напилення та відпалу, матеріал підкладинок.

Домішки (перш за все – кисень, вуглець) можуть змінювати область існування проміжних силіцидних фаз; можуть блокувати реакцію на стадії формування проміжного силіциду. Послідовність утворення силіцидних фаз, що формуються в тонкоплівкових наноструктурах може істотно відрізнятись від тієї, що передбачається діаграмами фазової рівноваги для відповідних масивних матеріалів. При твердотільних реакціях, що відбуваються за підвищених температур, можуть формуватись фази, нетипові для масивного стану, утворюватись складні гетероструктури як суміш декількох фаз.

Також перехід до нанотехнологій обумовлює ріст щільностей струмів крізь контактні площадки до 10^6 А на квадратний сантиметр. Що створює умови для електродифузії. У зв'язку з цим все більшого застосування знаходять багатошарові плівкові наноструктури, нанофазні матеріали, складні сполучення хімічних елементів, що дозволяє оптимізувати електричні та механічні властивості контактів [139-142].

Практичний інтерес має використання силіцидних шарів в якості дифузійних бар'єрів, що перешкоджають небажаній дифузії матеріалів. Зменшити взаємодифузію елементів контактуючих шарів та масоперенос легуючих елементів можна зменшенням або часу високотемпературної стадії термічної обробки, або температури реакції силіцидоутворення. Шляхом досягнення цього є ускладнення хімічного складу силіцидних плівок за рахунок додаткового введення легуючих елементів, що знижують температуру утворення дисиліцидів перехідних металів.

Таким чином дослідження основних закономірностей процесів структурно-фазових перетворень та електрофізичних властивостей внаслідок твердотільних реакцій в тонкоплівкових силіцидних наноструктурах "шар перехідного металу-кремній", встановлення ролі зовнішніх і внутрішніх меж розділу в розвитку дифузійних процесів є актуальним завданням сучасного металознавства.

1.2.1 Характеристика тонкоплівкових структур "метал-кремній"

Зазвичай структуру тонких плівок характеризують за наступними параметрами: розмір зерна та текстура; рівень напружень та деформації; тип дефектної структури; епітаксіальне співвідношення; ступінь впорядкованості структури; фазовий склад. Але це питання є більш складним і для повної картини необхідно знати вміст домішок та їх сегрегацію на межах зерен, градієнти концентрації компонентів та ін. На кінетику процесів структурно-фазових перетворень з реакцією в тонких плівках чинить суттєвий вплив мікроструктура, оскільки від неї залежить навіть "рушійна сила" реакції та її

напрямок. Наприклад, швидкість дифузії компонентів в епітаксіальних монокристалічних плівках відрізняється на декілька порядків від дифузії в монокристалічних тонких плівках того ж складу [143, 144]. Тому, для достовірної інтерпретації кінетики явищ в тонких плівках неможливо обійтись без досконалого вивчення мікроструктури на всіх стадіях термічної обробки.

Як відомо, в залежності від технологій одержання (рис. 1.1) плівка матеріалу може знаходитись у монокристалічному, полікристалічному і аморфному стані. Але контроль процесу виготовлення, дозволяє одержувати тонкі металеві плівки і з іншою мікроструктурою. Багато фізичних властивостей, що є структурно-чутливими, досліджуються саме на тонкоплівкових зразках.

В роботі [128] запропоновано наступну класифікацію тонких плівок за їх структурою:

1. Епітаксіальна плівка – це монокристалічний шар, вирощений на монокристалічній основі, з яким він має визначену кристалографічну відповідність. Гомоепітаксіальний шар має той же хімічний склад, що і основа. Гомоепітаксіальний шар відрізняється за своїм хімічним складом від складу основи. Епітаксіальні монокристалічні плівки звичайно містять дефекти, такі як дислокації, двійники та субструктури. Лише в дуже рідких випадках епітаксіальні шари мають досконалу структуру.

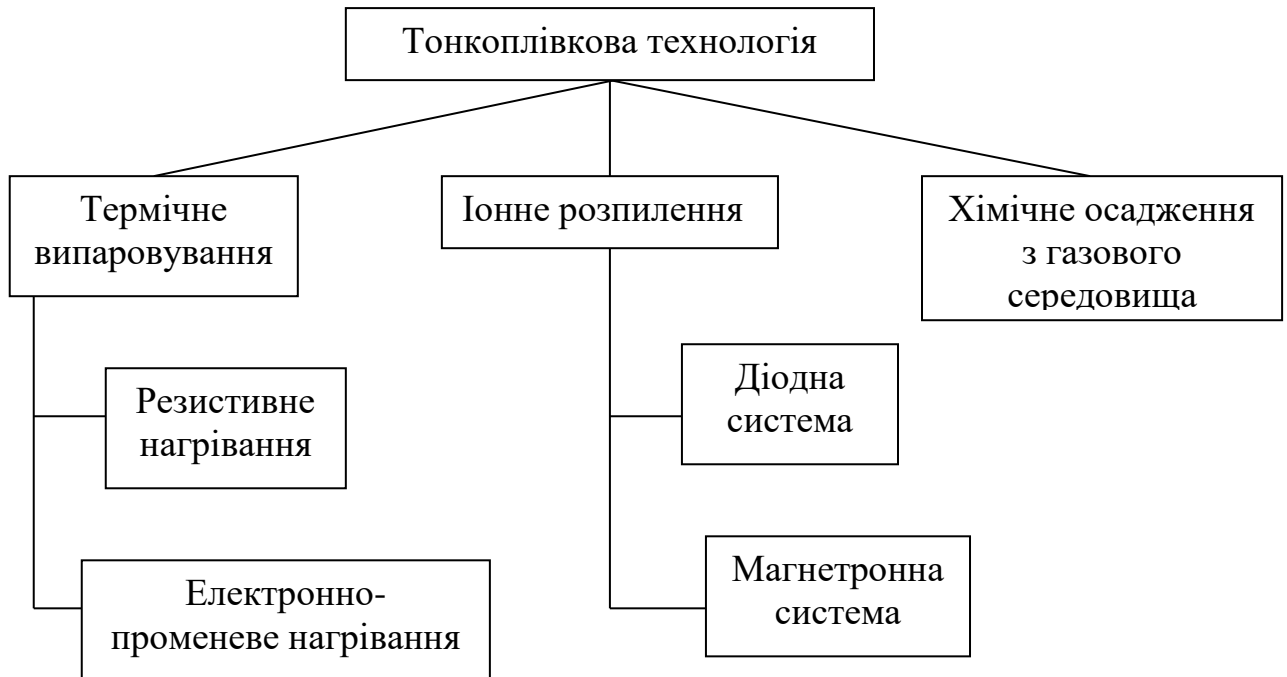
2. Квазіепітаксіальні – плівки в яких присутній приблизний ближній порядок на поверхні, що створює електронну дифракцію.

3. Одноосьові текстуровані плівки – усі стовпчасті зерна такої плівки мають загальну вісь, яка зазвичай перпендикулярна до зовнішньої поверхні.

4. Дезорієнтовані дрібнозернисті тонкі плівки. Вважається, що в плівці, товщина якої порівняна з розміром зерна, майже напевно повинна бути текстура, у плівці ж, товщина якої в кілька разів перевищує розмір зерна, структура може не мати певної орієнтації.

5. Аморфні тонкі плівки – суцільні шари матеріалів в аморфному чи склоподібному стані (не мають періодичної структури, але характеризуються топологічним та композиційним ближнім порядком).

6. Штучні тонкі плівки з надграткою – надтонкі епітаксціальні шари, так звані "модульовані структури", з заданою зміною складу по товщині в межах від 1 нм до 10 нм.



Рисинок 1.1 – Класифікація основних технологічних методів одержання тонких плівок [143]

Велика увага приділяється нанокристалічним матеріалам [145]. Відносно плоскошаруватих матеріалів, товщина яких лежить в субмікронному і нижче діапазоні товщини ("тонкі плівки"), можна стверджувати, що такі шари відносяться до категорії нанокристалічних матеріалів, якщо геометричні розміри кристалітів в них хоч би в одному напрямі лежать в нанометровому діапазоні. Отже, критерієм віднесення тонких плівок до нанокристалічних матеріалів можуть бути:

- нанометровий діапазон середніх розмірів кристалітів в плівках субмікронної товщини;

– нанометровий діапазон розмірів кристалітів, що обмежується нанометровою товщиною плівки.

Ще в 60-х роках, у добре відомих роботах наукової школи Л.С. Палатника, представленні результати спостереження зростання включень в процесі конденсації з використанням електронної мікроскопії, було зафіксовано, що розмір кристалітів складає величину близько декількох десятків нанометрів (при цьому є деякий розподіл розмірів кристалітів по товщині тонкої плівки). При цьому істотною особливістю структури тонких металевих плівок, є те, що хоча розмір кристалітів знаходиться в діапазоні близько декількох десятків нанометрів (таке значення є типовим для розмірів блоків, областей когерентного розсіяння, зерен масивних матеріалів), міжкристалітні межі є разупорядкованими, що характерно для уявлень про будову нанокристалічних матеріалів. Це також вважають критерієм, на підставі якого тонкі плівки відносять до нанокристалічних матеріалів.

1.2.2 Термодинамічні параметри силіцидів

Кінцеві силіцидні фази, що знаходяться в стабільному стані з кремнієм, для різних металів вперше систематизовані в роботі [146] на основі періодичної системи елементів. Під "кінцевою силіцидною фазою", або "кінцевим силіцидом" розуміють силіцидну фазу з максимальним вмістом кремнію (відповідно до діаграми фазової рівноваги). Для позначення силіцидних фаз з меншим вмістом кремнію використовується термін "проміжний силіцид".

На рис. 1.2 представлена така система з незначними змінами. Можна передбачити, що, наприклад, золото утворить з кремнієм метастабільний силіцид, збагачений металом. Загальна закономірність, полягає у тому, що при переміщенні ліворуч по таблиці збільшується концентрація металу в кінцевій фазі: дисиліцид, моносиліцид, збагачений металом силіцид і, нарешті, метал з малою кількістю кремнію у твердому розчині. З цією закономірністю корелює зниження температури плавлення цих кінцевих фаз, але в той же час будь-яка кореляція з механізмом утворення силіциду поки ще не встановлена.

Розчинність кремнію в металах може бути спрощено представлено діаграмою Даркена - Гуррі (рис. 1.3). Металеві елементи класифікуються по чотирьох групах відповідно до розчинності Si. Ця діаграма потрібна для визначення можливості розчинення Si в металі до початку утворення силіциду. Наведена діаграма непридатна для визначення розчинності металевих елементів у Si.

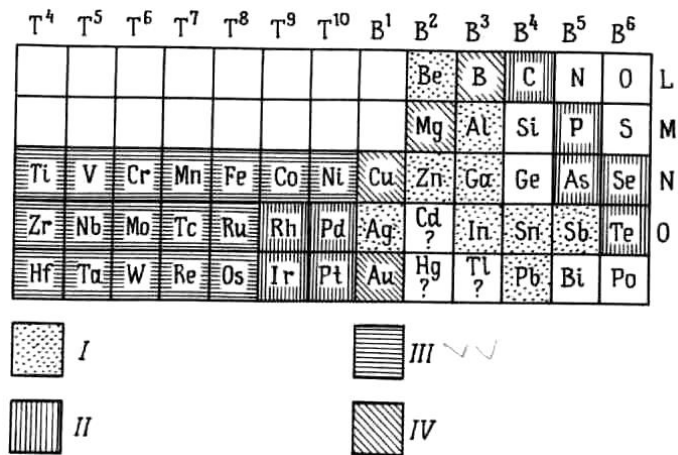


Рисунок 1.2 – Частина періодичної системи елементів, що містить металеві елементи, із зазначенням кінцевих фаз, стабільних у контакті з кремнієм [146]:

I-евтектична суміш елементів; II-евтектична суміш Si і бісиліцида чи трисиліцида; III-евтектична суміш Si і M_3Si_2 ; IV-евтектична суміш Si і сполук

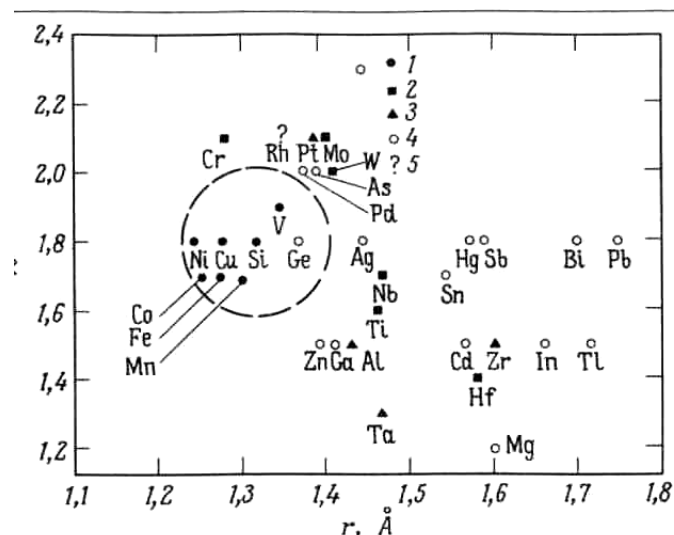


Рисунок 1.3 – Діаграма Даркена і Гуррі: залежність електронегативності металів χ від атомного радіусу r із зазначенням розчинності Si у різних металах [147]. Розчинність Si: 1 - більш ніж 10 % Si; 2- ~ 5 % Si; 3- ~ 1 % Si; 4 -незначна; 5-невідома

Відомо, що розчинність усіх без винятку металів у кремнії вкрай мала. Але навіть цих низьких меж розчинності важко досягти при невисоких температурах, якщо атоми речовини, що розчиняється, повинні займати вузли Si за рахунок вакансійної дифузії. Це обумовлено високою енергією утворення вакансій у Si. У той же час існують метали, що відомі як гарні дифузанти в Si (з енергією активації близько 1 eV) і які можуть розчинятися в Si навіть при низьких температурах [148].

У табл. 1.1 наведені наявні дані про коефіцієнти самодифузії і дифузії домішок у Si. Велика частина цих даних була отримана методом радіоактивних міток на зразках кремнію, що знаходяться в стані рівноваги з невеликою кількістю точкових дефектів.

З табл. 1.1 видно, що благородні і близькі до благородних метали можуть дифундувати в Si значно швидше, ніж сам Si. Швидка дифузія може відбуватися при температурах нижчих за 473 K, і вона, імовірно за все, є дифузією по міжвузлях. Дані щодо дифузії тугоплавких металів у Si відсутні. Через велике число валентних електронів і великі розміри атомів, тугоплавкі метали, очевидно, розчиняються і дифундують у Si шляхом його заміщення (можливо, лише за винятком Cr). Так як енергія активації дифузії за механізмом заміщення атомів Si порівняна з енергією активації самодифузії, тугоплавкі метали, очевидно, не повинні розчинятися в кремнії при температурах близько 500 K.

Для формування однорідного шару силіциду з відтворюваними електрофізичними властивостями та задовільною адгезією до кремнію, у роботі [128] було запропоновано використовувати для контактів метал, який утворює силіцид, а потім наносити інший метал (Ni, Ti), який би забезпечував низький опір.

Загальна вимога до будь-якого контакту полягає в тому, щоб взаємодія між матеріалами двох шарів контакту була однорідною и не дуже сильною. "Не дуже сильна" взаємодія означає відсутність міграції атомів на великі відстані, яка може призвести до взаємної дифузії або замикання *p-n* переходу. Вимога

однорідності означає неможливість інтенсивного взаємного проникнення компонент, в окремих областях границі розділу, яке спричиняє сильну корозію.

Таблиця 1.1 – Коефіцієнти самодифузії і дифузії в Si [147]

Елемент	$D, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Температура, К
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3} \exp(-0,43/kT)$	573-973
Ag	$2 \cdot 10^{-3} \exp(-1,6/kT)$	1373-1623
Au	$2,4 \cdot 10^{-4} \exp(-0,39/kT)$	973-1573
Al	$8 \exp(-3,47/kT)$	1358-1645
Si	$1,81 \cdot 10^4 \exp(-4,86/kT)$	1173-1573
As	$60 \exp(-4,2/kT)$	1123-1423
Cr	$< 10^{-3}$	1473
Mn	$> 2 \cdot 10^{-7}$	1473
Fe	$> 5 \cdot 10^{-6}$	373-1388
Ni	$1,57 \cdot 10^{-7}$	1073
Pt	Аналогічно Au і Si	

У табл. 1.2 наведені вільні енергії утворення силіцидів [149, 150]. Тут немає явної закономірності. Однак силіциди, збагачені металом, характеризуються низькою температурою утворення. Питання про те, чи можуть атоми здійснювати стрибки при низьких температурах, часто виявляється більш істотним для формування силіциду, ніж зміна енергії, що вимагається при цьому.

Представлені результати показують, що експериментальні дані про утворення силіциду узгоджуються з табличними значеннями вільних енергій. При цьому слід зауважити, що кореляція виявляється не досить сильною для того, щоб передбачити утворення силіциду в конкретних випадках, проте загальні закономірності процесів можна встановити.

При утворенні однієї фази силіциду є три межі розділу: метал-кремній, метал-силіцид і силіцид-кремній. Процес зародження силіциду можна було б краще собі уявити, якби були відомі енергії відповідних границь розділу, але в літературі немає таких даних. Швидкість зростання силіциду може також залежати від структури поверхні розділу. Оскільки кремнієва підкладка

монокристалічна, силіцид, що зростає епітаксіально на Si, може утворювати когерентну чи напівкогерентну границю розділу з Si в залежності від ступеня невідповідності.

Таблиця 1.2 – Вільна енергія утворення силіцидів [149, 150]

Силіцид	ΔH , ккал/моль	Силіцид	ΔH , ккал/моль	Силіцид	ΔH , ккал/моль
Mg ₂ Si	6,2	Ti ₅ Si ₃	17,3	V ₃ Si	6,5
		TiSi	15,5	V ₅ Si ₃	11,8
FeSi	8,8	TiSi ₂	10,7	VSi ₂	24,3
FeSi ₂	6,2				
		Zr ₂ Si	16,7	Nb ₅ Si ₃	10,9
Co ₂ Si	9,2	Zr ₅ Si ₃	18,3	NbSi ₂	10,7
CoSi	12	ZrSi	18,5-17,7		
CoSi ₂	8,2	ZrSi ₂	12,9-11,9	Ta ₅ Si ₃	9,5
				TaSi ₂	8,7-9,3
Ni ₂ Si	11,2-10,5				
NiSi	10,3			Cr ₃ Si	7,5
				Cr ₅ Si ₃	8
Pd ₂ Si	6,9			CrSi	7,5
PdSi	6,9			CrSi ₂	7,7
				Mo ₃ Si	5,6
Pt ₂ Si	6,9			Mo ₅ Si ₃	8,5
PtSi	7,9			MoSi ₂	8,7-10,5
RhSi	8,1			W ₅ Si ₃	5
				WSi ₂	7,3

1.2.3 Структурно-фазові перетворення в системах "метал-кремній"

Розглянемо особливості структурно-фазових перетворень у системах "метал-кремній" для декількох прикладів.

Діаграма рівноважного стану системи Ti – Si була досліджена в роботі [151] і представлена на рис 1.4. Встановлено існування п'яти силіцидних фаз: Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$, $TiSi_2$.

Структурно-фазові перетворення в системі "плівка титану – підкладка кремнію" досліджено в роботах [151-182]. З високою точністю визначені температурні інтервали існування силіцидних фаз [172-182], кінетика фазових перетворень [152, 182], вплив легування і орієнтації підкладки [154-162]. Неоднозначність експериментальних даних отриманих різними авторами свідчить про різні технологічні умови отримання плівок титану і стан кремнієвої підкладки.

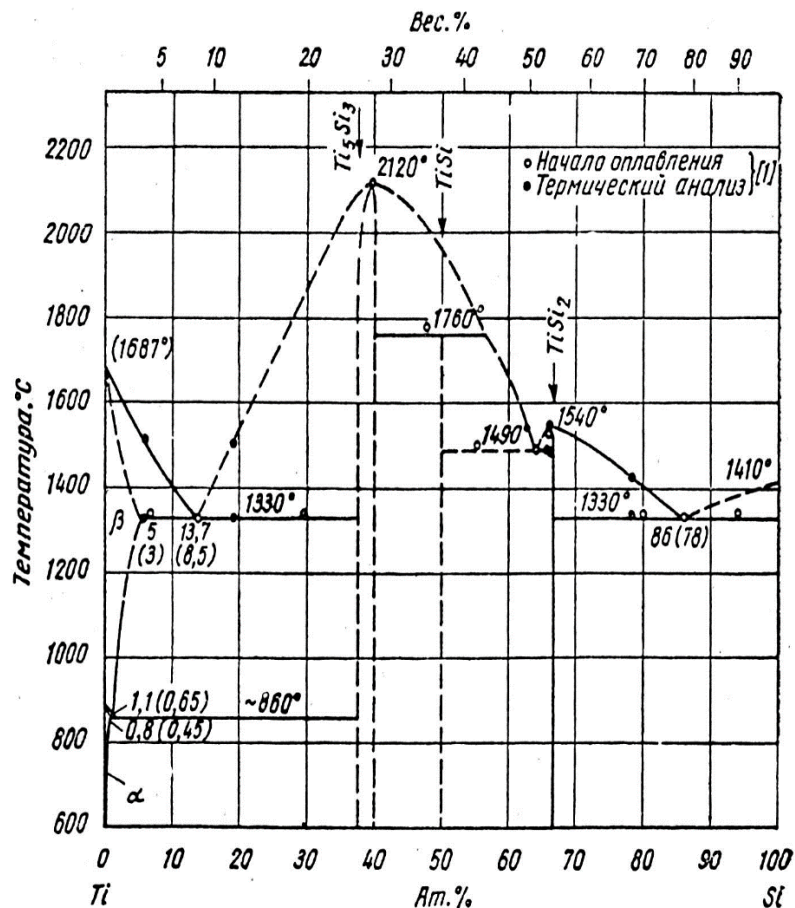


Рисунок 1.4 – Діаграма фазового стану системи "титан-кремній" [151]

В роботах [178, 183-188] експериментальними методами досліджені плівки титану завтовшки 200 нм. Плівки отримувались електронно-променевим методом на кремнієвих підкладках різного типу. Загальною закономірністю є

те, що плівки Ti (200 нм) / Si (111) у вихідному стані після напилення мають аксіальну текстуру, а відпал приводить до утворення проміжного шару силіциду Ti_5Si_3 , який також росте орієнтовано.

Також було показано що формування силіцидних фаз за різних температур відбувається по різному. Про це свідчать дані вимірювання електроопору під час нагріву зразків. Причин таких відмінностей може бути декілька. Наприклад, різний ступінь розвитку окислювальних процесів, про це згадується у роботах [153, 166]. В цих роботах було показано, що окислювальна здатність у силіцидів титана різна, силіциди з меншим вмістом кремнію піддаються окисленню в більшій мірі. Моносиліцид $TiSi$ окислюється при 870 K і ступінь окислення при переході до 1270 K мало змінюється. Силіцид Ti_5Si_3 починає окислюватися при 770 K і окислюється в більш значній мірі при зростанні температури. Дисиліцид $TiSi_2$ не окислюється на повітрі до 970 K [167].

В роботі [189] використано метод швидкого термічного відпалу для розробки одностадійного процесу формування дисиліциду титану. Використовуючи цей метод пропонується уповільнити небажані дифузійні процеси, зменшити формування структурних дефектів, механічних та термічних напружень.

В умовах стаціонарного нагріву в діапазоні 473 - 1473 K протягом 10 - 60 хвилин для формування дисиліциду титану необхідно проводити двостадійну термообробку. Перша стадія – низькотемпературний нагрів, під час якого формуються силіциди, збагачені металом. Друга стадія – високотемпературний відпал, при якому вже формується дисиліцид титану.

В результаті проведених досліджень в роботі [190] встановлено, що швидкий термічний відпал у вакуумі призводить до окислення титану, тому такі відпали доцільно проводити в інертній атмосфері азоту, або аргону. Перевагою цього методу є те, що формування дисиліциду титану відбувається при температурі на 100 K нижче, ніж при довготривалому термічному відпалі.

В роботах [190-192] встановлені закономірності структурно-фазових перетворень в плівкових системах "титан – монокристалічний кремній", показано що на ці перетворення мають вплив не тільки параметри термічної обробки (температура відпалу, час відпалу, швидкість нагріву), а й товщина шару Ti. В роботі [192] також показано що при товщині титану до 2 нм відбувається формування острівцевої структури фази $TiSi_2$ після високотемпературного відпалу в діапазоні температур 1073 К – 1273 К (час відпалу складав 10 хвилин). Ці результати також були підтверджені у роботах [193, 194]. Зі збільшенням часу витримки при певній температурі кількість острівців та їх щільність зменшуються, в той же час збільшується їх розмір та відстань між ними.

В якості висновку можна сказати, що в системі "титан – монокристалічний кремній" за певних умов відбувається формування силіцидів шляхом зародження та росту включень певної геометричної форми, близької до циліндричної, по досягненню максимального розміру починається процес коагуляції включень.

У більш складних плівкових системах Ni/Ti/Si при товщині шарів Ni та Ti більш ніж 30 нм після відпалу спочатку утворюється збагачена на нікель фаза Ni_3Ti , що може бути пояснено моделлю Преторіуса. При концентрації найнижчої евтектики (24 %Ni, 76 %Ti) фаза $NiTi_2$ має більшу від'ємну теплоту утворення. Однак, у відповідності до правила Преторіуса, першою повинна була б зароджуватись конгруентна фаза. Про те, ця збагачена на титан фаза відповідає перитектиці і тому не утворюється. Утворюється найближча, яка конгруентно плавиться, – $NiTi$. Але фаза $NiTi$ не є стабільною при низьких температурах. При температурах нижчих за 1070 К вона розпадається на $NiTi_2$ та Ni_3Ti . Термодинамічно більш вигідна інтерметалева сполука, яка також конгруентно плавиться – Ni_3Ti . Ця фаза Ni_3Ti є першою сполукою зароджується, незалежно від рухливості атомів Ni та Ti. Оскільки при низьких температурах Ni є набагато більш рухливішим, ніж Ti, можна зробити

висновок, що поверхня розділу збагачується на нікель і Ni_3Ti буде переважаючою фазою, яка утвориться.

Виявлено, що при десятиденному відпалі при 923 K та 1073 K фаза NiTi розпадається на NiTi_2 та Ni_3Ti у вигляді включень різної геометричної форми.

В роботі [194] досліджено твердотільні реакції силіцидоутворення у системах $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Ni}(200 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ та $\text{Ni}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ після термічної обробки у вакуумі в інтервалі температур 770 - 1270 K.

В досліджуваних системах силіцид нікелю NiSi термічно стійкий до 1170 K, що на 150 K вище за температуру термічної стійкості NiSi у системі Ni-Si . В системі $\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Ni}(200 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ атоми титану, розташовуючись по границях зерен силіциду NiSi чи зв'язуючи нікель в інтерметалід Ni_3Ti у вигляді сферичних включень, перешкоджають зародженню та росту сферичних включень фази NiSi_2 . В системі $\text{Ni}(200 \text{ нм})/\text{Ti}(200 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ термічна стійкість NiSi обумовлена утворенням включень потрібної сполуки $\text{Ti}_4\text{Ni}_4\text{Si}_7$ в результаті інтенсивної дифузії атомів кремнію в інтерметалідну фазу Ni_3Ti .

1.3 Висновки до розділу 1

Відокремлення одношарового графену механічним відшаровуванням дозволило дослідити його особливі фізичні властивості як вільно розташованого матеріалу. Крім того, такі властивості, як висока рухливість носіїв заряду, хороша оптична прозорість та механічна в'язкість, роблять його перспективним матеріалом для мікроелектронних пристроїв, прозорих електродів в оптоелектроніці та інших потенційних застосувань. Для використання повного потенціалу графену необхідно розвивати металознавчі уявлення. Зараз вже існує базове розуміння того, як синтезувати великомасштабні пластини графену, яких недосконалостей очікувати від графену та які властивості цих недосконалостей.

Розвиваються також методи обробки графену для зміни його властивостей. Графен є остаточно "поверхневим матеріалом", і тому методи дослідження поверхні продовжують відігравати вирішальну роль.

На сьогоднішній день більшість досліджень проводяться для графену, розташованому на підкладинці, на якій він синтезований, але перенесення графену на поверхню іншого матеріалу поступово стає вже загальноприйнятою практикою для виготовлення пристроїв мікроприладування. Тому особливої актуальності набувають задачі теоретичного дослідження структури та властивостей графену на підкладках, на яких не можливий процес його зростання, але можливе його практичне використання.

Системи "плівки металу – монокристалічний кремній" досить добре вивчені експериментально для випадків коли товщина системи складає 200 нм – 300 нм і показано формування включень силіцидів та інтерметалідів різної геометричної форми, але системи з надтонкими металевими шарами (< 50 нм) досліджені недостатньо. Однак ці нанорозмірні системи є перспективними матеріалами мікроприладобудування, тому все більш актуальними стають задачі дослідження таких систем не тільки експериментальними, а й теоретичними методами, зокрема методами комп'ютерного імітаційного моделювання.

РОЗДІЛ 2 Матеріали та методика дослідження

2.1 Молекулярна динаміка

Сутність методу молекулярної динаміки (МД) полягає у моделюванні руху в часі та просторі ансамблю атомів під дією таких фізичних факторів, як температура та тиск. За допомогою цього методу можна досліджувати динаміку процесів тривалістю до 10 нс в системах з кількістю атомів до 100000. Метод дозволяє на кожному часовому кроці фіксувати положення атомів, напруження, енергію. Таким чином метод МД є майже ідеальним інструментом для дослідження структурно-фазових перетворень в нанорозмірних системах.

У даній роботі для моделювання методом МД використовувалось програмне забезпечення LAMMPS [195]. Вхідними даними для моделювання є розрахункова комірка з певною атомною структурою та потенціал атомної парної взаємодії, який визначає силу взаємодії атомів в залежності від відстані між ними.

В даній роботі використовувалися потенціали [196, 197].

2.1.1 Загальні співвідношення

Оскільки методом МД фактично фіксується тільки координати $\vec{r}_N(t)$ і швидкість $\vec{v}_N(t)$ для кожного з N атомів на кожному часовому кроці t , то всі інші параметри є функціями від них і обраховуються за певними формулами. Для отримання кінцевих значень відповідних динамічних величин необхідно провести усереднення по часу. Припустимо, що миттєве значення деякого параметру A в певний момент часу t дорівнює:

$$A(t) = f(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t)), \quad (2.1)$$

тоді його середнє значення дорівнює:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{k=1}^{N_T} A(k), \quad (2.2)$$

де k – індекс, який пробігає кроки за часом від 1 до останнього N_T .

Є два рівнозначні шляхи практичної реалізації такого усереднення.

1. Величина $A(t)$ розраховується на кожному кроці за часом в процесі моделювання методом МД і обраховується сума $\sum_t A(t)$ також після кожного кроку. Середнє значення знаходиться діленням суми на число кроків в будь-який час моделювання. Цей спосіб слід використовувати, коли розрахунок величини або простий або дуже важливий і підлягає контролю в процесі моделювання. Температура, енергія та тиск системи повинні розраховуватися саме таким чином.

2. У процесі моделювання методом МД координати та швидкості періодично записуються в файл. Обробка даних відбувається за допомогою окремої програми, розраховуючи необхідні середні значення параметрів. Цей спосіб вимагає великого простору на диску, так як необхідно зберігати координати та проекції швидкостей всіх часток для кожного часового кроку. Цей метод необхідно використовувати у випадках, якщо розраховуються складні параметри та/або ці параметри пов'язані з використанням даних в різні моменти часу.

2.1.2 Потенціальна, кінетична і повна енергія

Потенціальна енергія системи (U) визначається усередненням за всіма атомами системи її миттєвого значення. Для випадку парних потенціалів взаємодії:

$$U = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)|) \right\rangle. \quad (2.3)$$

Потенціальна енергія при моделюванні методами МД потрібна для розрахунку повної енергії, яка необхідна для перевірки закону збереження енергії. Ця перевірка є дуже важливою для будь-якого методу МД.

Кінетична енергія розраховується за відомою формулою інтегруванням по всім часткам системи з наступним усередненням за часом:

$$K = \langle K(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2(t) \right\rangle. \quad (2.4)$$

Повна енергія $E = K + U$ замкненої системи для класичної механіки є величина постійна. Ця величина при моделюванні методами МД відіграє важливу роль для контролю надійності моделювання. Якщо повна енергія системи після періоду релаксації системи збільшується – це ознака того, що моделювання не надійне (таке може відбуватись наприклад, якщо крок за часомобраний не правильно), якщо зменшується – то це ознака того, що система ще не досягла свого рівноважного значення з мінімумом енергії.

Практично, повна енергія має деякі флуктуації від середнього значення, які пов'язані з похибками під час інтегрування рівнянь руху, ці флуктуації можна зменшити (якщо наприклад необхідний прецизійний розрахунок енергії) скороченням кроку за часом.

2.1.3 Розрахунок температури та тиску

Температура T пов'язана з кінетичної енергією K відомою формулою. Згідно цієї формули система з N частинок має $3N$ ступенів свободи і її кінетична енергія дорівнює

$$K = \frac{3}{2} N k_B T, \quad \text{а отже} \quad T = \frac{2}{3} \frac{K}{N k_B}. \quad (2.5)$$

Для практичних цілей визначається "миттєва температура" $T(t)$, яка пропорційна миттєвій кінетичній енергії $K(t)$.

Тиск в певному об'ємі V в МД розраховується за наступною формулою, яка отримана за допомогою теореми Віріала:

$$PV = N k_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \frac{d\phi}{dr} \Big|_{r_{ij}} \right\rangle. \quad (2.6)$$

У цьому виразі всі величини, крім тиску P , визначаються в процесі моделювання, тому з нього легко можна розрахувати тиск.

2.1.4 Перевірка потенціалу парної взаємодії

Як уже згадувалось вище, метод молекулярної динаміки використовує потенціали, які визначають силу взаємодії в залежності від відстані та кутів між атомами. З метою визначення придатності потенціалу для моделювання проводиться процедура його перевірки. Для цього обраховується параметри ґраток, коефіцієнти теплового розширення, енергії зв'язку, та інші табличні характеристики, які порівнюються з даними з літературних джерел.

Таблиця 2.1 – Порівняння розрахованих характеристик для модельних систем "графен-метал"

	Значення отримані в роботі			Літературні дані		
	Параметри ґратки, нм	Коефіцієнт теплового розширення, 10^{-6} K^{-1}	Когезивна енергія, еВ/атом	Параметри ґратки, нм	Коефіцієнт теплового розширення, 10^{-6} K^{-1}	Когезивна енергія, еВ/атом
Fe	2,864	7,1	4,26	2,867 [198]	11,8 [199,200]	4,28 [201,202]
Ti	2,953 4,705	8,5	4,85	2,951 [198] 4,697 [198]	8,3 [198]	4,80 [198]
Pt	3,925	9,34	5,69	3,924 [203]	8,8 [204]	5,84 [205]
C	1,452	9,5	7,68	1,42 [206]		7,37 [201]

В даній роботі використовувались потенціали отримані в роботах [196, 197]. Аналіз отриманих за допомогою цих потенціалів характеристик дозволяє зробити висновок, що потенціали в цілому добре описують наші системи і їх використання доцільне.

2.1.5 Визначення параметрів моделювання

Крок за часом. Важливою характеристикою для МД моделювання є крок за часом – це часовий проміжок через який фіксуються положення і швидкості атомів в системі. На основі значень повної енергії визначають оптимальний крок за часом. Якщо цей крок буде занадто великий, надійність моделювання під загрозою, якщо занадто малий – витрачається забагато комп'ютерного часу, ніж потрібно для досягнення того самого результату. Тому критерієм оптимальності часового кроку є найбільше його значення за якого повна енергія системи не збільшується.

Тому необхідно обрати оптимальний крок за часом. Критерієм такого вибору є повна енергія системи, яка при правильному моделюванні повинна залишатись постійною. Методика визначення оптимального значення кроку за часом наступна: моделюється канонічний ансамбль (об'єм та температура сталі) з поступовим збільшенням значення кроку за часом. При цьому вимірюється повна енергія системи. Максимальний крок за часом при якому повна енергія системи залишається сталою і є оптимальним (рис. 2.1).

Параметри ґратки

Не менш важливим параметром МД є рівноважні параметри ґратки. Їх необхідно визначати для всіх фаз і кожної температури моделювання.

Рівноважні параметри ґратки визначаються за стандартною методикою, суть якої полягає в знаходженні таких їх значень, за яких напруження в системі близькі до нуля. Практично це відбувається наступним чином: змінюються параметри ґратки і проводиться моделювання системи з фіксацією напружень (період релаксації не враховується). Після чого будується графік залежності напружень від значення параметрів ґратки і рівноважними обираються такі параметри за яких напруження в системі дорівнюють нулю (рис. 2.2).

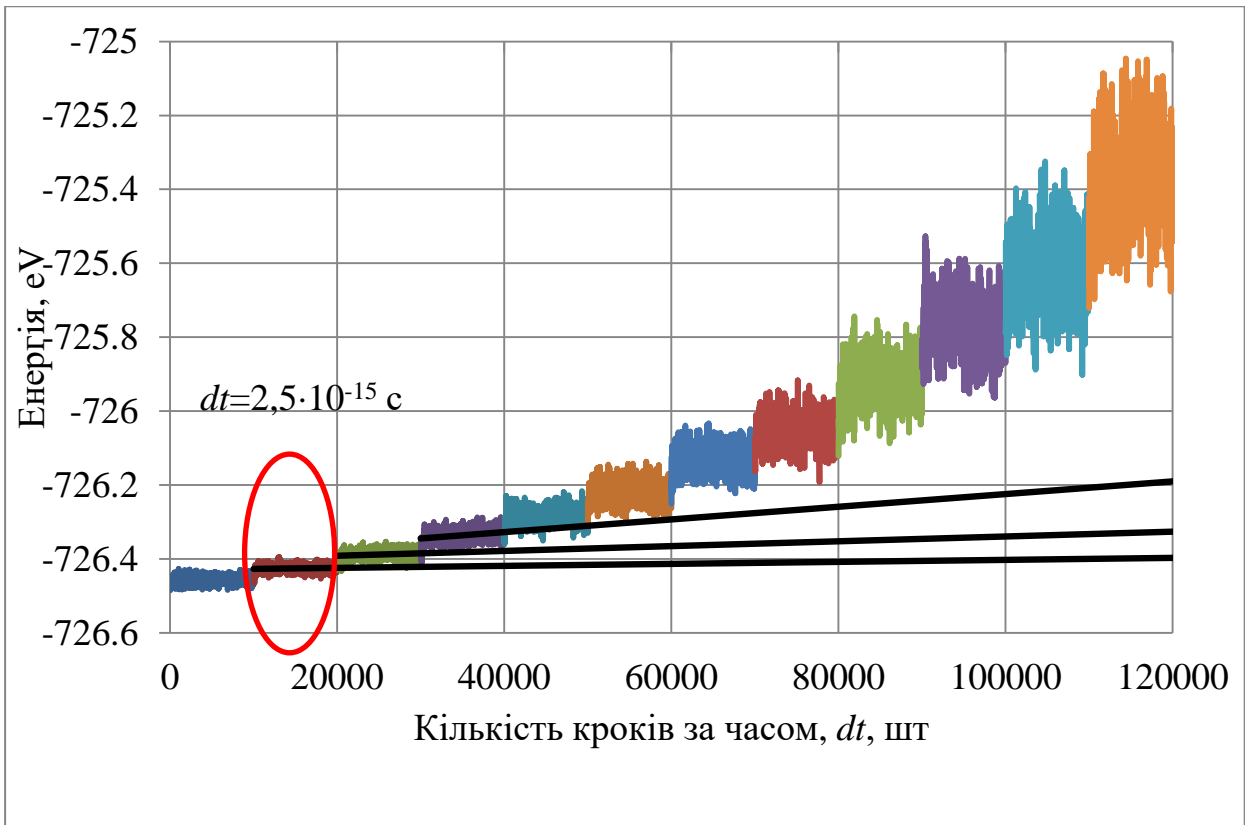


Рисунок 2.1 – Залежність енергії системи при моделюванні за різних кроків по часу

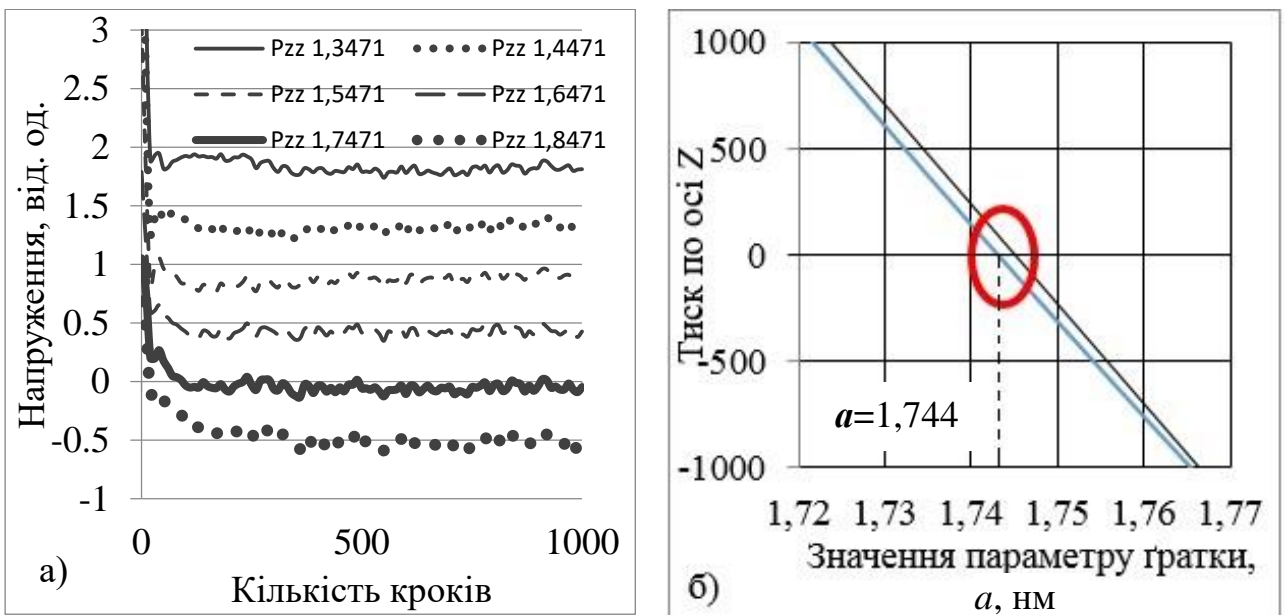


Рисунок 2.2 – Приклад дослідження напружень в системі за різних параметрів ґратки (а), знаходження рівноважного параметру ґратки(б)

Створення моделей матеріалу з вільною поверхнею

Для МД моделювання плоскошарових систем з вільною поверхнею застосовується наступний прийом. В двох напрямках (паралельних поверхні, осі X та Y) обираються періодичні граничні умови, а в третьому напрямку (перпендикулярно поверхні, вісь Z) – фіксовані граничні умови з вільним простором з одного боку. З іншого боку, для уникнення появи другої вільної поверхні – "заморожують" декілька шарів з рівноважними об'ємними параметрами ґратки. Кількість "заморожених" шарів повинна бути по товщині більшою ніж радіус енергії обрізання (cutoff energy). Кількість "вільних" шарів повинна бути більше ніж глибина впливу вільної поверхні (визначається експериментально, для кожного випадку окремо).

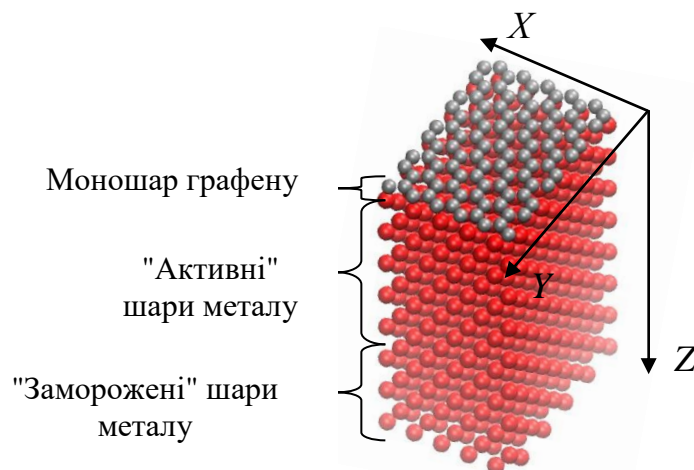


Рисунок 2.3 – Модельна комірка систем "графен-метал"

2.2 Методика визначення коефіцієнтів самодифузії

Припускається, що самодифузія атомів Fe та Pt у фазі $L1_0$ -FePt контролюється випадковим рухом вакансій, що дозволяє проводити оцінку відповідних коефіцієнтів самодифузії з використанням атомістичного формалізму, розробленого Ейнштейном та Смолучовськи [207, 208]. Оскільки кристалічна структура впорядкованої фази $L1_0$ -FePt представляє собою

моноатомні площини Fe і Pt, які регулярно чергуються в напрямку [001] і призводять до тетрагонального спотворення ґратки в цьому напрямку, дифузійний процес слід окремо розглядати вздовж і перпендикулярно напрямку [001]. Тому незалежно проаналізовано два коефіцієнти дифузії: D^{\parallel} для випадку дифузії у напрямку [001] та D^{\perp} , розрахований як середнє значення коефіцієнтів дифузії вздовж напрямків [100] та [010]. Необхідність окремого розгляду двох коефіцієнтів дифузії також слідує з різних дифузійних механізмів у зазначених напрямках: паралельно моноатомним площинам (D^{\perp}) дифузійний обмін відбувається переважно між атомами одного елементу, а перпендикулярно цим площинам (D^{\parallel}) – між атомами різних елементів. Відповідні коефіцієнти дифузії атомів X ($X = \text{Fe}; \text{Pt}$) оцінюється за співвідношенням Ейнштейна-Смолуховськи:

$$D_X^{\perp(\parallel)} = \frac{MSD_X^{\perp(\parallel)}(t)}{2t} \quad (2.12)$$

де $MSD_X^{\perp(\parallel)}(t)$ ($X = \text{Fe}; \text{Pt}$) – середньоквадратичне переміщення атомів X , досягнуте за час моделювання t у відповідному напрямку ґратки.

Середньоквадратичне переміщення усереднено за загальною кількістю атомів сорту X у комірці моделювання. Також слід зазначити, що $MSD_X^{\perp(\parallel)}(t)$ визначалось як середнє значення MSD , отримане для напрямків [100] та [010].

2.2.1 Параметри моделювання самодифузії

Коректність використання МД для моделювання самодифузії у фазі $L1_0$ -FePt підтверджено фактом того, що даний метод дійсно відтворює міграцію атомів, яка контролюється вакансіями, що виявлено шляхом проведення окремого обчислювального експерименту, в якому середньоквадратичне переміщення атомів Fe у напрямку [100] ($MSD_{Fe}^{(a)}$) фіксувалось за температури 1327 °C у двох зразках $L1_0$ -FePt, побудованих з 12x12x12 ГЦТ комірок (тобто комірок, що містять 6912 вузлів). У той час як один зі зразків містив виключно однакову кількість атомів Fe та Pt без дефектів, у другому зразку 9 обраних довільним чином вузлів не містили атомів, тобто були зайняті вакансіями. Для

обох зразків застосовано тривимірні періодичні граничні умови. На рис. 2.4 представлено відповідні криві $MSD_{Fe}^{(a)}(t)$, які переконливо свідчать, що дифузія атомів Fe спостерігається виключно у зразку, що містить вакансії.

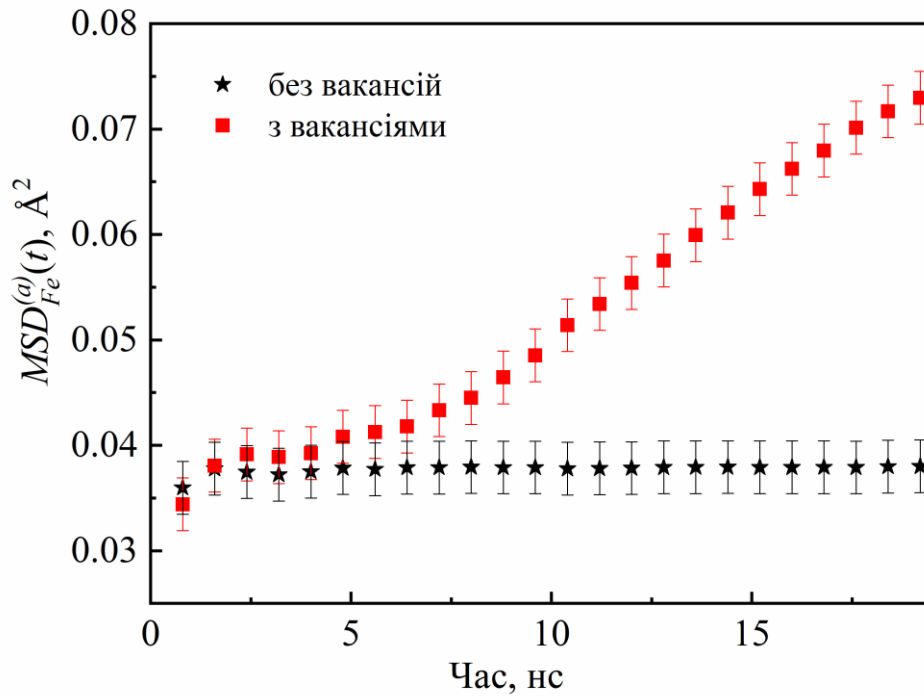


Рисунок 2.4 – Часова залежність середньоквадратичного переміщення атомів Fe у напрямку [100] ($MSD_{Fe}^{(a)}$) фази $L1_0$ -FePt за температури 1327 °C для випадків наявності і відсутності вакансій

Необхідно відзначити, що представлені на рис. 2.4 криві $MSD(t)$ отримані шляхом згладжування вихідних результатів МД, які містять осциляції, викликані тепловими коливаннями атомів. Діапазони похибок залежностей $MSD(t)$ визначаються амплітудами цих осциляцій.

Хоча стале збільшення $MSD_{Fe}^{(a)}(t)$, зареєстроване за наявності вакансій, і свідчить про здійснення атомами стрибків на місця вакансій, проте низькі абсолютні значення цього параметра свідчать про те, що упродовж часу моделювання лише невелика частка атомів Fe здійснили переміщення. На рис. 2.5 представлена часова залежність частки атомів Fe, які переміщено більш ніж на одну відстань до найближчого сусіда (nn). Важливо також зазначити, що

внаслідок ефектів кореляції не всі переміщення атомів приводять до збільшення MSD : деяка частина переміщених атомів на наступному кроці повертається у свої початкові положення, не викликаючи збільшення MSD .

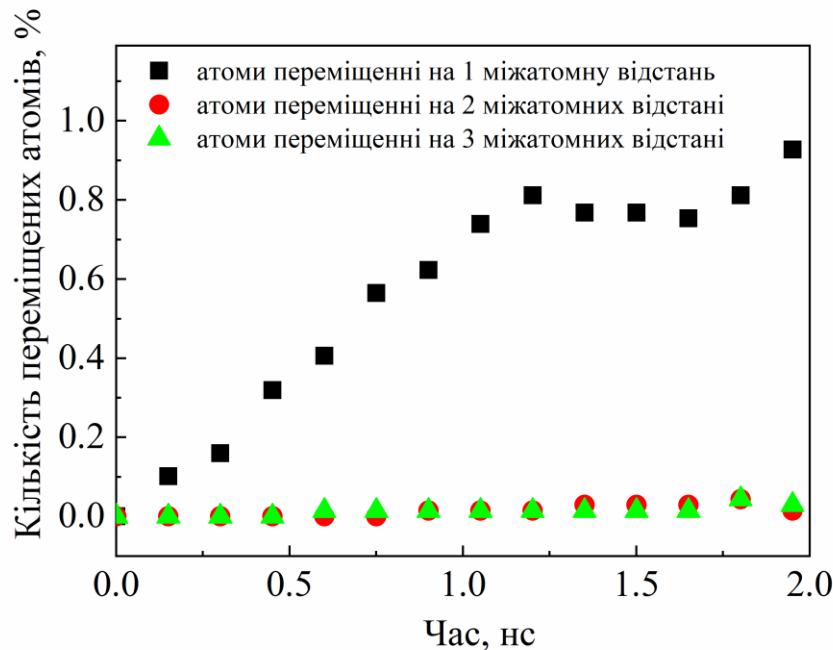


Рисунок 2.5 – Часова залежність частки атомів Fe переміщено більш ніж на одну відстань до найближчого сусіда за температури 1327 °С

Слід зазначити, що рівноважна атомна конфігурація матеріалу з дальнім ступенем впорядкування, в тому числі залежний від температури ступінь дальнього впорядкування атомів і вакансій, досягається шляхом атомної міграції, контрольованої вакансіями. Після досягнення заданої температури на початковому етапі система прагне досягти рівноважного стану, тобто міграція атомів на цьому етапі не характеризує самодифузію. Цей ефект приводить до характерної форми залежності $MSD_X^{\perp(l)}(t)$, які стають лінійними починаючи лише з певного моменту, який свідчить про встановлення рівноважного стану системи. Таким чином, коефіцієнти самодифузії необхідно розраховувати шляхом аналізу лише лінійних ділянок залежності $MSD_X^{\perp(l)}(t)$.

Атомістична теорія [209] свідчить, що криві $MSD_X(t)$, а отже і коефіцієнти контрольованої вакансіями самодифузії D_X , залежать від так

званого фактору доступності вакансій. У разі низької концентрації вакансій ця залежність може бути апроксимована пропорційністю між рівнем MSD і концентрацією вакансій $C_V = \frac{N_V}{N}$, де N_V та N – кількість вакансій та кількість вузлів ґратки матеріалу, відповідно.

Останнє припущення застосовано для вирішення проблеми низької рівноважної концентрації вакансій $C_V^{(eq)}$ у фазі LI_0 -FePt. Ця концентрація є значною нижчою, ніж 10^{-4} – значення C_V , що відповідає одній вакансії, введений у використану комірку моделювання. Процедура складалась з двох етапів:

– визначення коефіцієнта дифузії $D_{X_sim}^{\perp(II)}$ шляхом моделювання методом МД за концентрації вакансій C_{V_sim} , достатньо високої для досягнення істотного рівня $MSD_X^{\perp(II)}(t)$;

– визначення істинних коефіцієнтів дифузії шляхом нормування $D_{X_sim}^{\perp(II)}$ до рівноважної концентрації вакансій $C_V^{(eq)}$:

$$D_X^{\perp(II)} = D_{X_sim}^{\perp(II)} \frac{C_V^{(eq)}}{C_{V_sim}}. \quad (2.13)$$

На рис. 2.6 представлені значення D_{Fe}^{\perp} і D_{Fe}^{\parallel} , отримані в результаті моделювання методом МД за температури 1600 К із використанням комірок, що містять 1, 3, 9, 18 і 27 вакансій (тобто з $10^{-4} < C_{V_sim} < 4 \times 10^{-3}$).

Постійні значення D_{Fe}^{\perp} та D_{Fe}^{\parallel} , що вказують на збереження їхньої пропорційності до C_V , спостерігались для комірок моделювання, що містять не більше 9 вакансій. Тому всі моделювання методом МД виконувались з використанням комірок, що були побудовані із $12 \times 12 \times 12$ LI_0 впорядкованих елементарних ГЦТ комірок, які містили 9 вакансій.

З огляду на загальну кількість вузлів кристалічної ґратки ($N = 6912$) введення 9 вакансій порушує стехіометрію фази LI_0 -FePt не більш як на 0,13%.

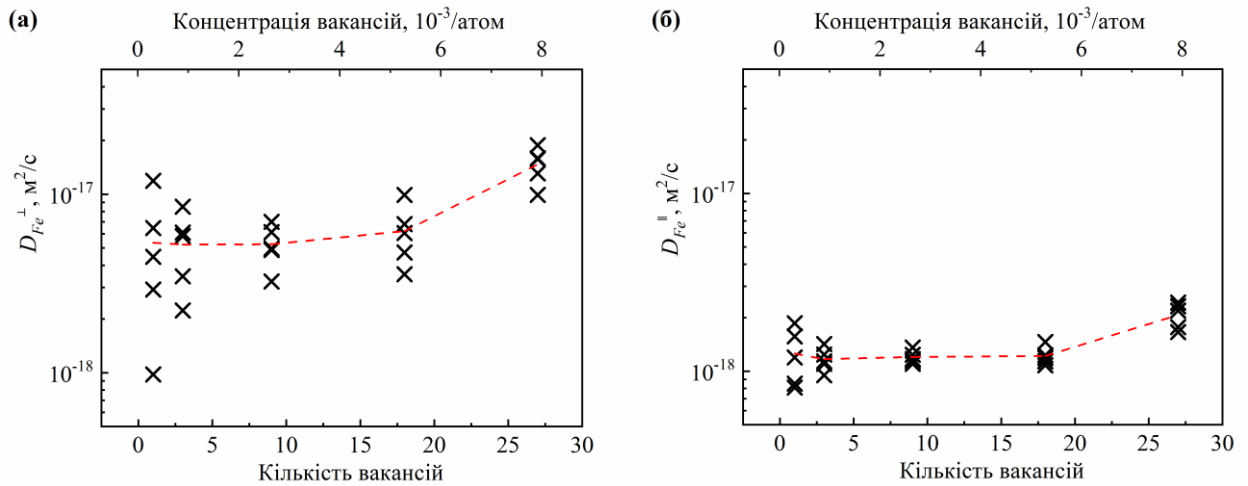


Рисунок 2.6. – Залежність D_{Fe}^{\perp} (а) і $D_{\text{Fe}}^{\parallel}$ (б) від кількості вакансій, введених в комірку моделювання, за температури 1600 К

2.2.2 Визначення впливу вакансій на параметри самодифузії

В загальному випадку наявність дальнього впорядкування обумовлює специфічний розподіл вакансій у підрешітках. У випадку подвійного сплаву $L1_0\text{-FePt}$ слід вважати, що $C_{V_{\text{Fe}}}^{(eq)} \neq C_{V_{\text{Pt}}}^{(eq)}$, де $C_{V_X}^{(eq)} = \frac{N_{V_X}^{(eq)}}{N}$ ($X = \text{Fe}, \text{Pt}$) – рівноважна концентрація вакансій, що знаходяться у підрешітці X , а $N_{V_X}^{(eq)}$ – рівноважна кількість вакансій, що знаходяться в підрешітці X . Очевидно, що $N_{V_X}^{(eq)} + N_{V_Y}^{(eq)} = N_V^{(eq)}$.

На початковому етапі було припущено, що справедливим є наступне співвідношення:

$$MSD_X^{\perp(\parallel)} = MSD_{X_{V_X}}^{\perp(\parallel)} + MSD_{X_{V_Y}}^{\perp(\parallel)}, \quad (2.14)$$

де $MSD_{X_{V_X(Y)}}^{\perp(\parallel)}$ ($X, Y = \text{Fe}, \text{Pt}$) – середньоквадратичне зміщення атомів X в окремому кристалографічному напрямку, що спостерігається у випадку, коли усі вакансії в початковому стані, тобто до початку процесу моделювання, знаходяться в площині підрешіток $X(Y)$.

Відповідно до міркувань, викладених у розділі 1.3:

$$MSD_{X-V_{X(Y)}}^{\perp(\parallel)} = N_{V_{X(Y)}} MSD_{X-1V_{X(Y)}}^{\perp(\parallel)}, \quad (2.15)$$

де $MSD_{X-1V_{X(Y)}}^{\perp(\parallel)}$ – середньоквадратичне зміщення атомів X у певному напрямку, що спостерігається у випадку, коли комірка моделювання містить лише одну вакансію, яка в початковому стані знаходиться в площині підрешітки $X(Y)$.

Поєднуючи рівняння (2.14) та (2.15), отримуємо:

$$MSD_X^{\perp(\parallel)} = N_{V_X} MSD_{X-1V_X}^{\perp(\parallel)} + N_{V_Y} MSD_{X-1V_Y}^{\perp(\parallel)}. \quad (2.16)$$

Справедливість рівняння (2.16) перевірено шляхом проведення окремого моделювання методом МД дифузійних процесів вздовж двох розглянутих кристалографічних напрямків фази $L1_0$ -FePt (рис. 2.7). Проаналізовано $MSD_X^{\parallel}(t)$ та $MSD_X^{\perp}(t)$ за температури 1327 °C для трьох різних випадків:

- 1) комірка моделювання містить 4 вакансії, які в початковий момент розташовані в площині підрешітки Fe;
- 2) комірка моделювання містить 4 вакансії, які в початковий момент розташовані в площині підрешітки;
- 3) комірка моделювання містить 4 вакансії, які в початковий момент розташовані в площині підрешітки Fe, і 4 вакансії, які в початковий момент розташовані в площині підрешітки Pt.

Як можна бачити з рис. 2.7, MSD , отриманий для випадку (2.14), добре апроксимується сумою MSD , отриманих для випадків (2.12) та (2.13).

Розрахунок коректних коефіцієнтів дифузії вимагає проведення моделювання із кількістю вакансій $N_{V_{Fe}}^{(eq)}$ та $N_{V_{Pt}}^{(eq)}$ в підрешітках Fe та Pt, що відповідають їх рівноважним концентраціям $C_{V_{Fe}}$ та $C_{V_{Pt}}$. Задача розрахунку коефіцієнтів дифузії зводиться до двох підзадач: (1) оцінка рівноважних концентрацій вакансій $C_{V_{Fe}}^{(eq)}$ і $C_{V_{Pt}}^{(eq)}$ та (2) оцінка середньоквадратичних відхилень $MSD_{Fe-1V_{Fe}}^{\perp(\parallel)}$, $MSD_{Fe-1V_{Pt}}^{\perp(\parallel)}$, $MSD_{Pt-1V_{Fe}}^{\perp(\parallel)}$, $MSD_{Pt-1V_{Pt}}^{\perp(\parallel)}$.

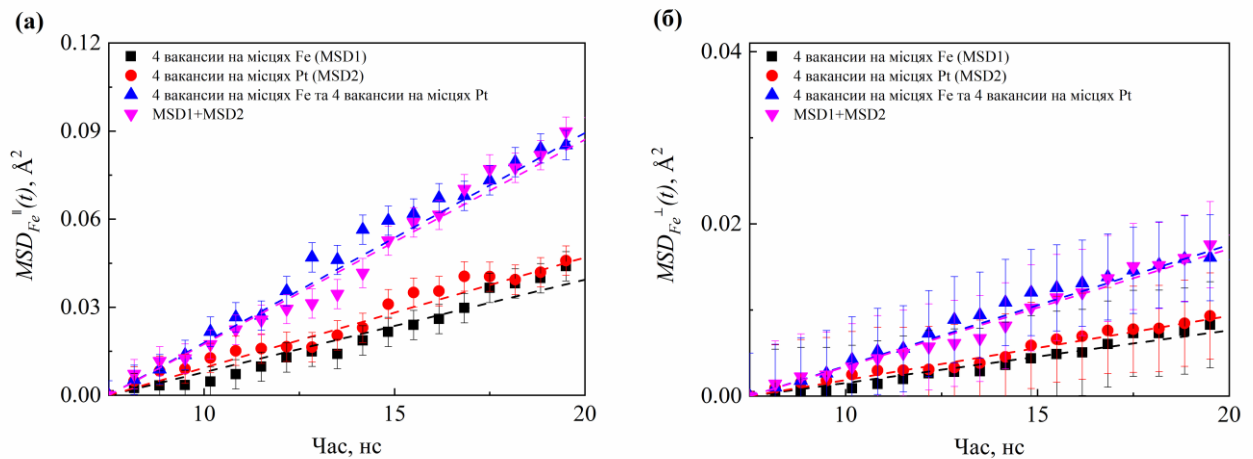


Рисунок 2.7 – Часова залежність середньоквадратичного переміщення атомів Fe у напрямках, перпендикулярному (\perp) (а) та паралельному (\parallel) (б) до напрямку $[001]$ фази $L1_0$ -FePt, за температури 1600 К для випадків різних кількості і початкових позицій вакансій, введених в комірку моделювання

2.3 Рентгеноструктурний фазовий аналіз

Основою методу рентгеноструктурного фазового аналізу є взаємодія рентгенівського випромінювання з кристалічною ґраткою речовини, що призводить до дифракції рентгенівських променів.

Дифракція рентгенівських променів – розсіювання рентгенівських променів кристалами, при якому від початкового пучка променів виникають вторинні відхилені пучки з однаковою довжиною хвилі, що з'являються в результаті взаємодії первинного рентгенівського-променя з електронами речовини. Дифракційна картинка залежить від довжини хвилі рентгенівських променів, які використовуються, а також від структури об'єкта. Цей метод найбільш успішно застосовується для встановлення атомної будови кристалічних тіл. Це пов'язано з тим, що кристали мають чітку та строгу періодичність своєї структури і являють собою дифракційну ґратку для рентгенівських променів.

Умовою дифракції рентгенівського випромінювання на кристалічній ґратці твердого тіла є формула Вульфа-Брегга, яка визначає напрям

дифракційних максимумів розсіяного випромінювання на кристалі досліджуваного матеріалу:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.17)$$

де d – міжплощинна відстань;

θ – кут ковзання (бреггівський кут);

n – порядок відбиття;

λ – довжина хвилі.

Проникнення рентгенівських променів в тверде тіло відбувається на глибину декількох десятків мікрон. Для фіксації дифракційної картини фотометодом від тонких плівок необхідний великий час витримки. Особливістю дослідження тонких плівок є те, що рентгенографічно можна не помітити фазу, вміст якої у відсотковому співвідношенні у плівці може бути високим, але у зв'язку з малою товщиною плівки малий за абсолютним значенням.

Оскільки глибина проникнення рентгенівських променів більша товщини досліджуваного об'єкта, то на рентгенограмі можуть фіксуватись рефлекси від підкладки (у випадку якщо вона не знаходиться у аморфному стані як, наприклад, окис кремнію). Наявність цих ліній затрудняє ідентифікацію і може бути причиною неоднозначності висновків щодо фазового складу плівок. Тому необхідно, знаючи тип підкладки, розрахувати теоретично положення рефлексів від останньої.

Чутливість якісного фазового аналізу може бути підвищена поліпшенням техніки рентгенівської зйомки (при фотографічній реєстрації) і відповідною підготовкою аналізованого зразка. Застосування монохроматорів зменшує загальний фон на рентгенограмах, завдяки чому вдається реєструвати дуже слабкі лінії. Однак використання монохроматорів приводить до значного зростання часу експозиції. Для зменшення ймовірності накладення ліній різних фаз бажано застосовувати камери великого діаметра.

Дослідження фазового складу проводилось рентгенографічними методами з фотографічною реєстрацією рентгенівських променів. Для цього

використовувались УРС-2.0 у випроміненні кобальтового аноду та УРС-55 у випроміненні хромового аноду в камерах Дебая-Шерера з прискорюючою напругою 24 кВ та анодним струмом 25 мА, тривалість експозиції складала 3 – 5 годин.

2.4 Чотиризондовий метод вимірювання питомого електроопору

Для вимірювання поверхневого опору тонких плівок використовується чотиризондовий метод для вимірювання опору. Метод заснований на явищі поширення струму в місці контакту металевого наконечника з металеву плівкою. Перевага цього методу полягає у відсутності створення омичних контактів із зразком. Також можна виміряти питомий опір монокристалічних зразків різної кристалографічної орієнтації [210].

Умови використання чотиризондового методу:

- 1) зонди розташовані на рівній поверхні однорідної зразка напівнескінченного об'єму;
- 2) відсутня інжекція електронів в об'єм зразка;
- 3) зонд не повинен хімічно реагувати з металевим матеріалом плівки.

Як правило, зонди мають контакти з поверхнею зразка в точках, розташованих вздовж прямої лінії або по кутах квадрата.

Схематично чотиризондний метод зображено на рис. 2.8.

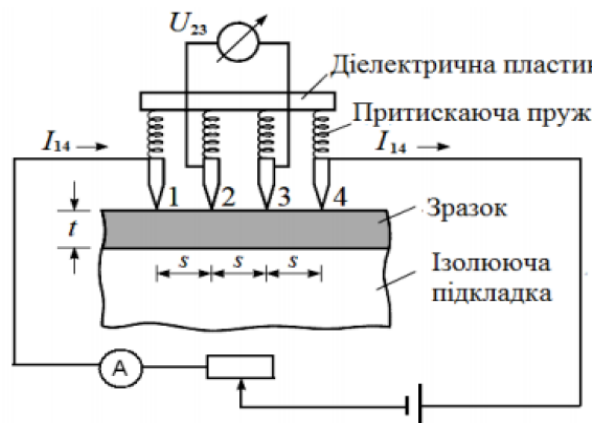


Рисунок 2.8 – Принципова схема реалізації чотиризондового методу вимірювання питомого опору [211]

2.5 Мас-спектрометрія вторинних іонів

У методі вторинної іонної мас-спектрометрії поверхню зразка опромінують первинними іонами певної енергії. Енергія первинних іонів передається атомам зразка через зіткнення, в результаті чого виникає так званий каскад зіткнень. Частина енергії передається назад на поверхню, дозволяючи приповерхневим атомам і молекулам долати енергію зв'язку з поверхнею. Взаємодія групи зіткнень з поверхневими молекулами досить м'яка, що реалізується з метою дозволити навіть великим атомам і молекулам відірватися без або з невеликими пошкодженнями.

Більшість випущених частинок електронейтральні, але невелика частина є позитивно або негативно заряджена. Подальший аналіз випущених іонів надає детальну інформацію про елементний і молекулярний склад поверхні.

Методика мас-спектрометрія вторинних іонів є дуже чутливою до поверхні, оскільки вторинні іони вибиваються з верхніх шарів. Розмір групи зіткнень досить малий, і вторинні іони випускаються з області в діаметрі декількох нанометрів. Отже, при чіткому фокусуванні пучка первинних іонів цей метод може бути використаний для мікроаналізу з високою чутливістю.

Вторинна іонна мас-спектрометрія є руйнівним методом, оскільки частинки видаляються з поверхні. Ця властивість може бути використана для спрямованого контрольованого травлення твердого тіла для отримання інформації про розподіл хімічних елементів по товщині матеріалу. Це дає змогу широко застосовувати даний динамічний режим для аналізу тонких плівок, шаруватих структур та домішкових профілів.

Часопролітна масова спектрометрія заснована на тому, що іони з однаковими енергіями, але різними масами рухаються з різною швидкістю. Насправді іони, що утворюються при короткій іонізації, прискорюються електромагнітним полем тієї самої енергії і пролітають до детектора. Легші іони прилітають раніше важчих і реєструються у масовий спектр. Вимірювання часу польоту кожного іона дозволяє визначити його масу. Цей цикл

повторюється з частотою, яка залежить від часу польоту найважчого атома. Реалізація цього методу показана на рис. 2.9.

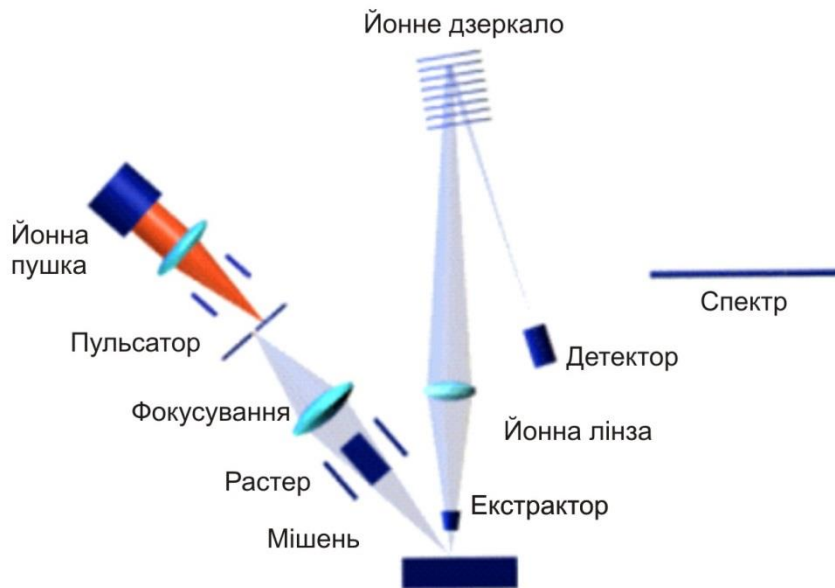


Рисунок 2.9 – Схема реалізації методу часопролітної мас-спектрометрії вторинних іонів [212]

У часопролітній мас-спектрометрії час спрацьовування всіх вторинних іонів встановлюється за допомогою імпульсного пучка первинних іонів. Для отримання високої масової роздільної здатності використовуються надзвичайно короткі іонні імпульси тривалістю менше 1 наносекунди. Ці іонні імпульси формуються з неперервного пучка за допомогою пульсуючого елемента і можуть бути стиснені в часі за допомогою електродинамічних полів.

Імпульсний промінь можна сфокусувати в малу точку (іонний мікрозонд), для збудження малої області дослідження, і "розгорнути" для визначення просторового розподілу елементів і молекул (просторова мас-спектрометрія вторинного іона).

Під час проходження вторинних іонів поле вилучення вимикається і електрони з низькою енергією використовуються для компенсації поверхневого

заряду, спричиненого первинними або вторинними частинками. Таким чином, це дає змогу досліджувати будь-які види металевих плівкових матеріалів.

Час, протягом якого поле вилучення вимкнено, також може бути використаний для бомбардування низькоенергетичними іонами для травлення зразка. У цьому випадку іони низької енергії утворюють кратер, центр якого аналізується імпульсним променем [212].

2.6 Трансмісійна електронна мікроскопія

Трансмісійна (просвічуюча) електронна мікроскопія (ТЕМ) – це різновид електронної мікроскопії, що дозволяє отримати пряме зображення об'єкта за допомогою електронного пучка [213]. Цей метод мікроскопії дозволяє отримати надвисокі значення роздільної здатності до 0,08 нм, завдяки проходженню електронного пучка через зразок.

Принцип дії трансмісійного мікроскопа полягає в тому, що електрони проходять через об'єкт, попередньо підготовлений до дослідження, який повинен бути достатньо тонким. Як правило, достатньо товщини зразка від декількох нанометрів до мікрметра. Камера мікроскопа повинна мати високий вакуум (10^{-7} мБар), щоб виключити взаємодію електронів з молекулами повітря. Електронний промінь залишає джерело – катод, так звану електронну гармату і прискорюється високою напругою. У цьому випадку для управління пучком використовується система магнітоелектричних лінз, щоб він падав перпендикулярно до вибраної ділянки об'єкта [214].

При попаданні на предмет частина електронів розсіюється залежно від порядкового номера елемента або його середовища в кристалічній структурі. За допомогою діафрагми передаються не розсіяні електрони, і на екрані виходить пряме зображення реальної структури, яке можна використовувати для інтерпретації або розрахунків [214].

Також в електронно-мікроскопічних дослідженнях був використаний метод енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії для виявлення розподілу хімічного складу у досліджуваних нанорозмірних плівкових

композиціях. Цей метод є аналітичним методом елементарного аналізу твердого тіла, заснованим на аналізі енергії його рентгенівського спектра і дозволяє отримати якісний та кількісний склад зразка.

2.7 Висновки до розділу 2

З метою дослідження закономірностей структурно фазових перетворень на межах розділу "графен-метал" та "метал-кремній" було обрано методи моделювання на різних масштабних рівнях в комбінації з сучасними фізичними методами досліджень – мас-спектрометрію вторинних йонів, рентгенівську дифрактометрію, трансмісійну електронну мікроскопію, чотиризондову резистометрію. Такий підхід дозволяє вирішити завдання, які були поставлені.

Використання методу молекулярної динаміки для дослідження атомної структури в нанорозмірних ттонкоплівкових композиціях є доцільним та дозволяє дослідити особливості процесів поверхневої релаксації та реконструкції, які за допомогою традиційних методів встановити не вдається.

РОЗДІЛ 3 Структурні перетворення на межах розділу "графен-метал" за даними комп'ютерного експерименту

3.1 Комп'ютерний експеримент у сучасному наноструктурному металознавстві

3.1.1 Концепція мультимасштабного підходу

Використання імітаційного комп'ютерного моделювання, постановка обчислювальних експериментів, «конструювання нових матеріалів» на основі баз даних значно розширює можливості вчених в області нанорозмірного матеріалознавства [215-221].

В комп'ютерних обчислювальних експериментах і імітаційному комп'ютерному моделюванні можуть бути виділені 6 категорій [222].

Перша з них – експерименти і моделювання з використанням методу Монте-Карло.

Друга – з використанням динамічного підходу, "молекулярної динаміки", коли N частинок описуються системою з $3N$ рівнянь руху, обумовленого дією потенціалу взаємодії між двома частинками. Відповідна система $3N$ диференціальних рівнянь розв'язується чисельно на комп'ютері для визначення траєкторій, шляху і швидкості всіх частинок залежно від часу.

Третя – варіаційний підхід для визначення рівноважних конфігурацій атомів у структурі дефекту, наприклад, дислокації; атоми рухаються покроково, в деякому самоузгодженому ітераційному процесі, поки повна енергія системи не стане мінімальною.

Четверта категорія – структурне моделювання (pattern development calculation), яке використовується для імітаційного моделювання. Наприклад, ряд змодельованих (з різних фізико-металознавчих міркувань або умов) зображень в автійонній або електронній мікроскопії кристалічного дефекту порівнюються з експериментально отриманими зображеннями, щоб встановити, яка зі змодельованих просторових конфігурацій є істинною. Або

побудова картин рентгенівської дифракції з теоретичних модельних міркувань для порівняння з експериментально зареєстрованими і перевірки коректності вихідних теоретичних модельних представлень.

П'ята категорія комп'ютерного імітаційного моделювання – імітаційне моделювання методами кінцевих елементів та іншими континуальними методами на підставі макроскопічного підходу до суцільного середовища: частинки або атоми окремо в цих моделях не розглядаються.

Шоста категорія – комп'ютерне "конструювання матеріалів" на основі системного аналізу гігантських баз даних вже наявних наукових фактів (Data Base Science and Materials Design). Класичним відомим усім металознавцям прикладом баз даних є довідники діаграм стану. Цей підхід є логічним розвитком застосування принципів імітаційного комп'ютерного моделювання до задач металознавства. Обчислювальний підхід, заснований на ідеях штучного інтелекту, спочатку використовувався для аналізу катастроф, спричинених пошкодженням металів.

Загальна мета, яка повинна бути досягнута за допомогою різних алгоритмів – передбачити, які невідомі, але фізично обґрунтовані властивості можуть бути очікуваними на підставі урахування тих властивостей, які є встановленими. Велика увага приділяється комп'ютерному моделюванню таких процесів, для яких проводити експеримент дуже дорого або дуже довго, а модель дає можливість прорахувати необхідні параметри з достатньо високою точністю і відносно швидко.

Використовуючи методи імітаційного моделювання, можна аналізувати також різні процеси у нанорозмірному металознавстві, наприклад, – структурну та термічну стабільність інтерфейсів Gr/Me та Me/Si, як це пропонується у даній роботі.

3.1.2 Алгоритм інженерного синтезу нових матеріалів

При створенні нових матеріалів комп'ютерний експеримент стає не менш важливим, ніж фізичний. У середньостроковій перспективі (5-10 років)

результати комп'ютерного конструювання матеріалів з використанням методів імітаційного моделювання відіграватимуть таку ж важливу роль в нанотехнологіях, як і системи Computer-Aided Engineering (CAE) і розрахунки на їх основі в сучасному машинобудуванні. Тому виникає необхідність в побудові алгоритмів і узагальнених схем, за якими можуть бути створені матеріали з наперед заданими властивостями.

На наш погляд, інженерне "конструювання" матеріалів (ІКМ) зводиться до наступних трьох задач: прямої задачі, оберненої задачі першого роду і оберненої задачі другого роду [222]. Розв'язанням перших двох задач є створення новітніх знань на основі вже накопичених з використанням матеріалознавчих баз даних. Рішення оберненої задачі другого роду здійснюється за допомогою методів імітаційного комп'ютерного моделювання, в результаті чого передбачають матеріали з наперед заданими властивостями.

Алгоритми і схеми, які можуть бути використані при вирішенні прямої задачі і оберненої задачі першого роду, такі:

1. Кластерний аналіз – для аналізу експериментів з великою кількістю даних.
2. Моделі прогнозування – для класифікації даних та ідентифікації процесів, властивостей, ознак і інших досліджуваних і прогнозованих об'єктів. Умовою їх застосування є кінцевий набір властивостей досліджуваних об'єктів.
3. Аналіз на асоціації – для розробки евристичних правил аналізу властивостей матеріалів і їх поведінки, базується на великих масивах даних.
4. Виявлення аномалій – як стадія оцінки і перевірки отриманих даних на їх адекватність.

Узагальнений алгоритм прямої задачі виглядає приблизно так [222].

Припустимо, є k хімічних елементів, з яких можна створити новий матеріал:

$$N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, N_k. \quad (3.1)$$

Тоді j -ою властивістю матеріалу F є:

$$F_j \left(N_1^{(C_1)}, N_2^{(C_2)}, \dots, N_i^{(C_i)}, \dots, N_k^{(C_k)}, T \right), \quad (3.2)$$

де C_i – концентрація хімічного елемента N_i , що входить до складу нового матеріалу ($\sum C_i = 1$);

T – температура.

Функція F_j неперервна в певних діапазонах концентрації та температури, визначених діаграмою фазової рівноваги.

Завдання полягає в побудові інтерполяційної поліноміальної функції F_j на дискретних значеннях із баз даних:

$$\begin{aligned} F_j \left(N_1^{(C_1)}, N_2^{(C_2)}, \dots, N_i^{(C_i)}, \dots, N_k^{(C_k)}, T \right) = \\ = f_0 + \sum_{n=1}^m \sum_{i=1}^k f_n (N_i^{C_i})^n + \sum_{n=1}^m f_n T^n, \end{aligned} \quad (3.3)$$

де m – ступінь, при якому досягається бажана точність інтерполяції експериментальних даних (щодо критеріїв, встановлених дослідником),

f_n – шукані коефіцієнти полінома,

C_i – знаходиться в межах $[C_{i0} - C_{i1}]$,

T – змінюється в інтервалі $[T_0 - T_1]$.

Складність побудови алгоритму пов'язана з тим, що на сьогоднішній день не існує єдиного світового інформаційного поля баз даних, в якому алгоритми звернення до баз даних та поводження з ними були б єдиними (що полегшило б роботу дослідників). Існуючі бази даних створюються різними командами дослідників у різних країнах з використанням різних стандартів і містять інформацію різного типу, різного рівня агрегації тощо. Згадане вище, звичайно, ускладнює завдання побудови загального алгоритму.

Згідно [222] алгоритм ІКМ може бути представлений як ітераційний процес з наступними кроками:

перший крок – імітаційного комп'ютерного моделювання, результати якого є підставою для рекомендації нового матеріалу;

другий крок – вибір методу виробництва і рекомендованого матеріалу (наприклад, іонне розпилення, електролітичне і вакуумне осадження та ін.);

третій крок – експериментальна перевірка, чи дійсно рекомендований матеріал має наперед задані властивості;

четвертий крок – пряма експериментальна технологічна перевірка обраного матеріалу (тобто чи можна з цього матеріалу виготовити необхідні деталі, елементи і ін.).

Ці кроки повторюються до тих пір, поки дослідник не розробить матеріал, що володіє необхідними властивостями. Однак представлена схема методично не є вичерпною. Так, наприклад, вихідний пункт оберненої задачі – формулювання наперед заданих властивостей – в ній відсутній, а також є інші методичні неточності. Однак авторам роботи [222] вдалося здійснити головне: в результаті практичного використання запропонованого ними алгоритму Computational Materials Design на основі обчислювальних (оберненої задачі другого роду) і реальних експериментів створити нові комбінації тонкоплівкових матеріалів для підвищення щільності запису магнітних носіїв інформації.

Розглянемо запропонований нами уточнений алгоритм ІКМ [222], який схематично представлений на рис. 3.1. Вихідним етапом даного алгоритму є крок 1 – фізичні властивості, технологічність і експлуатаційні характеристики. На даному етапі визначається, якими властивостями повинен володіти і для вирішення яких завдань необхідний матеріал, склад і кристалографічну структуру якого необхідно спрогнозувати. На наступному етапі (крок 1а) необхідно здійснити вибір інтервалів, в яких пошук матеріалу з бажаними властивостями є перспективним (пряма задача і обернена задача першого роду). Перехід до кроку 2 здійснюється після визначення зазначеного інтервалу. На цьому етапі застосовуються методи імітаційного комп'ютерного моделювання. Далі відбувається перехід до кроку 3.

Після виконання кроків 3-5 відбувається експериментальна перевірка (кроки 6 і 7): виготовлення зразків і визначення, чи дійсно ці реально виготовлені зразки мають необхідні, наперед спрогнозовані властивості. Число циклів експериментальної перевірки (5-6-7) може бути багаторазовим. У разі недосягнення успіху на стадіях експериментальної перевірки необхідно повторити ітераційний цикл 1а-2-3-4-5-6-7.

Якщо експериментальна перевірка дала позитивні результати, то переходимо до кроку 9. Якщо результати перевірки на кроці 9 дослідника задовольняють, завдання вважається виконаним – створено новий матеріал. Якщо результати перевірки не задовольняють дослідника, необхідно повторити ітераційний цикл, починаючи з пункту 2. Число ітераційних циклів, які необхідно буде здійснити, передбачити неможливо. Однак зрозуміло, що використання запропонованого і аналогічних алгоритмів економічно вигідніше, ніж виготовлення сотні сплавів і їх дослідження в надії відшукати "щасливий" склад з необхідними властивостями.

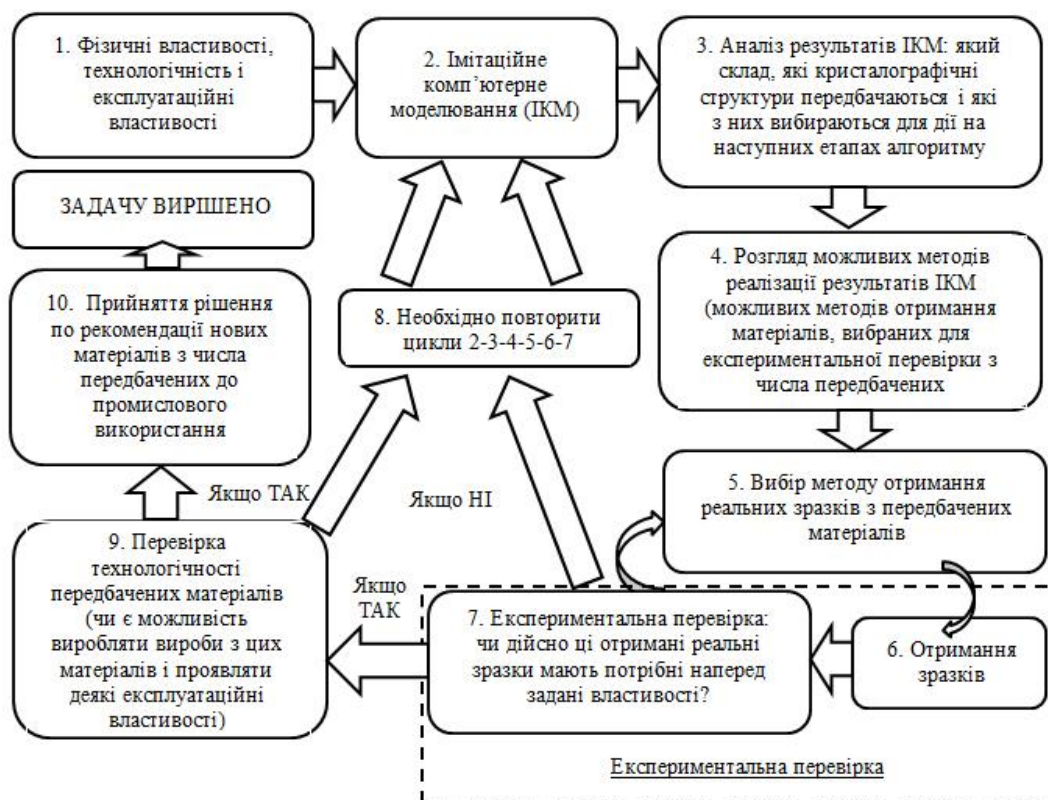


Рисунок 3.1 – Алгоритм ІКМ [222]

Таким чином розроблений алгоритм ІКМ-двигуна, як ітераційний цикл, може бути застосований при створенні нових матеріалів. В його основі лежить комбінація імітаційного моделювання та експериментальної перевірки результатів прогнозування. Алгоритм ІКМ дозволяє структурувати і узагальнювати процес конструювання матеріалів з наперед заданими властивостями, а також обґрунтовано прогнозувати фізично можливі властивості нового матеріалу. Алгоритм ІКМ об'єднує пряму і обернену задачі комп'ютерного конструювання матеріалів і вказує найкоротший шлях досягнення поставленої мети. Впровадження ІКМ-двигуна сприяє скороченню термінів створення нового продукту і виведення його на ринок, зменшення витрат на його розробку, тим самим підвищуючи конкурентоспроможність.

Як зрозуміло найважливішою частиною алгоритму є пункт 2 – імітаційне комп'ютерне моделювання. Від якості виконання якого залежать всі наступні пункти. Розглянемо його більш детально.

Поняття "моделі" і зокрема "комп'ютерної моделі" передбачає що це імітація характеристик певного об'єкту або явища. Моделі намагаються зробити якомога простіше (це зменшує час і спрощує процедуру моделювання), але водночас достатньо складною для адекватного опису властивостей які розглядаються. Тобто модель – це спрощена версія реального фізичного об'єкту або явища, і ключовим моментом тут є саме спрощення. Зрозуміло, що для опису взаємодії атомів нема потреби розглядати всі електронні рівні, достатньо тільки валентних, а для опису механічних характеристик матеріалу взагалі нема потреби розглядати електронні рівні кожного атома. Отже для кожної властивості будуть свої моделі зі своїми спрощеннями.

Таким чином ті властивості матеріалу, які ми визначаємо в першому пункті алгоритму впливають на те які моделі ми будемо застосовувати. Всі моделі умовно поділяють на рівні, або масштаби (рис. 3.2). На кожному рівні діють свої закони і обмеження. І на кожному рівні можна визначати тільки певні властивості. І в більшості випадків для визначення властивостей

матеріалу необхідно застосовувати моделі з різних рівнів. Тобто імітаційне комп'ютерне моделювання може бути мультимасштабним.

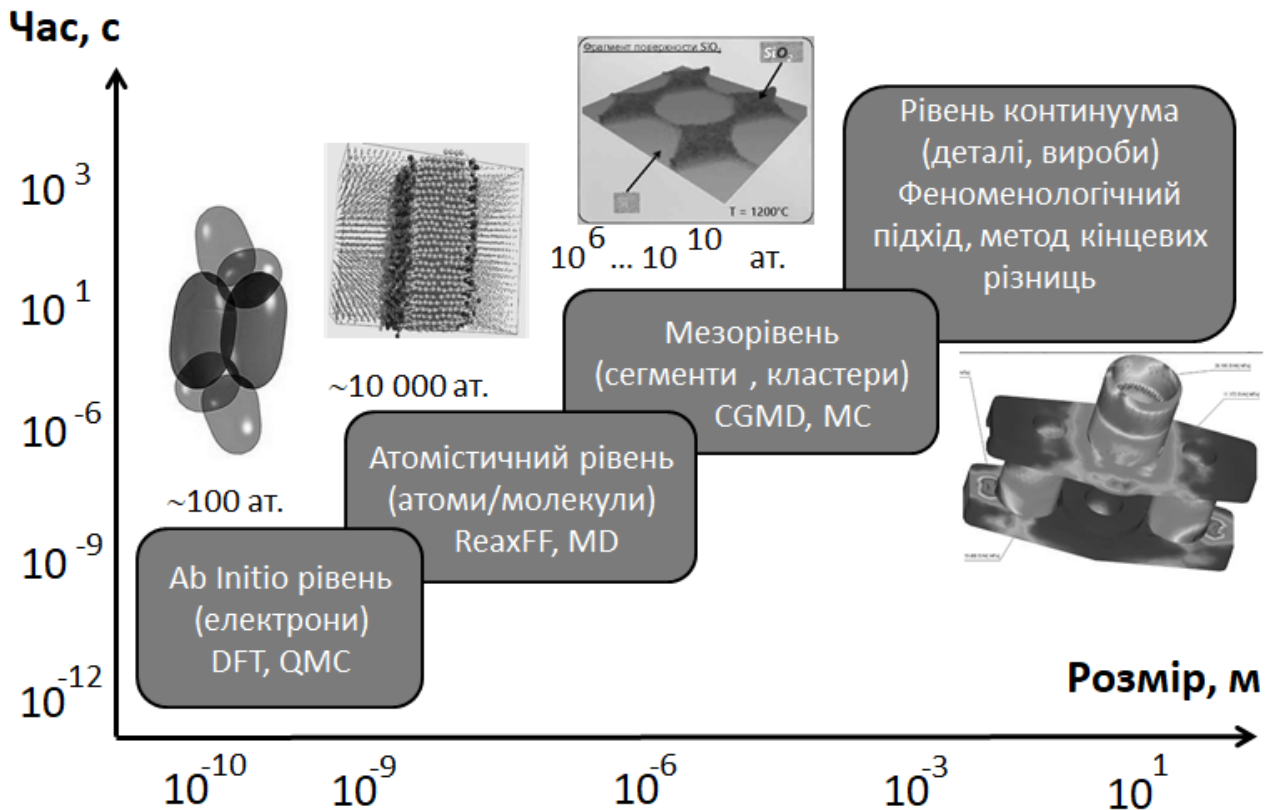


Рисунок 3.2 – Рівні (масштаби) комп'ютерного імітаційного моделювання

Наведемо приклад, для передбачення електроопору певного функціонального елемента необхідно знати його фазово-структурний склад, який можна отримати моделюванням на континуальному рівні, але для цього необхідно мати як мінімум коефіцієнти дифузії, які можна отримати на атомному рівні моделювання, для якого необхідно визначити сили міжатомної взаємодії з квантового рівня.

Отже для кожної задачі в залежності від поставленої мети необхідно підбирати свій комплекс комп'ютерних експериментів, який може складатися з декількох окремих імітаційних моделювань з різних рівнів.

В даній роботі ми показали можливість застосування комплексного мультимасштабного моделювання для вирішення задачі пошуку технології

отримання складного багатшарового функціонального матеріалу на основі силіциду металу та графену (рис. 3.3).

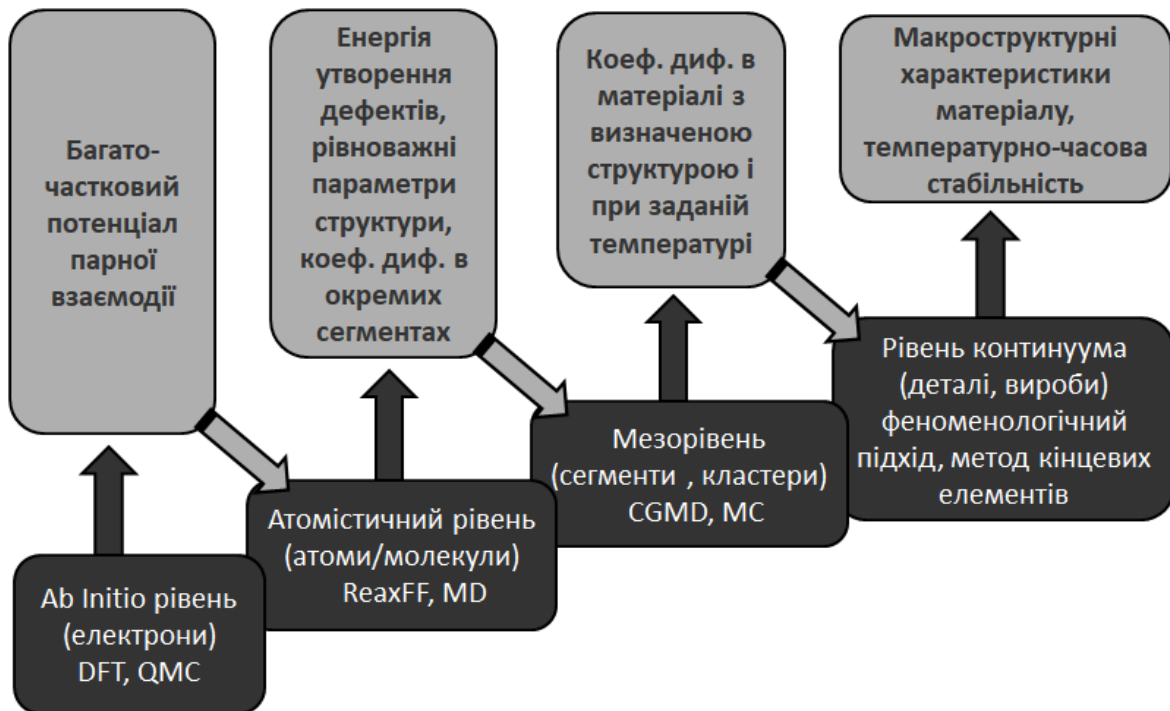


Рисунок 3.3 – Схема комплексного мультимасштабного моделювання

Цей ланцюг виглядає наступним чином. Потенціал міжатомної взаємодії з першопринципного рівня застосовувався для визначення ряду структурних, енергетичних та дифузійних характеристик методом молекулярної динаміки. На мезорівні для заданої структури (зеренної, дефектної і т.д.) визначалися коефіцієнти дифузії для конкретного матеріалу та їх залежність від температури. А надалі вже здійснювався перехід на континуальний рівень для характеристики структурно-фазового стану цього матеріалу.

Такий підхід відкриває перспективу надійного керування фізико-хімічними властивостями інтерфейсів гібридних функціональних систем "графен-метал/Si".

3.2 Структурні перетворення на межах розділу "графен-Fe" за різних температур

3.2.1 Особливості поверхневої релаксації Fe за наявності графену

Результати моделювання багат шарової релаксації різних граней Fe за температур 300 К та 400 К, індукованої нанесенням плівки графену, представлені в порядку зменшення щільності пакування поверхневих площин – (011), (001), (111).

Найбільш щільно спаккованою площиною в ОЦК гратці є (011). Для Fe щільність пакування цієї грані за кімнатної температури становить $1,729 \cdot 10^{-15}$ атом/см². Для зручності будемо використовувати щільність пакування площин відносно площини (011). Таким чином, для площини (011) ця величина буде дорівнювати 1; для площини (001) – 0,707; для площини (111) – 0,409.

Fe (011). Рівноважні значення міжплощинних відстаней для грані (011) в об'ємі складають для 300 К $d_V^{300} = 2,0251 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, для 400 К $d_V^{400} = 2,0256 \pm 0,0001 \text{ \AA}$. Зміна структурного параметру d_{ij} (де i та j – номери площин) спостерігається фактично тільки для першої від поверхні Fe міжплощинної відстані і дорівнює $d_{12} = 1,974 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (рис. 3.4). Зафіксоване відхилення від рівноважного значення знаходиться на рівні 2,5 % і є від'ємним (стискання). Розрахункові дані для перших двох міжплощинних відстаней представлені у табл. 3.1. Автори роботи [223] отримали значення $d_{12} = 2,04 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

Зміни, індуковані нанесенням графену, також розповсюджуються лише на одну міжплощинну відстань. Відхилення значення першої міжплощинної відстані від рівноважного об'ємного зменшується до 1,3 % і стає додатнім (розширення).

Зміна температури від 300 К до 400 К та взаємної орієнтації графену та поверхні Fe (011) несуттєво впливають на процес поверхневої релаксації, зміна значень міжплощинних відстаней знаходиться в межах похибки.

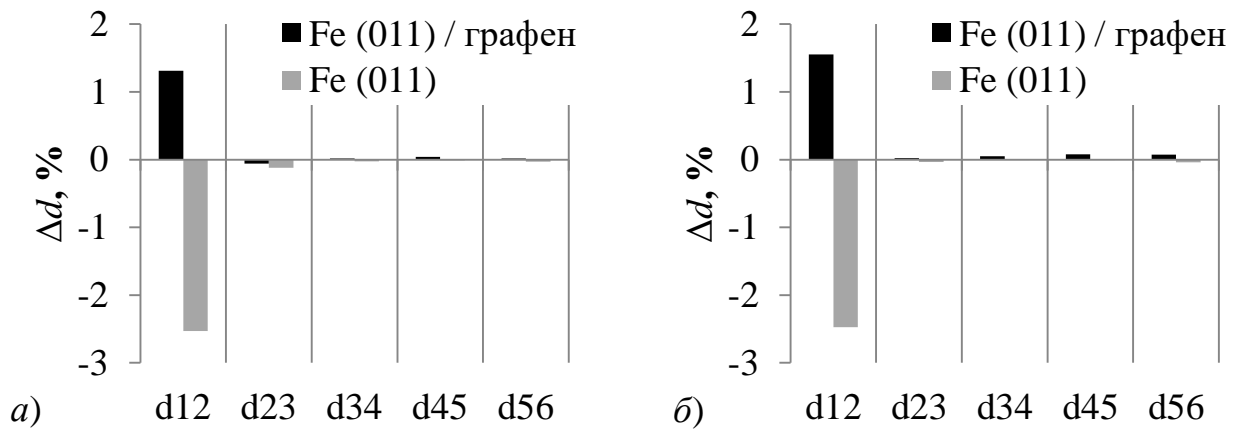


Рисунок 3.4 – Відхилення структурних параметрів d_{ij} для грані Fe (011) до та після додавання графену за температур 300 К (а) та 400 К (б)

Таблиця 3.1 – Значення міжплощинних відстаней d_{ij} (похибка визначення не перевищує $\pm 0,002 \text{ \AA}$) та їх відхилення Δd від значень у об'ємі для Fe (011) та Fe (011)/графен за температур 300 К та 400 К.

Структурний параметр d_{ij}	Fe (011)				Fe (011)/графен			
	300 К		400 К		300 К		400 К	
	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$
d_{12}	1,974	-2,53	1,975	-2,47	2,051	1,31	2,057	1,55
d_{23}	2,024	-0,02	2,025	-0,04	2,024	-0,05	2,026	0,02

Fe (001). Ефект поверхневої релаксації спостерігається для перших трьох міжплощинних відстаней (рис. 3.5). Розраховане значення першої від поверхні міжплощинної відстані $d_{12} = 1,418 \pm 0,002 \text{ \AA}$ узгоджується з даними роботи [224] – $d_{12} = 1,41 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Для порівняння розраховані рівноважні значення міжплощинної відстані для грані (001) в об'ємі. Вони склали: для 300 К $-d_V^{300} = 1,4320 \pm 0.0001 \text{ \AA}$, для 400 К $-d_V^{400} = 1,4323 \pm 0.0001 \text{ \AA}$. Значення першої $-d_{12}$, другої $-d_{23}$ та третьої $-d_{34}$ міжплощинних відстаней та їх відхилення від значень у об'ємі наведені у табл. 3.2. За температури 300 К перша та друга міжплощинні

відстані зменшуються, що відповідає стисканню, а третя, навпаки, дещо збільшується (розширення). Найбільше відхилення міжплощинної відстані від об'ємного значення спостерігається між другим та третім шаром від поверхні і складає $\Delta d_{23} = -2.21\%$. Значення Δd_{12} у нашому випадку складає $-0,94\%$, тоді як автори [225] наводять значення -4% на основі розрахунків у кінематичному наближенні, а у [224] ця величина складає $-1,4\%$ за даними динамічних розрахунків методом ДПЕ (дифракція повільних електронів). А в [226] відмічається зміна Δd_{12} на $+0,5\%$, тобто, навпаки, у бік збільшення.

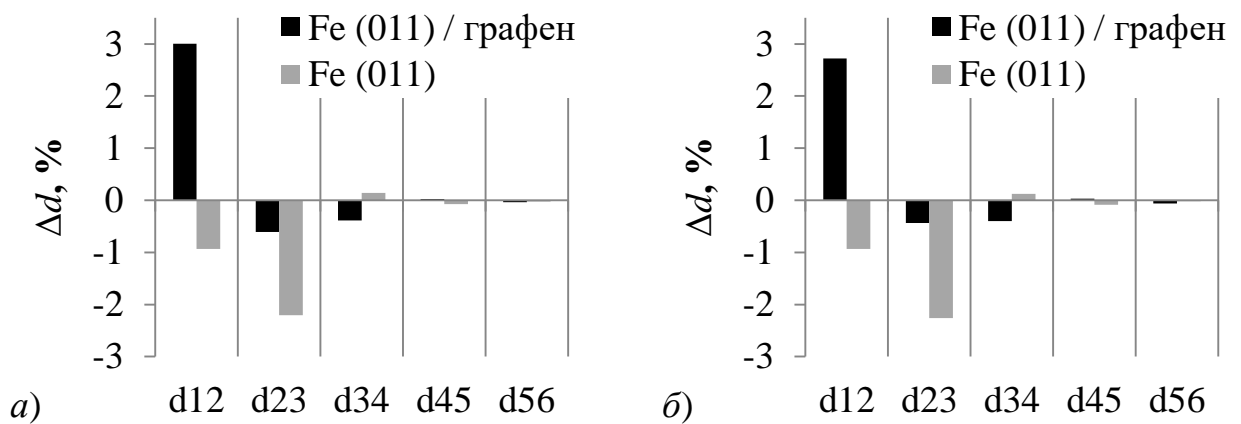


Рисунок 3.5 – Відхилення структурних параметрів d_{ij} для грані Fe (001) до та після додавання графену за температур 300 К (а) та 400 К (б)

Таблиця 3.2 – Значення міжплощинних відстаней d_{ij} (похибка визначення не перевищує $\pm 0,002 \text{ \AA}$) та їх відхилення Δd від значень у об'ємі для Fe (001) та Fe (001)/графен за температур 300 К та 400 К.

Структурний параметр d_{ij}	Fe (001)				Fe (001)/графен			
	300 К		400 К		300 К		400 К	
	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$
d_{12}	1,418	-0,94	1,419	-0,93	1,475	3,00	1,472	2,72
d_{23}	1,400	-2,21	1,400	-2,25	1,423	-0,61	1,426	-0,44
d_{34}	1,433	0,13	1,434	0,12	1,427	-0,39	1,427	-0,40

При підвищенні температури до 400 К суттєвої зміни значень міжплощинних відстаней не відбувається, вони знаходяться на рівні похибки.

Нанесення плівки графену на грань Fe (001) змінює характер поверхневої релаксації. Найбільше відхилення міжплощинної відстані спостерігається між першим та другим шаром від поверхні і досягає 3 %. Крім того воно стає додатнім, що відповідає розширенню.

Fe (111). У порівнянні з гранями (001) та (011), поверхнева гратка грані (111) характеризується більшою елементарною коміркою і меншою міжплощинною відстанню. Для грані Fe з орієнтацією (111) істотні зміни d_{ij} спостерігаються для 8 міжплощинних відстаней від поверхні (рис. 3.6, а). Значення першої міжплощинної відстані $d_{12} = 0,746 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для Fe добре узгоджується з даними роботи [226] – $d_{12} = 0,7 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Значення міжплощинних відстаней для Fe (111) в об'ємі складають для 300 К – $d_V^{300} = 0,8267 \pm 0.0001 \text{ \AA}$, для 400 К – $d_V^{400} = 0,8269 \pm 0.0001 \text{ \AA}$. Отримані розрахункові дані для перших 8-ми міжплощинних відстаней наведені у табл. 3.3. Оскільки знак релаксації міжплощинного простору змінюється по глибині поверхневого шару, а величина її поступово зменшується, то можна стверджувати, що багат шарова релаксація має осцилюючий затухаючий характер.

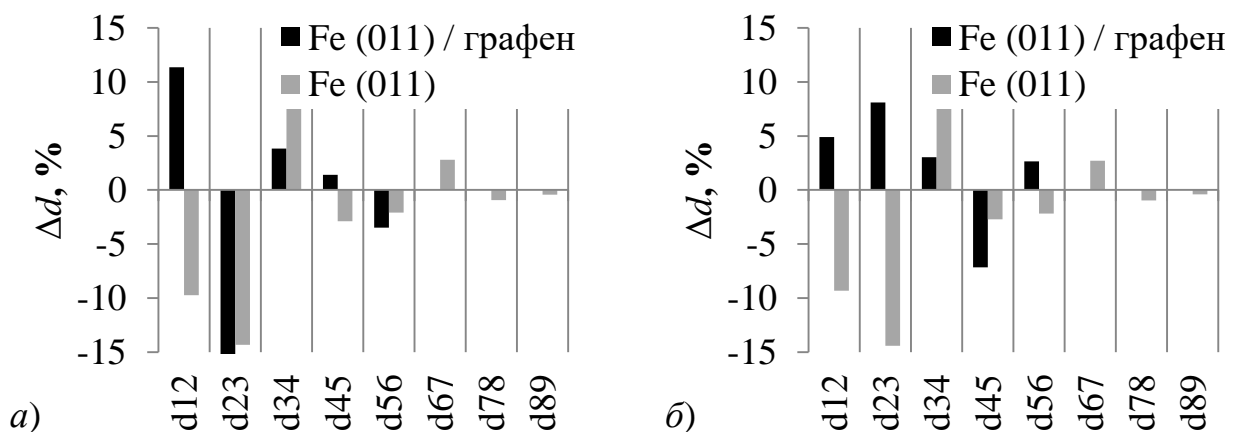


Рисунок 3.6 – Відхилення структурних параметрів d_{ij} для грані Fe (111) до та після додавання графену за температур 300 К (а) та 400 К (б)

Таблиця 3.3 – Значення міжплощинних відстаней d_{ij} (похибка визначення не перевищує $\pm 0,002 \text{ \AA}$) та їх відхилення Δd від значень у об'ємі для Fe (111) та Fe (111)/графен за температур 300 К та 400 К.

Структурний параметр d_{ij}	Fe (111)				Fe (111)/графен			
	300 К		400 К		300 К		400 К	
	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$	$d, \text{ \AA}$	$\Delta d, \%$
d_{12}	0,746	-9,74	0,750	-9,04	0,921	11,36	0,868	5,23
d_{23}	0,708	-14,34	0,708	-14,17	0,696	-15,86	0,894	8,43
d_{34}	0,899	8,69	0,897	8,83	0,858	3,83	0,852	3,36
d_{45}	0,803	-2,89	0,805	-2,42	0,838	1,41	0,768	-6,89
d_{56}	0,809	-2,10	0,809	-1,90	0,798	-3,48	0,849	2,97
d_{67}	0,850	2,79	0,849	3,03	0,844	2,07	0,835	1,31
d_{78}	0,819	-0,93	0,819	-0,68	0,828	0,19	0,812	-1,58
d_{89}	0,823	-0,44	0,824	-0,11	0,819	-0,98	0,833	1,08

Додавання плівки графену не змінює осцилюючий характер поверхневої релаксації. Але, якщо відхилення першої міжплощинної відстані від рівноважного об'ємного значення для Fe (111) становить $\Delta d_{12}^{Fe} \approx -10\%$ (стискання), то після нанесення графену воно дорівнює $\Delta d_{12}^{Fe/G} \approx +1,4\%$ і змінює знак (розширення).

На відміну від інших граней – Fe (001) та Fe (011), зміна температури від 300 К до 400 К впливає на характер поверхневої релаксації системи Fe (111)/графен. Значення першої міжплощинної відстані $\Delta d_{12}^{Fe/G}$ зменшується з 11% до 5%, а другої $\Delta d_{23}^{Fe/G}$ – навпаки збільшується з -15% до +8%. Відповідні зміни спостерігаються і для інших міжплощинних відстаней (рис. 3.6, б), але менш суттєві. Слід зазначити, що для Fe (111) без графену, зміна температури на 100 К практично не впливає на поверхневу релаксацію.

Зменшення об'ємної міжплощинної відстані Δd_V для граней (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111) від 2,0251 \AA до 0,8267 \AA обумовлює збільшення

кількості кристалографічних площин, задіяних у процесі поверхневої релаксації від 1 до 8 (рис. 3.7). Нанесення графену не змінює кількість цих площин, але у всіх розглянутих випадках від'ємне значення d_{12} змінюється на додатне. При цьому максимальне відхилення Δd_{max} збільшується від 1,31% до 16% в напрямку (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111), тобто залежить від щільності пакування та відповідного значення Δd_V . Зменшення Δd_V у $\sim 1,5$ рази збільшує максимальне відхилення Δd_{max} у ~ 2 рази, а зменшення Δd_V у $\sim 2,5$ рази збільшує Δd_{max} на порядок (рис. 3.8).

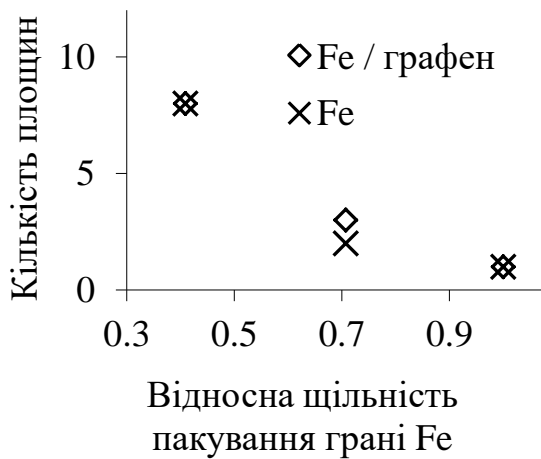


Рисунок 3.7 – Залежність кількості площин, що задіяні до процесу поверхневої релаксації, від щільності пакування граней Fe, до та після додавання графену

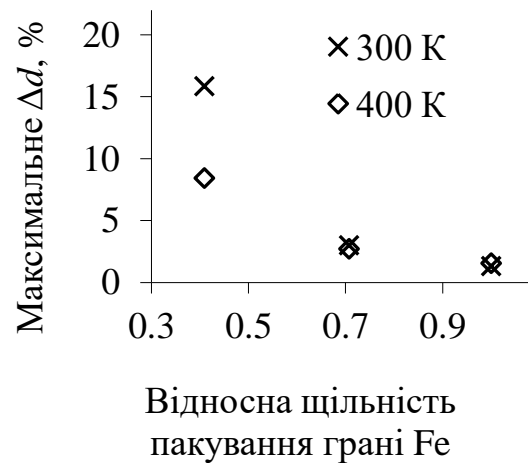


Рисунок 3.8 – Залежність максимального відхилення міжплощинної відстані від щільності пакування граней Fe в системах Fe/графен за температур 300 К та 400 К

3.2.2 Структурна перебудова поверхневих граней (001), (011), (111) Fe

Для усіх граней Fe без графену спостерігається тільки поверхнева релаксація. Після нанесення графену одночасно з релаксацією спостерігається також ефект реконструкції приповерхневих шарів. Аналіз цього ефекту для різних граней Fe наведено нижче.

Fe (011). Розподіл кількості атомів по нормалі до поверхні (рис. 3.9) свідчить, що атоми С у графені (перший подвійний пік) на грані (011) Fe розташовуються в межах $\Delta l_1 \approx 2\text{\AA}$. Розщеплення першого піку, яке з підвищенням температури від 300 К до 400 К проявляється більш наочно, свідчить про те, що атоми С займають переважні положення на двох відстанях від поверхні. За температури 300 К ці відстані становлять $l_{11}^{300} = 2,47 \pm 0,06\text{\AA}$ та $l_{12}^{300} = 2 \pm 0,06\text{\AA}$, при підвищенні температури до 400 К перша відстань не змінюється $l_{11}^{400} = 2,47 \pm 0,06\text{\AA}$, а от друга зменшується до значення $l_{12}^{400} = 1,88 \pm 0,06\text{\AA}$. Позиції розташування атомів С по нормалі до поверхні візуалізовані за допомогою 2D-мап атомного розподілу (рис. 3.9 а, б), яка підтверджує наявність певної структурованості поверхневого рельєфу з нечіткою періодичністю.

Функція радіального розподілу $g(r)$ характеризує вірогідність знаходження атомів на певній відстані r . Перший пік відповідає ближньому порядку, а його розташування фактично задає середнє значення відстані між найближчими атомами у системі. Ця відстань для атомів С після нанесення графену на Fe (011) $r_{C-C}^{Fe} = 1,48 \pm 0,01\text{\AA}$ збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{C-C} = 1,46 \pm 0,01\text{\AA}$ (рис. 3.10). Інші піки функції $g(r)$ характеризують інші порядки у розташуванні атомів. Їх кількість та розташування не змінюється після нанесення графену. Зменшення інтенсивності, розмиття та зміщення у бік більших значень r , характерні для всіх піків $g(r)$, свідчать про нерівномірний розтяг півки графену на грані (011) Fe.

Функція радіального розподілу $g(r)$ характеризує вірогідність знаходження атомів на певній відстані r . Перший пік відповідає ближньому порядку, а його розташування фактично задає середнє значення відстані між найближчими атомами у системі. Ця відстань для атомів С після нанесення графену на Fe (011) $r_{C-C}^{Fe} = 1,48 \pm 0,01\text{\AA}$ збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{C-C} = 1,46 \pm 0,01\text{\AA}$ (рис. 3.10). Інші піки функції $g(r)$ характеризують інші порядки у розташуванні атомів. Їх кількість та

розташування не змінюється після нанесення графену. Зменшення інтенсивності, розмиття та зміщення у бік більших значень r , характерні для всіх піків $g(r)$, свідчать про нерівномірний розтяг плівки графену на грані (011) Fe.

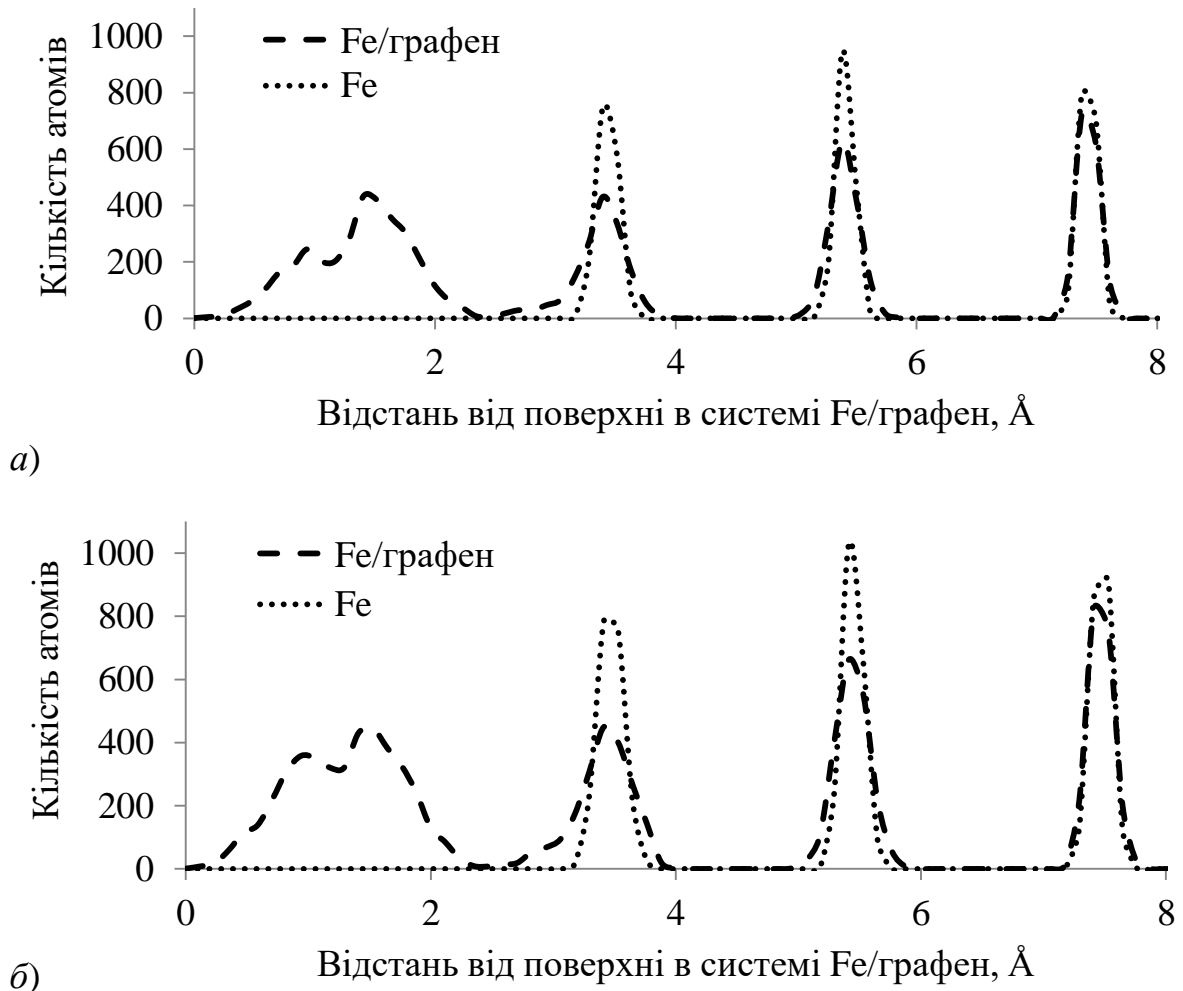


Рисунок 3.9 – Розподіл атомів по нормалі до поверхні в системах Fe (011)/графен (перший пік від поверхні – атоми С, далі атоми Fe) та Fe (011) за температур 300 К (а) та 400 К (б)

Розподіл атомів Fe по нормалі до поверхні на всіх площинах, крім першої (другий пік рис. 3.10), практично не відрізняється від аналогічного розподілу до нанесення графену. Розширення другого піку свідчить про те, що нанесення плівки графену збільшує розкид атомів по нормалі до поверхні в першій

площині Fe, тобто відбувається її деформація. На чистій грані Fe розкид атомів для площини (011) відбувається в межах $\Delta l_2 \approx 0,6\text{\AA}$ та $\Delta l_2 \approx 0,7\text{\AA}$ відповідно для 300 К та 400 К, а після нанесення графену – ці значення зростають до $\Delta l_2 \approx 1,4\text{\AA}$ однаково для обох температур. Поява плеча зліва, характерного для цього піку, свідчить, що розкид атомів Fe переважає з боку графену.

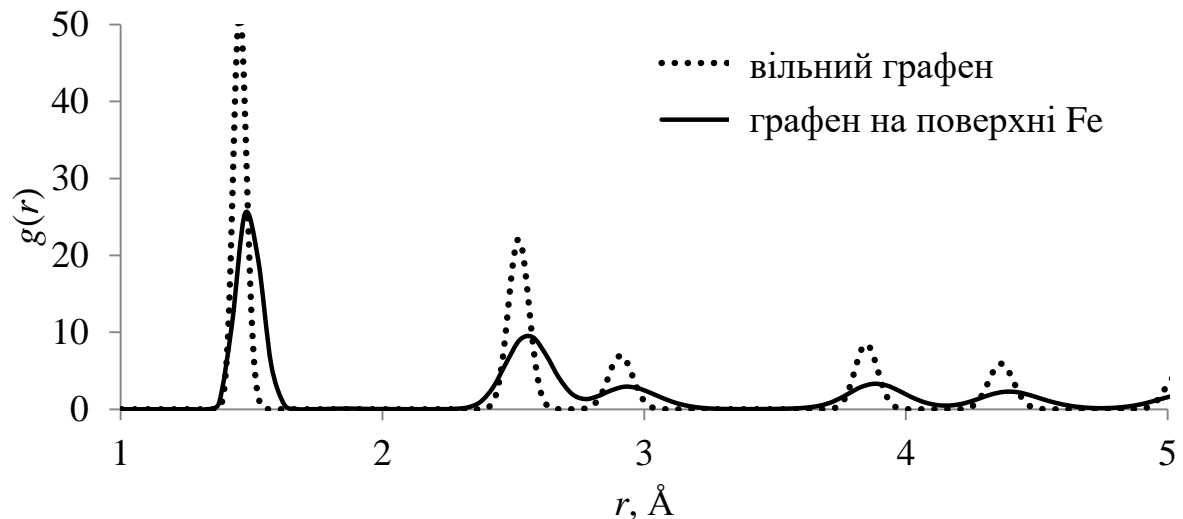


Рисунок 3.10 – Функція радіального розподілу ($g(r)$) атомів С у вільному графені та у графені на поверхні (011) Fe за температури 300 К.

Аналіз функції $g(r)$ для приповерхневих площин Fe за температури 300 К після нанесення графену (рис. 3.11) свідчить про суттєві структурні перетворення виключно в першій від поверхні площині Fe. Необхідно відмітити, що середня відстань між найближчими атомами в цій площині не зазнає змін і має таке саме значення, як і для недеформованих площин – $r_{Fe-Fe} = 2,48 \pm 0,02 \text{\AA}$. І хоча більшість піків $g(r)$ не змінює свого положення, зменшення їх інтенсивності, розширення, злиття першого-другого та четвертого-п'ятого піків, поява нового слабкого піку на відстані $r = 3,29 \pm 0,02 \text{\AA}$ свідчать про значну структурну трансформацію. Для температури 400 К відстань між найближчими атомами також складає $r_{Fe-Fe} = 2,48 \pm 0,02 \text{\AA}$ (тобто такі зміни знаходяться в межах похибки розрахунків), також фіксується поява нового піку на відстані $r = 3,29 \pm 0,02 \text{\AA}$. Побудована мапа

розташування атомів Fe по нормалі до поверхні (рис. 3.12) ілюструє структурованість першого шару Fe подібно до графену.

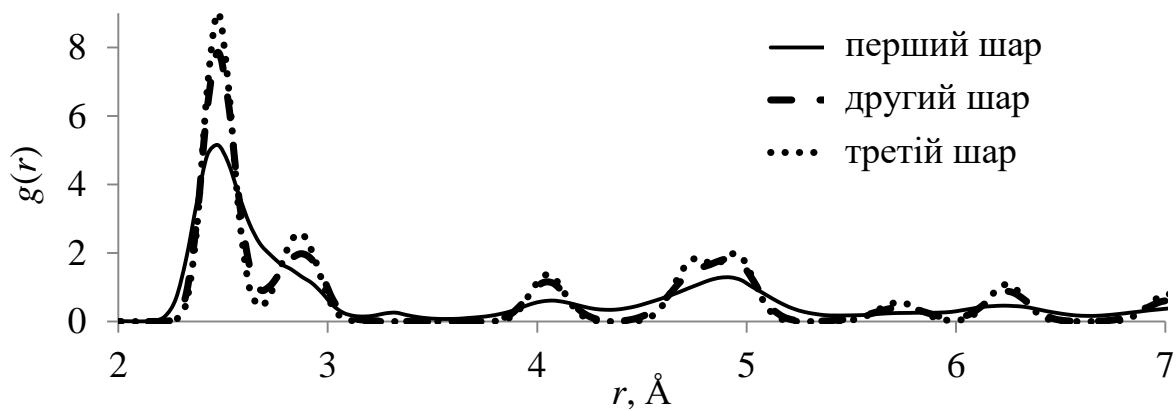


Рисунок 3.11 – Функція радіального розподілу ($g(r)$) атомів Fe в приповерхневих шарах системи Fe (011)/графен за температури 300 К.

Fe (001). Як видно з розподілу атомів по нормалі до поверхні (рис. 3.13), розташування атомів C (перший пік від поверхні) має неідеальну форму з декількома локальними екстремумами, максимум знаходиться на відстані $l_1^{300} = 1,81 \pm 0,06 \text{ \AA}$ від поверхні Fe за температури 300 К та $l_1^{400} = 1,78 \pm 0,06 \text{ \AA}$ за температури 400 К, тобто його положення практично не змінюється (в межах похибки розрахунків). За температури 300 К розкид атомів C складає $\Delta l_1 \approx 1,8 \text{ \AA}$, а при підвищенні температури до 400 К цей параметр збільшується до $\Delta l_1 \approx 2 \text{ \AA}$.

Функція радіального розподілу атомів C для системи Fe (001)/графен повністю аналогічна попередньому випадку для системи Fe (011)/графен, з тією різницею, що спостерігається менший ступінь реконструкції – про що свідчить збільшення максимуму вірогідності знаходження атомів в певному положенні для першої координаційної сфери з 26% до 34%. Радіус першої координаційної сфери в графені у вільному стані – $r_{C-C} = 1,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$, на поверхні Fe – $r_{C-C} = 1,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

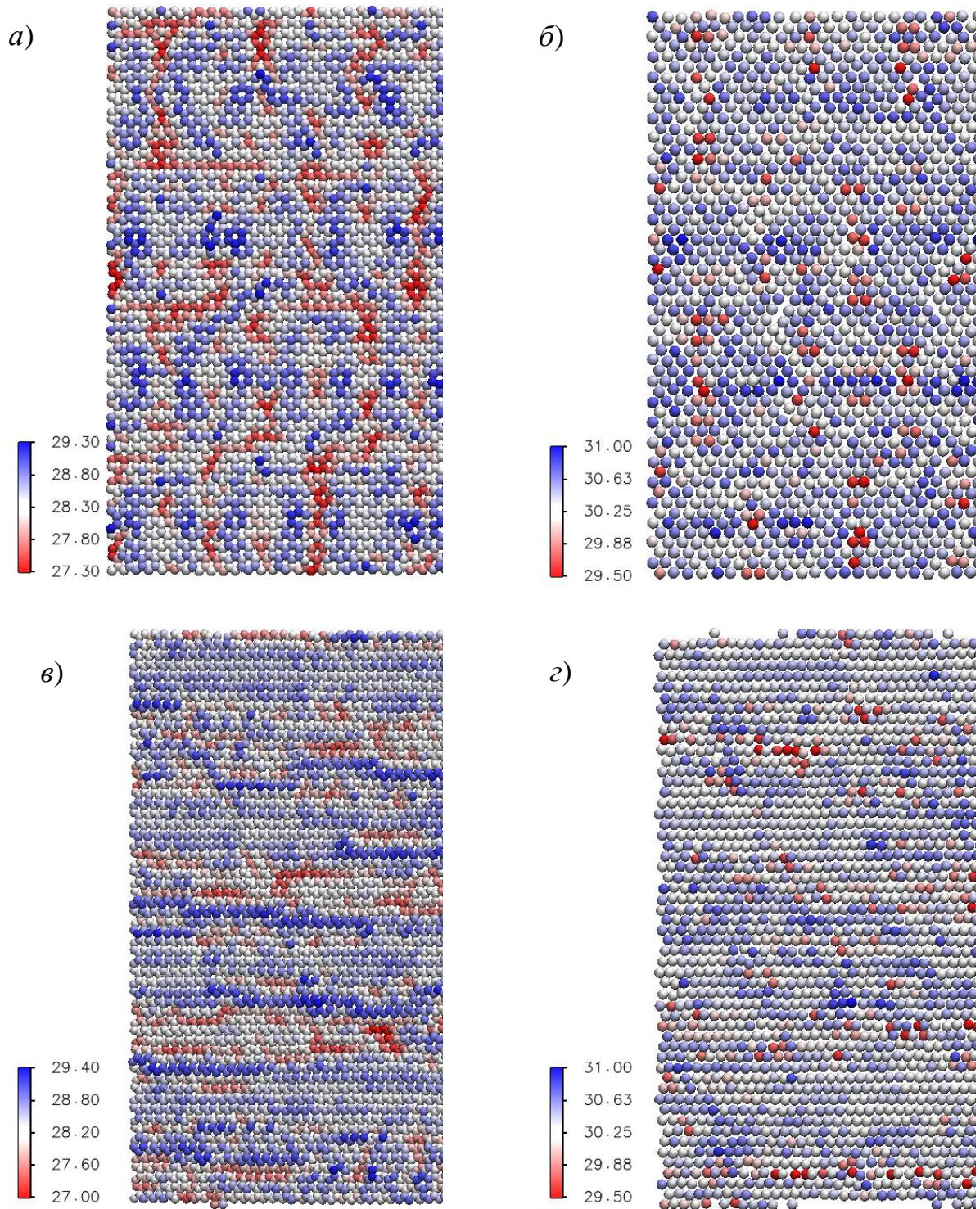


Рисунок 3.12 – Мапи розподілу атомів по нормалі до поверхні в системі Fe (011)/графен при 300 К (розмірність Å): *a* – графен, *б* – перший шар Fe (011) для модельної системи з орієнтацією 1; *в* – графен, *г* – перший шар Fe (011) для модельної системи з орієнтацією 2



а)



б)

Рисунок 3.13 – Розподіл атомів по нормалі до поверхні в системах Fe (001)/графен (перший пік від поверхні – атоми С, далі атоми Fe) та Fe (001) за температур 300 К (а) та 400 К (б)

Як і у випадку з Fe (011), на грані Fe (001) розподіл атомів Fe по нормалі до поверхні на всіх площинах крім першої практично не відрізняється від аналогічного розподілу до нанесення графену. Тоді як перша площина зазнає змін, по-перше, збільшується міжплощинна відстань до наступного шару, по-друге, змінюється розкид атомів для цієї площини, якщо до нанесення графену він був в межах $\Delta l_2 \approx 0,6 \text{ \AA}$ та $\Delta l_2 \approx 0,7 \text{ \AA}$ відповідно для 300 К та 400 К, то після нанесення графену ці значення зростають до $\Delta l_2 \approx 1,1 \text{ \AA}$ та $\Delta l_2 \approx 1,2 \text{ \AA}$ для цих температур. Несиметричність цього піку, свідчить, що розкид переважно спрямований в бік графену.

Структурні зміни в першій площині Fe ілюструє функція $g(r)$ (рис. 3.14) – перший пік, що характеризує середню відстань між атомами Fe у шарі $r_{Fe-Fe} = 2,88 \pm 0,01 \text{ \AA}$ зміщується в бік менших відстаней $r_{Fe-Fe} = 2,82 \pm 0,01 \text{ \AA}$, фіксується також поява нового піку на відстані $r = 3,35 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Мапи розташування атомів Fe та вуглецю по нормалі до поверхні представлені рис. 3.15.

Fe (111). З трьох розглянутих випадків ця грань виявилася найменш термічно стабільною. Як показує розподіл кількості атомів по нормалі до поверхні за температури 300 К (рис. 3.16, а) атоми С в графені (перший пік) на грані (111) Fe розташовуються в межах $\Delta l_1^{300} \approx 1,4 \text{ \AA}$, а вже за 400 К (рис. 3.16, б) цей інтервал збільшується до $\Delta l_1^{400} \approx 2 \text{ \AA}$. При цьому цей пик подвоюється, тобто з'являються дві переважні позиції розташування атомів С. Також суттєво змінюється відстань між графеном та першим шаром Fe з $1,92 \text{ \AA}$ при 300 К до $1,65 \text{ \AA}$ при 400 К та "розмиваються" положення атомів Fe в першому шарі.

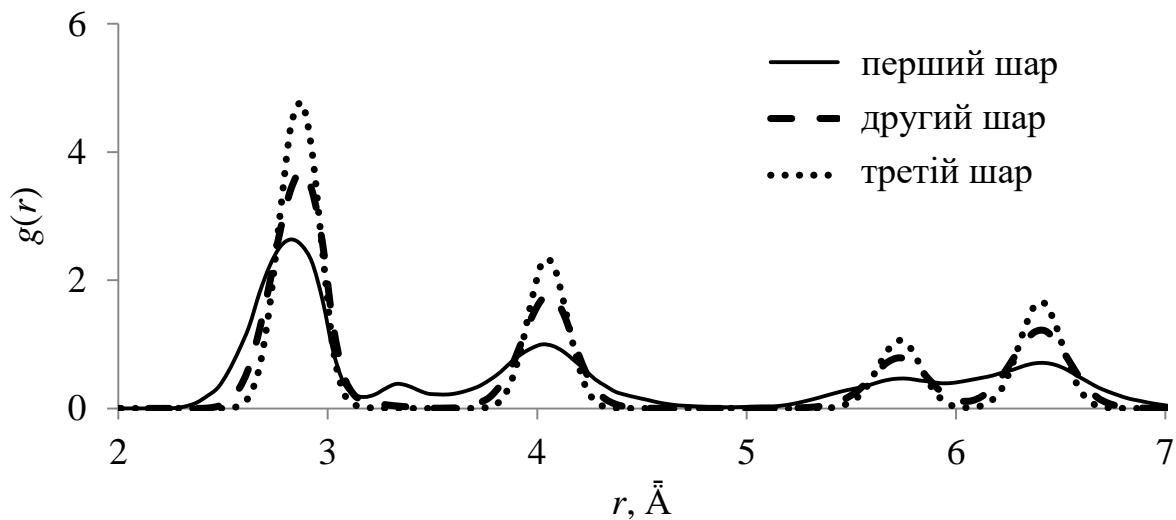


Рисунок 3.14 – Функція радіального розподілу ($g(r)$) атомів Fe в приповерхневих шарах системи Fe (001)/графен за температури 300 К.

Однак, навіть при такому розкиді атомів С в напрямку нормалі до поверхні структура графену залишається стабільною. Функція радіального

розподілу $g(r)$ атомів С для грані (111) показує найвищу стабільність (серед усіх розглянутих випадків) при 300 К (рис. 3.17, а), при 400 К (рис. 3.17, б) графен також структурно стабільний. Зменшення інтенсивності, розмиття та зміщення у бік більших значень r , характерні для всіх піків функції $g(r)$ системи з графеном при 400 К свідчать про нерівномірний розтяг шару графена на грані (111) Fe. При 300 К середнє значення відстані між найближчими атомами С після нанесення плівки на Fe (111) складає $r_{C-C}^{300-Fe} = 1,47 \pm 0,01 \text{ \AA}$ і незначно збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{C-C}^{300} = 1,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (рис. 3.17, а). При 400 К та ж величина становить $r_{C-C}^{400-Fe} = 1,5 \pm 0,01 \text{ \AA}$ і значно збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{C-C}^{400} = 1,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (рис. 3.17, б).

Розподіл атомів Fe по нормалі до поверхні на всіх площинах, крім першої (другий пік на рис. 3.18), практично не відрізняється від аналогічного розподілу до нанесення графену. Розширення та зменшення інтенсивності другого піку свідчить про те, що нанесення плівки графену приводить до значного спотворення структури в першому шарі Fe, особливо при 400 К. На чистій грані Fe розкид атомів для цієї площини відбувається в межах $\Delta l_2^{300} \approx 0,6 \text{ \AA}$ та $\Delta l_2^{400} \approx 0,7 \text{ \AA}$ відповідно для 300 К та 400 К, а після нанесення графену ці значення зростають до $\Delta l_2^{300} \approx 0,7 \text{ \AA}$ та $\Delta l_2^{300} \approx 1,4 \text{ \AA}$. Поява плеча зліва при 400 К, свідчить про переважний розкид атомів Fe в цьому шарі в бік графену.

Аналіз характеру функції $g(r)$ для приповерхневих площин Fe за температури 300 К після нанесення графену (рис. 18, а) свідчить про суттєву структурну трансформацію переважно першої від поверхні площини заліза, при 400 К – ця трансформація охоплює вже дві поверхневі площини (рис. 18, б). Поява нового піка невеликої інтенсивності на відстані $2,7 \text{ \AA}$ при 300 К та зсув його до $2,5 \text{ \AA}$ при 400 К свідчить про часткову реструктуризацію першого шару Fe при 300 К та першого і другого шарів Fe при 400 К.

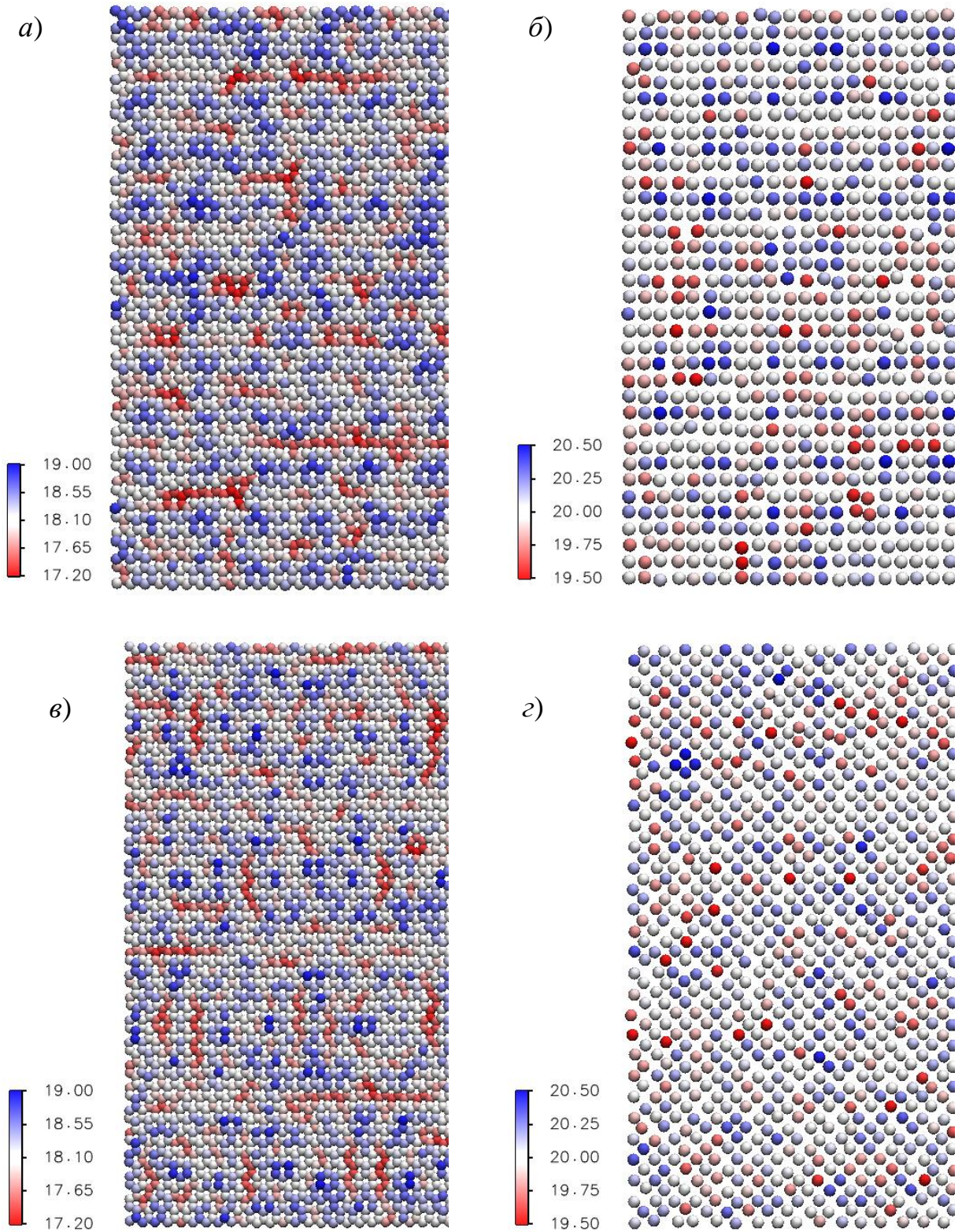


Рисунок 3.15 – Мапи розподілу атомів по нормалі до поверхні в системі Fe (001)/графен при 300 К (розмірність \AA): *a* – графен, *б* – перший шар Fe (001) для модельної системи з орієнтацією 1; *в* – графен, *з* – перший шар Fe (001) для модельної системи з орієнтацією 2

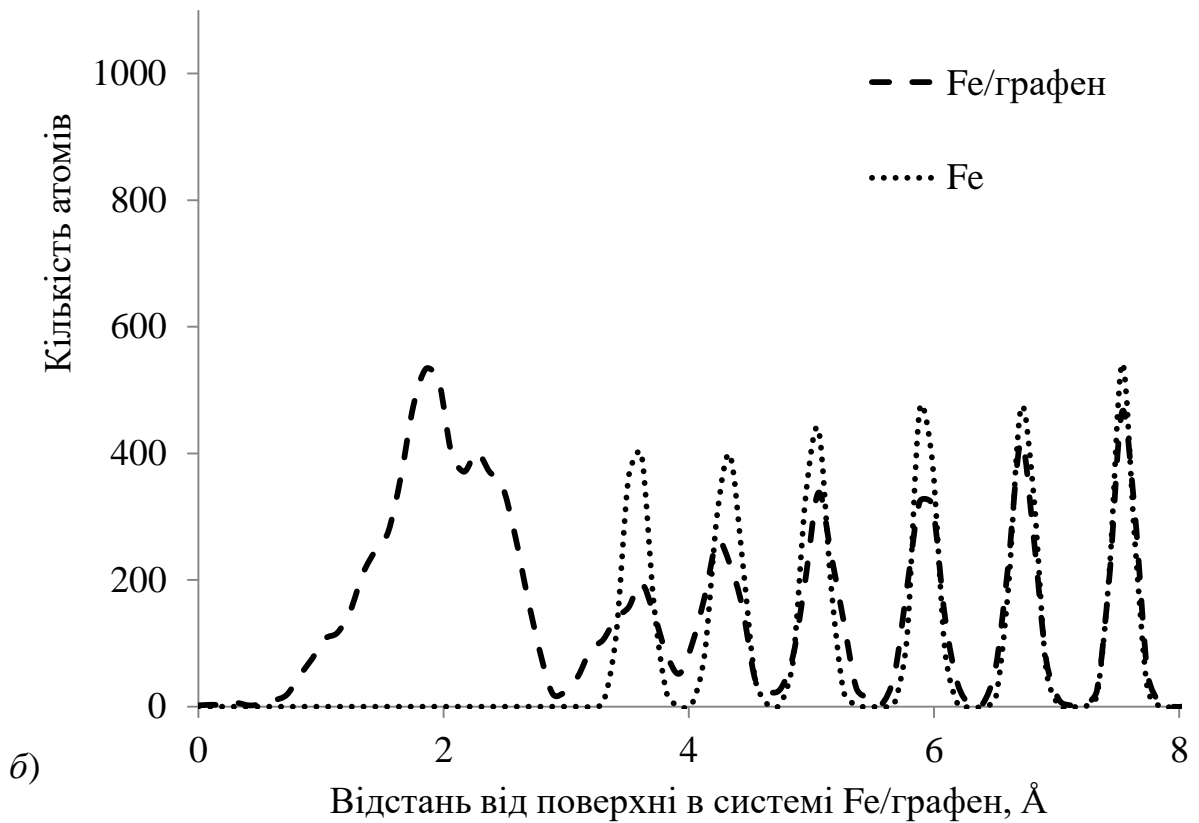


Рисунок 3.16 – Розподіл атомів по нормалі до поверхні в системах Fe (111)/графен (перший пік від поверхні – атоми С, далі атоми Fe) та Fe (111) за температур 300 К (а) та 400 К (б)

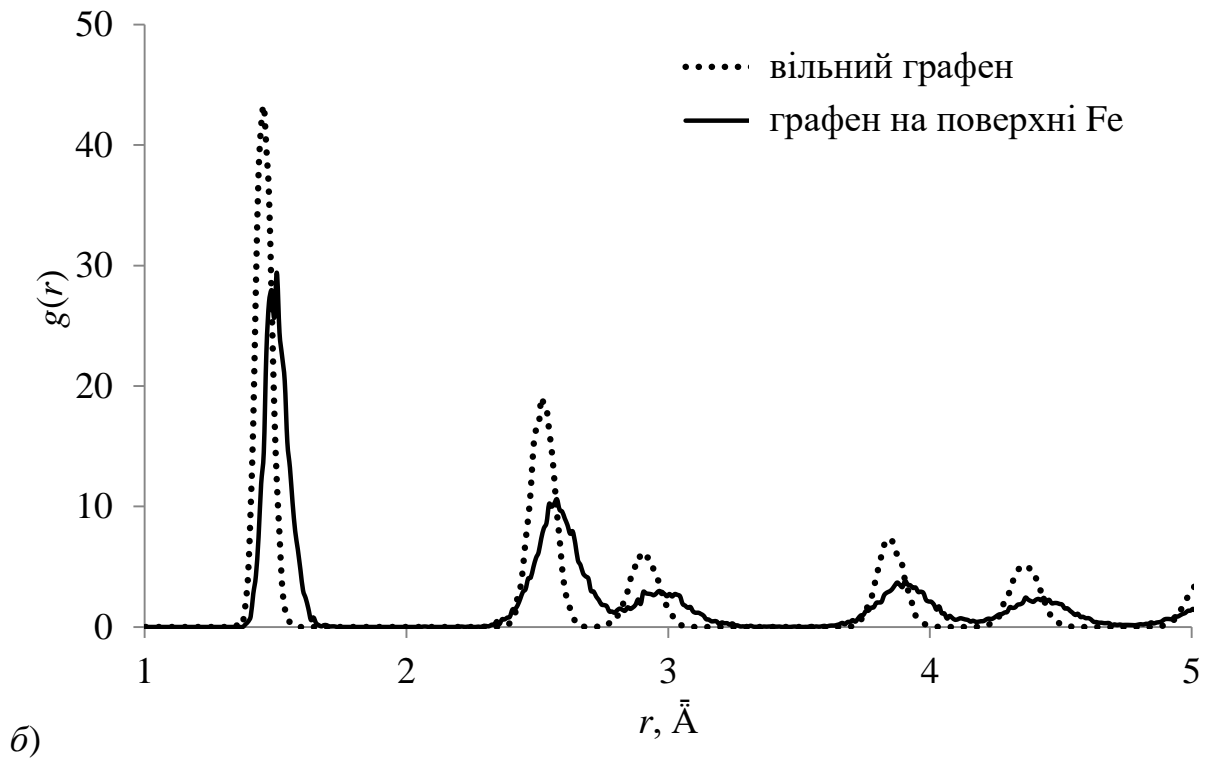
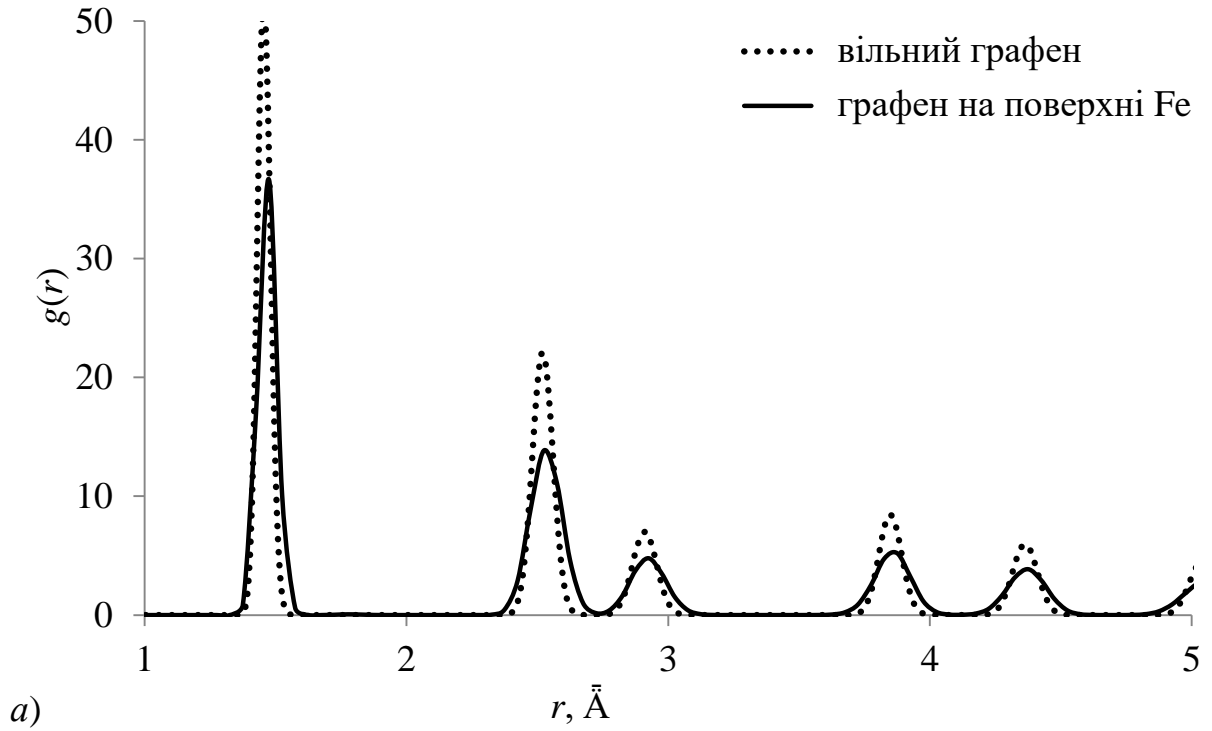


Рисунок 3.17 – Функція радіального розподілу ($g(r)$) для атомів С у вільному графені та у графені на поверхні (111) Fe за температур 300 К (a) та 400 К (б).

На мапі розташування атомів по нормалі до поверхні (рис. 3.19) проявляється певний періодичний рельєф для графену і відповідний йому, але з меншою інтенсивністю, для першого шару Fe. Характер цього рельєфу залежить від кута взаємної орієнтації графену і поверхні Fe. Періодичність рельєфу, яка характерна тільки для грані (111) Fe, виникає завдяки однакою симетрії (гексагональній) графену та поверхневого шару (111) Fe.

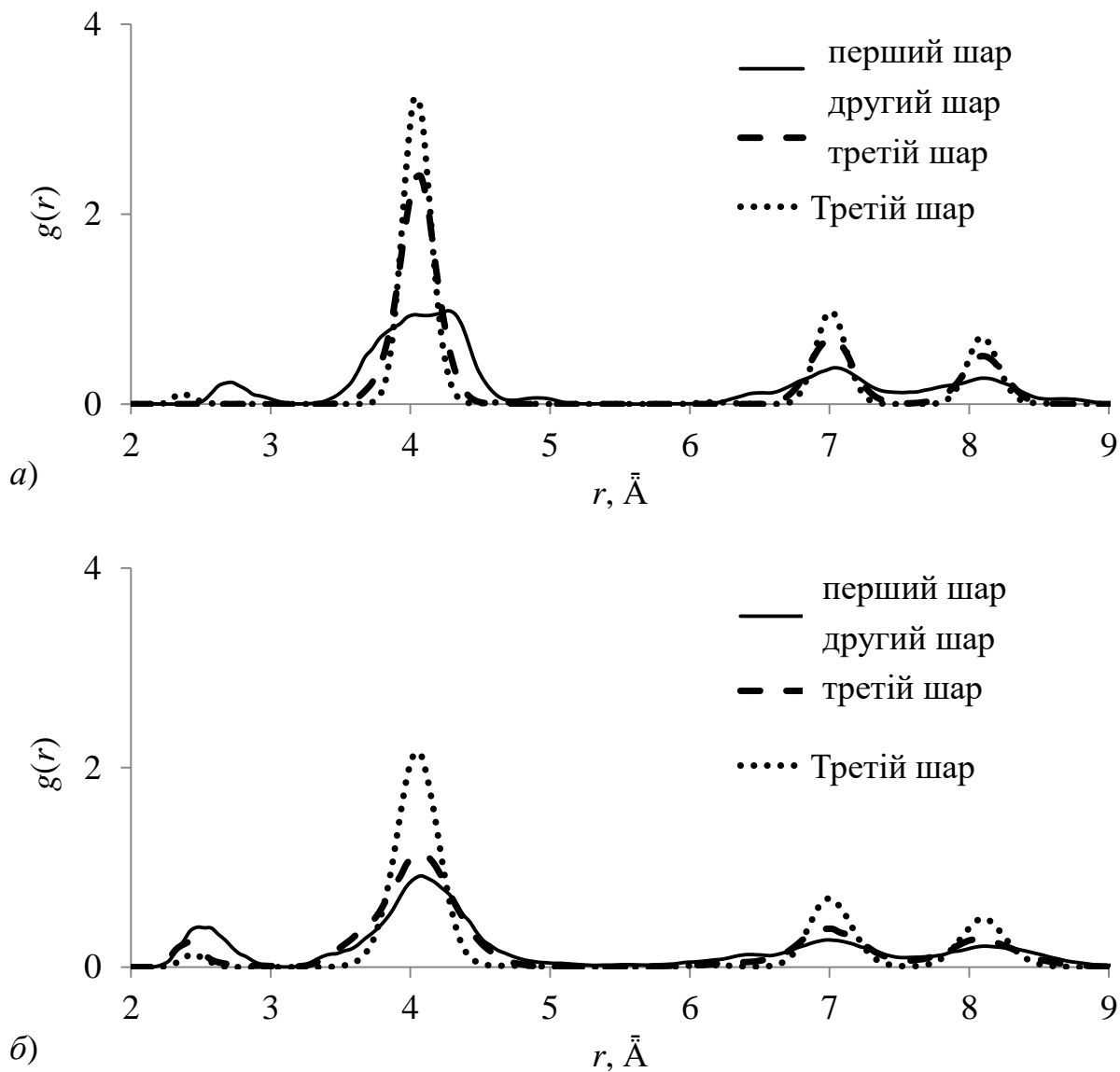


Рисунок 3.18 – Функція радіального розподілу ($g(r)$) атомів Fe в приповерхневих шарах системи Fe (111)/графен за температур 300 К (а) та 400 К (б)

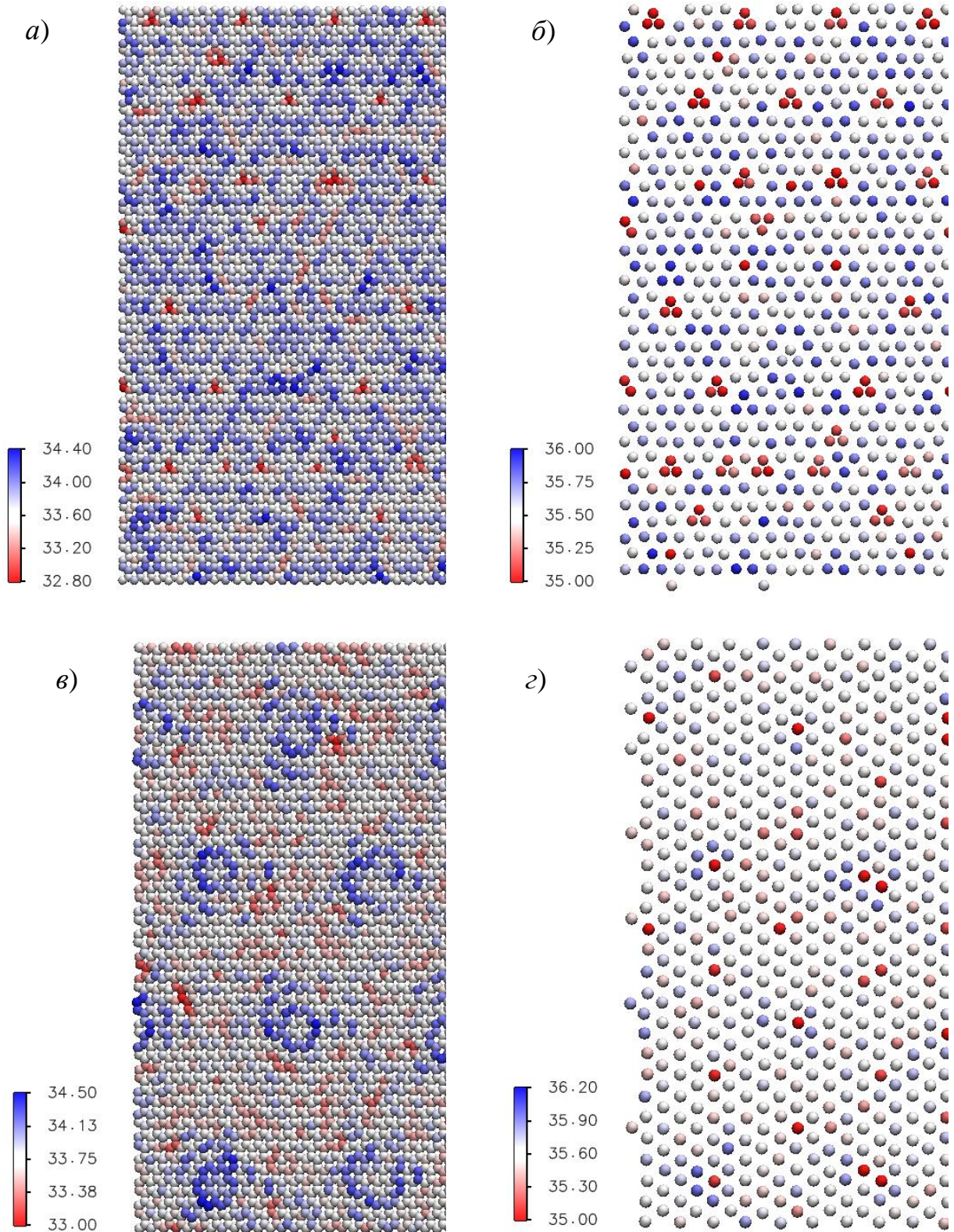


Рисунок 3.19 – Мапи розподілу атомів по нормалі до поверхні в системі Fe (111)/графен при 300 К (розмірність Å): *a* – графен, *б* – перший шар Fe (111) для модельної системи з орієнтацією 5; *в* – графен, *г* – перший шар Fe (111) для модельної системи з орієнтацією 6

3.3 Структурні перетворення на межах розділу "графен-Ti", "графен-Pt" під впливом температури та напружень

3.3.1 Система "графен-Ti"

У попередньому розділі детально розглянуто явища структурної поверхневої релаксації та реконструкції граней Fe до та після нанесення графену за температур 300 К та 400 К. У даному розділі представлений узагальнюючий аналіз структурних перетворень поверхні Ti до та після нанесення графену.

Як відомо, Ti за нормальних умов має ГЦП гратку, для якої найбільш стабільними з точки зору структурних трансформацій є площини (0001), (1 $\bar{1}$ 00), (11 $\bar{2}$ 0). Тому надалі будуть розглянуті грані саме цих площин. За даними, що одержані для заліза, ступінь релаксації та реконструкції поверхні визначається щільністю пакування різних площин. Найбільш щільно спакованою площиною для ГЦП Ti є площина (0001) і щільність її пакування за нормальних умов складає $1,323 \times 10^{-19}$ атом / м². Для зручності в подальшому будемо використовувати щільність пакування усіх граней саме відносно цієї площини. Таким чином відносна щільність пакування для площини (0001) буде дорівнювати 1; для площини (1 $\bar{1}$ 00) – 0,9412; для площини (11 $\bar{2}$ 0) – 0,6275.

Спочатку проаналізуємо закономірності процесу багат шарової релаксації поверхні Ti до та після нанесення графену з точки зору кількості задіяних міжплощинних відстаней, які помітно змінюються у порівнянні з рівноважним значенням для об'єму. Під час аналізу за інтенсивність процесу приймається значення максимального відхилення міжплощинної відстані від рівноважного.

Так для грані (0001) Ti до нанесення графену процес релаксації розповсюджується лише на першу міжплощинну відстань, значення якої збільшується на 0,05 % у порівнянні з цим значенням у об'ємі. Після нанесення графену глибина впливу збільшується до двох міжплощинних відстаней від

поверхні з максимальним відхиленням від рівноважного значення +1,5 % для першої площини.

Для грані $(1\bar{1}00)$ Ti збурення від поверхні досягають 2-ох та 5-ти міжплощинних відстаней відповідно до та після нанесення графену. Максимальне відхилення від значення в об'ємі для обох випадків зафіксоване для першої від поверхні міжплощинної відстані і складає -10 % та -30 % відповідно до та після нанесення графену.

Для найменш щільно спакованої грані $(11\bar{2}0)$ Ti після нанесення графену кількість міжплощинних відстаней збільшується з 3-ох до 4-ох. Максимальне відхилення міжплощинної відстані від об'ємного значення, до нанесення графену спостерігається для першої міжплощинної відстані і становить 15 %, а після нанесення графену – для другої і становить 6 %.

У всіх випадках підвищення температури з 300 К до 400 К не змінює характер структурної релаксації поверхневих шарів, лише дещо змінюються абсолютні значення міжплощинних відстаней.

Отже, можна зробити висновок, що інтенсивність процесу релаксації поверхні Ti до нанесення графену корелює зі щільністю пакування граней (рис. 3.20), проте після нанесення графену ця кореляція зникає. Це свідчить про те, що вплив графену на цей процес залежить не тільки від щільності пакування відповідних поверхневих площин Ti , а й від інших факторів, наприклад ступеня співпадіння параметрів ґраток Ti та графену на інтерфейсі. Інтенсивність процесу поверхневої релаксації після нанесення графену може як збільшуватись, наприклад для випадку (0001) , $(1\bar{1}00)$ Ti , так і зменшуватись – для випадку $(11\bar{2}0)$ Ti .

Другим фактором, який представляє інтерес, є структурна стабільність поверхневих шарів Ti та графену. Для цього проаналізуємо розподіл атомів за нормаллю до поверхні та функції радіального розподілу в поверхневих шарах Ti та у графені, як до, так і після його нанесення. Для всіх випадків до нанесення графену помітних структурних трансформацій в поверхневих шарах Ti не фіксується.

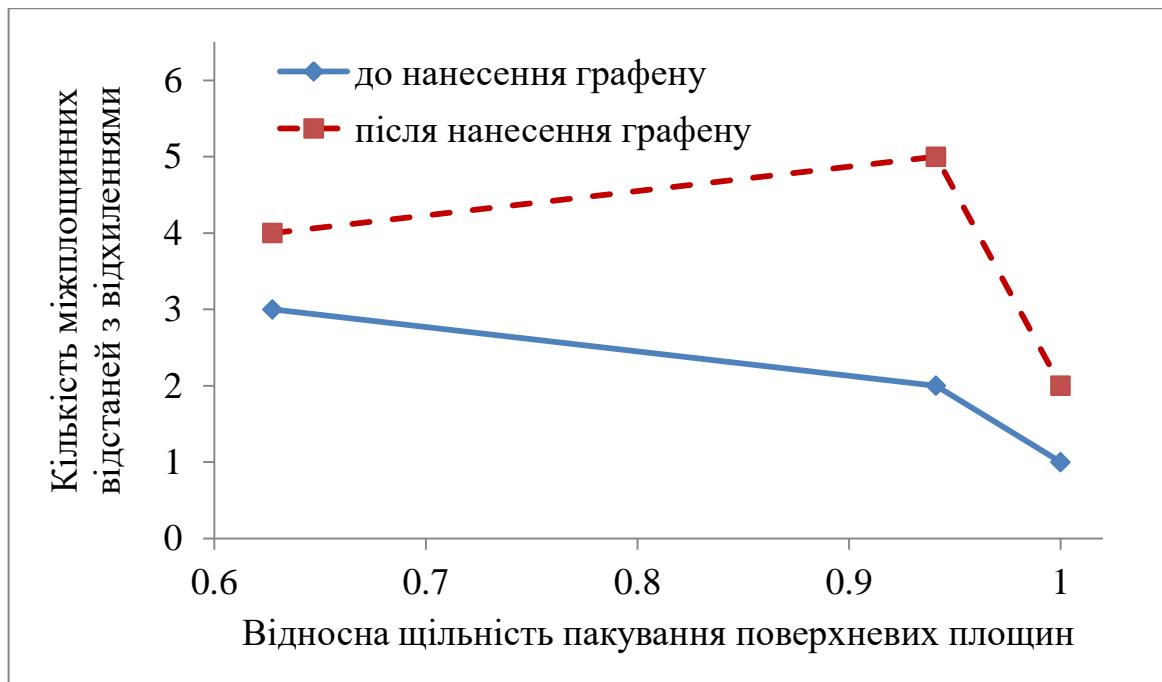


Рисунок 3.20 – Залежність кількості релаксованих міжплощинних відстаней T_i до та після нанесення графену від щільності пакування поверхневих площин

Нанесення графену на поверхню грані (0001) T_i обумовлює структурні зміни лише першої міжплощинної відстані, яка зменшується приблизно на $0,1 \text{ \AA}$ з несиметричним статичним розкидом, який проявляється більш помітно з боку графена. Графен залишається при цьому стабільним, середня відстань між атомами вуглецю збільшується не більше ніж на $0,05 \text{ \AA}$. Як для поверхневого шару T_i , так і для графену спостерігається певний симетричний рельєф. Коливання між найменшим та найбільшим значенням для T_i складає $0,7 \text{ \AA}$, а для графену – $1,4 \text{ \AA}$. Виявлений симетричний характер рельєфу, як і для випадку Fe, є наслідком узгодження кристалографічної симетрії грані (0001) T_i і графену.

У випадку коли графен наноситься на поверхню грані $(1\bar{1}00) T_i$, то помітні зміни спостерігаються вже для перших двох міжплощинних відстаней, значення яких зменшується на 30 %. Чітка границя між цими площинами зникає, фактично формується одна релаксована область з двома розділеними за нормаллю до поверхні положеннями атомів. Не дивлячись на те, що середня

відстань між атомами Ti (ближній порядок) у цій області не змінюється, дещо спотворюється дальній порядок – атоми у третій координаційній сфері і далі починають займати нові положення. Але графен при цьому залишається структурно стабільним. У процесі зазначених трансформацій виникає рельєф без чіткої періодичності, з перепадами висот у 0,2 Å для шару Ti та 1,4 Å – для шару графену.

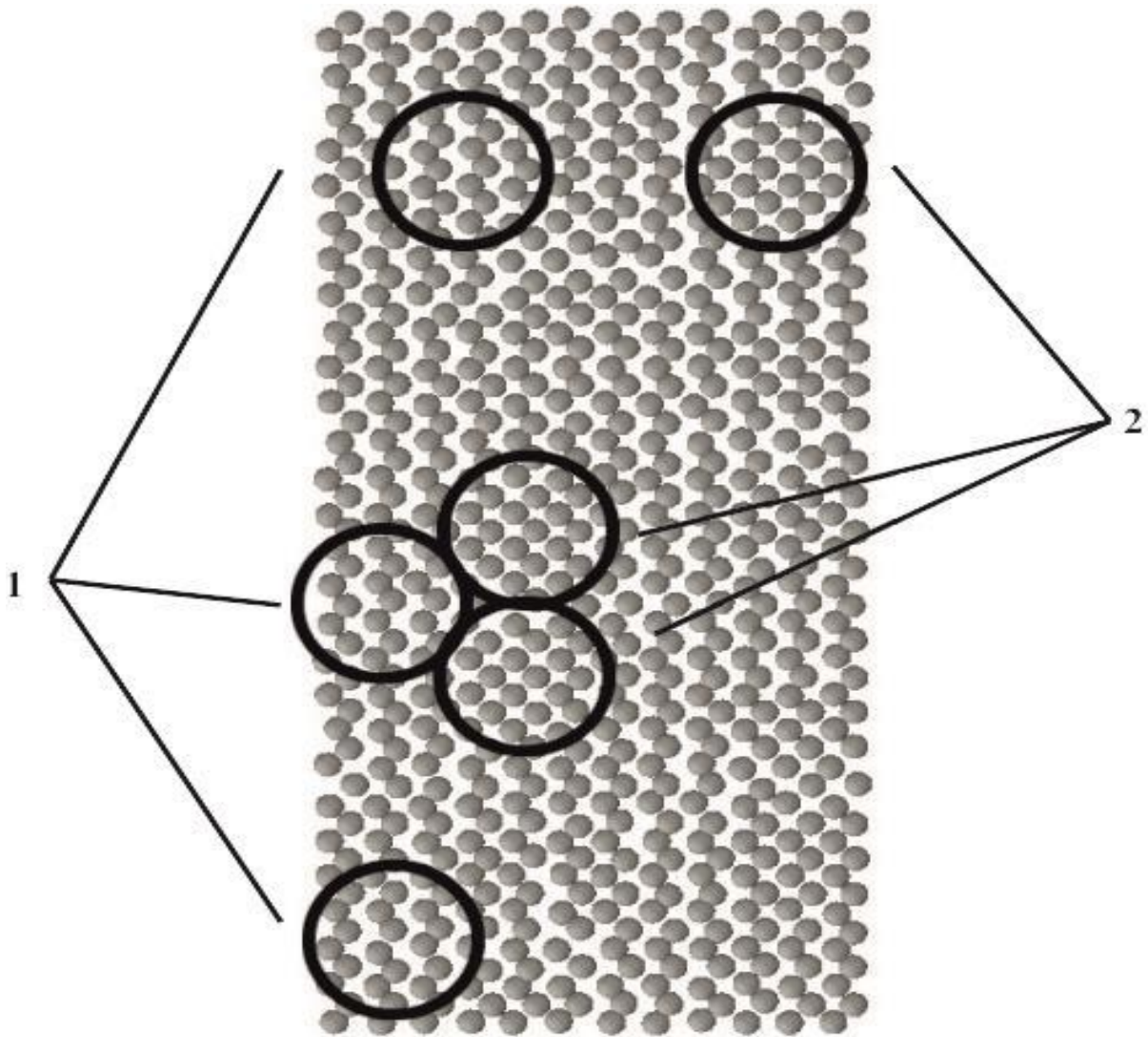
Нанесення графену на поверхню грані (11 $\bar{2}$ 0) Ti спричиняє найбільші структурні зміни серед трьох розглянутих випадків. Кількість атомів Ti у першій координаційній сфері зменшується на 37 %. Значення міжплощинної відстані для першої координаційної сфери збільшується з 2,88 Å до 3,03 Å, а кількість атомів зменшується на відстанях 4,13 Å, 4,68 Å, 5,13 Å, також спостерігаються нові значення міжатомної відстані – 3,58 Å, 4,83 Å, які не характерні для інших граней. Досить суттєво порушується і більш дальній порядок. Структуру першого від поверхні шару Ti після нанесення графену представлено на рис. 3.21. Можна спостерігати як мінімум два різновиди структурних кластерів, один з яких не є характерним для цієї площини. Рельєф, який виникає у першому шарі Ti та графені, має смугастий характер з найбільшими серед розглянутих трьох випадків перепадами висот: 1,0 Å для Ti та 1,6 Å для графену. При цьому графен практично не зазнає структурних змін.

Таким чином реконструкція першого від поверхні шару Ti після нанесення графену має фрагментарний характер, як для паралельного, так і для нормального до поверхні напрямків.

Зміна температури від 300 K до 400 K не впливає на характер структурних перетворень граней (0001), (1 $\bar{1}$ 00) Ti, а для грані (11 $\bar{2}$ 0)Ti обумовлює збільшення об'єму реконструйованих кластерів з 37 % до 50 %.

Третім фактором, який фактично є основною рушійною силою структурних перетворень, є напруження. У даному випадку напруження виникають з декількох причин: 1 – вплив вільної поверхні (компенсуються відсутні атомні зв'язки); 2 – взаємодія поверхневих атомів Ti з атомами вуглецю, індукована нанесенням графену (у цьому випадку напруження суттєво

залежать від ступеня співпадіння параметрів ґраток); 3 – температурний фактор, який фактично задає рівень цих напружень.



1 – кластери із структурою, характерною для цієї грані

2 – кластери з реконструйованою структурою

Рисунок 3.21 – Розташування атомів у першому шарі грані $(11\bar{2}0)$ Ti після нанесення графену за температури 400 К

Третім фактором, який фактично є основною рушійною силою структурних перетворень, є напруження. У даному випадку напруження виникають з декількох причин: 1 – вплив вільної поверхні (компенсуються відсутні атомні зв'язки); 2 – взаємодія поверхневих атомів Ti з атомами вуглецю, індукована нанесенням графену (у цьому випадку напруження суттєво

залежать від ступеня співпадіння параметрів ґраток); 3 – температурний фактор, який фактично задає рівень цих напружень.

Якщо рівень напружень достатній, він обумовлює певні структурні перетворення, внаслідок яких величина напружень зменшується (оскільки енергія витрачається). Розглянемо більш докладно напруження з урахуванням наведених вище факторів для різних граней (0001), (1 $\bar{1}$ 00), (11 $\bar{2}$ 0) Ті.

До нанесення графену процес структурної релаксації цих граней має аналогічний характер, і як вже зазначалося вище, реконструкції не відбувається. Значення напружень залежать переважно від щільності пакування різних граней: із збільшенням щільності пакування, рівень напружень також зростає. Нормальна до поверхні складова тензору напружень (складова Z) для граней (0001), (1 $\bar{1}$ 00) Ті має найменші значення, а для грані (11 $\bar{2}$ 0) Ті – навпаки найбільші. Абсолютні значення цієї величини наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Значення напружень до та після нанесення графену на поверхню Ті за температур 300 К та 400 К

Температура 300 К						Температура 400 К					
Модель	Орієнтація поверхні Ті	Напруження, МПа $\pm 0,5$				Модель	Орієнтація поверхні Ті	Напруження, МПа $\pm 0,5$			
		Результуюче значення	Складова X	Складова Y	Складова Z			Результуюче значення	Складова X	Складова Y	Складова Z
до нанесення графену											
1	(0001)	-42	-59	-59	-7	7	(0001)	-35	-49	-49	-6
2	(1 $\bar{1}$ 00)	-35	-41	-53	-12	8	(1 $\bar{1}$ 00)	-27	-28	-43	-11
3	(11 $\bar{2}$ 0)	-24	-13	-31	-28	9	(11 $\bar{2}$ 0)	-17	-5	-19	-27
після нанесення графену											
4	(0001)	-22	-30	-30	-4	10	(0001)	-14	-19	-21	-0,8
5	(1 $\bar{1}$ 00)	-8	-11	-0,3	-11	11	(1 $\bar{1}$ 00)	-0,2	0,7	8	-10
6	(11 $\bar{2}$ 0)	-48	-60	-48	-35	12	(11 $\bar{2}$ 0)	-38	-45	-34	-35

Після нанесення графену напруження змінюються, але якої-небудь однозначної закономірності не спостерігається – для граней (0001) , $(1\bar{1}00)$ Ti їх значення зменшуються, а для грані $(11\bar{2}0)$ Ti – навпаки збільшуються. При цьому нормальна до поверхні складова тензору напружень (складова Z) зазнає найменших змін і для грані $(11\bar{2}0)$ Ti вже не набуває найбільшого значення. Слід відмітити грань $(1\bar{1}00)$ Ti , для якої після нанесення графену фіксуються найменші напруження (за температури 400 К вони майже дорівнюють нулю) і, як відмічалось раніше, найбільша глибина релаксації поверхневих шарів (табл. 3.4).

Підвищення температури з 300 К до 400 К у всіх випадках сприяє зменшенню напружень за абсолютною величиною. Для нормальної до поверхні складової тензору напружень (складова Z) вплив температури є мінімальним, а найбільш значні зміни відбуваються за рахунок складових, які є паралельними до поверхні (складові X та Y) (табл. 3.4).

3.3.2 Система "графен-Pt"

В частині 3.2 були детально розглянуто перетворення структури поверхневих шарів граней Fe до та після нанесення графену за температур 300 К та 400 К. В цій частині буде представлений узагальнюючий аналіз результатів аналогічних досліджень для граней Pt .

Як відомо Pt за нормальних умов має ГЦК гратку. Найбільш стабільні поверхні для ГЦК гратки утворюються на (001) , (011) та (111) площинах. Тому будуть розглянуті грані утворенні саме на цих площинах. За даними отриманими в попередніх розділах відомо що, ступінь релаксації та реконструкції поверхні матеріалу залежить від щільності пакування її поверхневих площин. Найбільш щільно спакованою площиною в ГЦК гратці є площина (111) . Для Pt щільність пакування цієї грані за нормальних умов становить $1,503 \cdot 10^{19}$ атом/м². Для зручності надалі будемо використовувати щільність пакування відносно площини (111) Pt . Відповідно для площини

(111) Pt ця величина буде дорівнювати 1, для площини (001) Pt – 0,866, для площини (011) Pt – 0,612.

Для виявлення глибини і сили впливу вільної поверхні аналізувалися кількість міжплощинних відстаней значення яких змінилося у порівнянні з рівноважними значеннями у об'ємі та максимальні значення цих відхилень.

Грані (111), (001) Pt характеризується зміною тільки першої міжплощинної відстані від поверхні з єдиним і відповідно максимальним значенням відхилення від рівноважних об'ємних у 1,7 % та -0,7 % відповідно. Для грані (011) Pt вплив вільної поверхні був зафіксований вже на глибину чотирьох міжплощинних відстаней від поверхні з максимальним значенням відхилення у -12,6 % для першої міжплощинної відстані (рис. 3.22, 3.23).

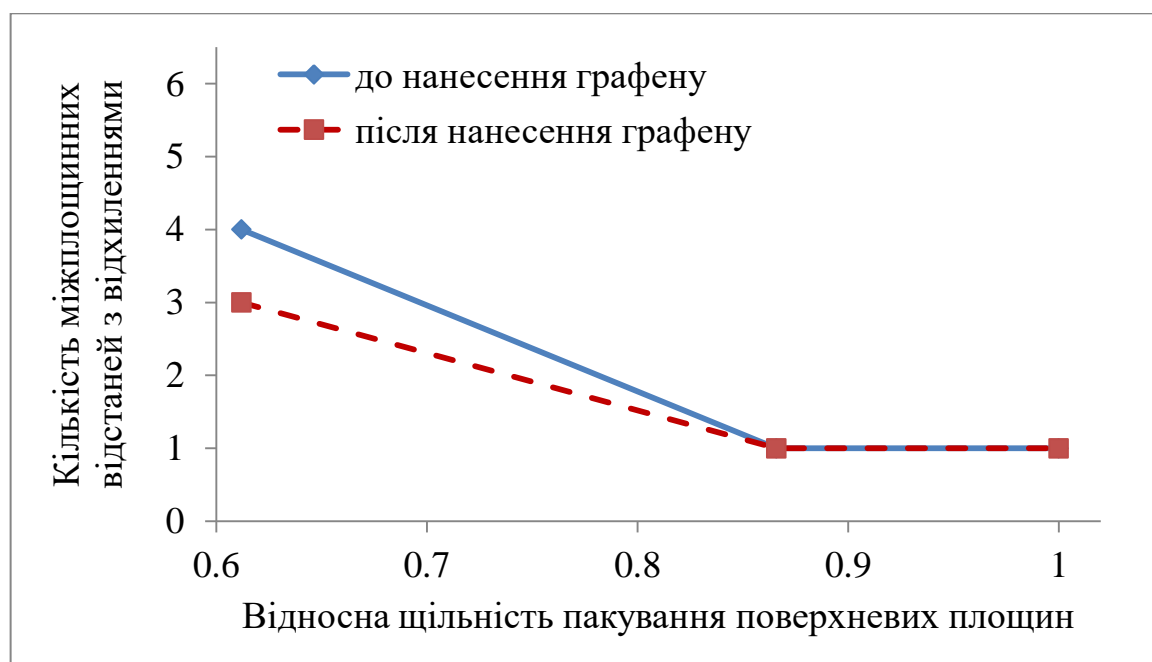


Рисунок 3.22 – Залежність глибини впливу вільної поверхні до та після нанесення графену від щільності пакування поверхневих площин Pt

Нанесення шару графену на грані (111) та (001) Pt не призводить до зміни кількості міжплощинних відстаней з відхиленнями і максимальні значення цих відхилень для грані (111) Pt незначні (у межах похибки обчислень), а для грані (001) Pt значення максимального відхилення збільшується до 1 %. А от

найменш щільно спакована, з трьох розглянутих, грань (011) Pt зазнала більш помітного впливу. Кількість міжплощинних відстаней, які зазнали впливу, зменшилася до 3 і максимальне відхилення змінилося з $-12,6\%$ до $2,7\%$ (рис. 3.22, 3.23).

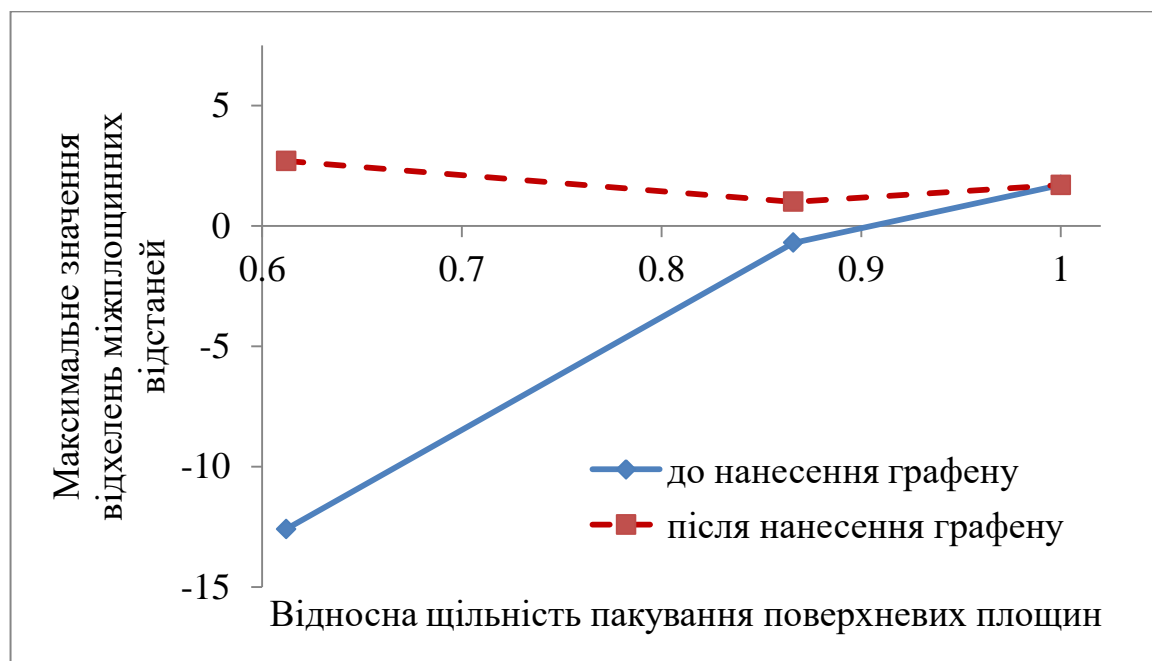


Рисунок 3.23 – Залежність значень максимальних відхилень міжплощинних відстаней від рівноважних у об'ємі до та після нанесення графену від щільності пакування поверхневих площин Pt

Підвищення температури з 300 К до 400 К для граней (111) та (001) Pt не призводить до зміни характеру впливу, лише дещо змінюються абсолютні значення міжплощинних відстаней. Таке саме підвищення температури для грані (011) Pt до нанесення графену також не призводить до зміни характеру впливу, а от після нанесення графену глибина впливу збільшується і дорівнює чотирьом міжплощинним відстаням, також змінюються і значення максимального відхилення, яке вже становить $-10,5\%$ для першої міжплощинної відстані.

Для з'ясування ступеня структурної стабільності в поверхневих шарах Pt та шарі графену були проаналізовані: розподіл атомів по нормалі до поверхні та радіальний розподіл атомів у шарах.

Для всіх розглянутих граней Pt до нанесення графену функція радіального розподілу в поверхневих шарах майже ідеально повторює таку саму для шарів в об'ємі, що свідчить про те що структура шарів залишається стабільною. Це також підтверджує і розподіл атомів по нормалі до поверхні.

Після нанесення графену структура поверхневих шарів Pt на всіх розглянутих гранях також майже не зазнає змін, тобто залишається стабільною. Структурні зміни відбуваються лише у шарі графену.

На грані (111) Pt шар графену зберігає свою структуру, хоча помітне нерівномірне розтягнення (всі піки функції радіального розподілу розширюються та зміщуються в бік більших радіусів). Середня відстань між атомами С у шарі графену збільшується з 1,45 Å до 1,55 Å. Як показує аналіз розподілу атомів по нормалі до поверхні – атоми С переважно розташовуються у двох позиціях (роздвоєння піку), тобто шару графену на цій грані притаманний певний періодичний рельєф. Як було відмічено раніше, періодичність малюнку рельєфу виникає в наслідок співпадіння симетрії структури поверхневого шару грані Pt та шару графену.

На грані (001) Pt шар графену структурно залишається стабільним, значення середньої відстані між атомами незначно збільшується з 1,45 Å до 1,46 Å. Атоми С в шарі графену також мають два переважні положення у розташуванні по нормалі до поверхні, тобто також характерний певний рельєф з нечіткою періодичністю і меншими перепадами у порівнянні з рельєфом графену та грані (111) Pt.

Для шару графену на грані (011) Pt також як і для грані (001) Pt характерний високий рівень структурної стабільності, значення середньої відстані між атомами незначно збільшується з 1,45 Å до 1,46 Å. Але на функції радіального розподілу для цієї грані з'являється новий, не характерний для шару графену пік на радіусі у 2,05 Å з низькою інтенсивністю. Це свідчить про

те, що в шарі графену виникають невеликі області з реконструйованою структурою загальним об'ємом не більше 0,1 % (рис. 3.24).

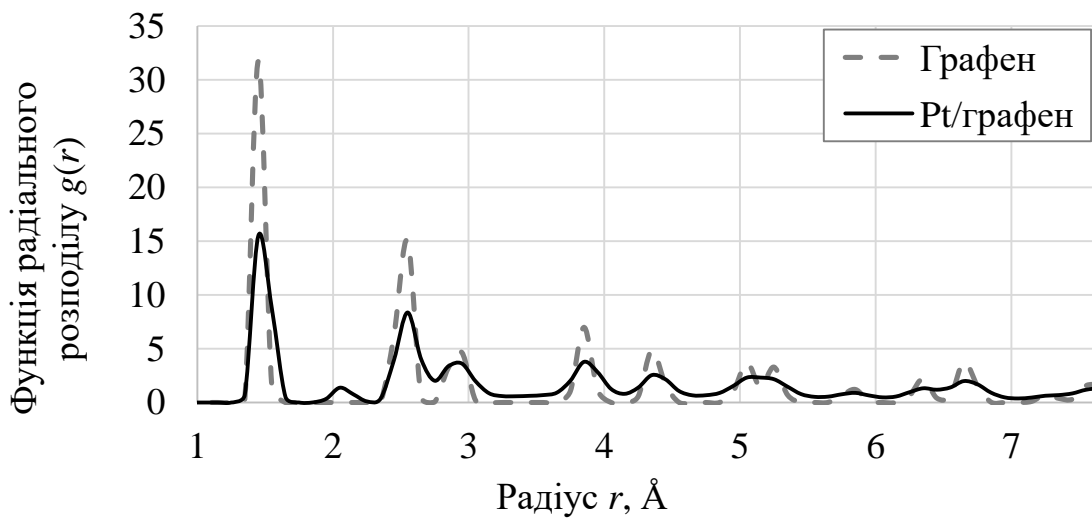


Рисунок 3.24 – Графіки функції радіального розподілу графену до та після нанесення на грань (011) Pt

Підвищення температури з 300 К до 400 К не впливає на структурну стабільність поверхневих шарів розглянутих граней Pt, але впливає на шар графену. У всіх випадках шар графену більш стабілізується. Якщо за температури 300 К переважні положення атомів С по нормальні до поверхні мали дві позиції, то за 400 К переважає тільки одна позиція. Не характерні для графену розташування атомів на відстані 2,05 Å на грані (011) Pt майже зникають.

Аналіз напружень і їх тензорів в системах (001), (011), (111) Pt до та після нанесення графену (табл. 3.5) показав високу стабільність у порівнянні з раніше розглянутими системами Fe та Ti.

До нанесення графену для всіх граней Pt характерний не високий, майже однаковий рівень напружень від -7,3 МПа до -10 МПа. В основному це напруження в паралельних поверхні напрямках (складові X та Y тензору напружень). Напруження в перпендикулярному поверхні напрямку (складова Z) майже відсутні.

Після нанесення шару графену майже на 40 % зменшуються напруження в системі (001) Pt у порівнянні з напруженнями до нанесення графену. Для системи (011) Pt при 400 К зафіксовані більші напруження ніж для тієї ж системи при 300 К, це корелює зі структурними перетвореннями, які відбуваються в цій системі при даному переході. Для грані (111) Pt ситуація залишається майже без змін, напруження змінюються в межах похибки.

Таблиця 3.5 – Напруження в системах (001), (011), (111) Pt до та після нанесення графену при температурах 300 К та 400 К

Температура 300 К						Температура 400 К					
Номер моделі	Орієнтація верхнього шару Pt	Напруження, МПа $\pm 0,5$				Номер моделі	Орієнтація верхнього шару Pt	Напруження, МПа $\pm 0,5$			
		Загальне	Складова X	Складова Y	Складова Z			Загальне	Складова X	Складова Y	Складова Z
до нанесення графену											
1	(001)	-10	-14	-14	-1,9	7	(001)	-9,9	-14,1	-14,1	-1,6
2	(011)	-7,3	-4,6	-15	-2,4	8	(011)	-7,7	-4,9	-15,4	-2,7
3	(111)	-8,1	-12,3	-12,3	-0,1	9	(111)	-8,4	-12,6	-12,6	-0,2
після нанесення графену											
4	(001)	-5,7	-8,4	-7,8	-1	10	(001)	-6,1	-9,6	-8,7	0,4
5	(011)	-6,9	-5,6	-12,7	-2,3	11	(011)	-8,6	-6,7	-16,5	-2,5
6	(111)	-8,7	-12,3	-12,3	-1,5	12	(111)	-7,9	-12	-12	0,1

Узагальнюючи всі результати цієї частини можна сказати, що грань (111) Pt серед інших граней Pt є найкращим кандидатом для виготовлення композиційних матеріалів, які передбачають нанесення графену на поверхню. Поверхневі шари грані (111) Pt мають найбільшу щільність пакування, що обумовлює найкращу структурну та термічну стабільність при нанесенні на них графену. Також спорідненість параметрів ґраток поверхневого шару грані (111) Pt та шару графену забезпечують низький рівень напружень, що додає цій

системі стабільності, а співпадіння структурної симетрії забезпечує анізотропність поверхневих властивостей, що являється важливим технологічним параметром.

3.4 Загальні закономірності процесів структурної релаксації та реконструкції для систем "графен-метал (Fe, Ti, Pt)"

Результати моделювання процесів релаксації та реконструкції поверхневих шарів Fe, Pt, Ti із різним типом кристалічної ґратки з врахуванням кристалографічної орієнтації поверхні (грані (001), (011), (111) – для ОЦК Fe і ГЦК Pt, та грані (0001), (1 $\bar{1}$ 00), (11 $\bar{2}$ 0) – для ГЦП Ti до та після нанесення графену із варіюванням кута спряження кристалічних ґраток графену та металу для різних температур – 300 К і 400 К дозволили встановити наступні закономірності:

1. З досліджених граней Fe, Pt, Ti без графену найбільш структурно та термічно стабільною є грані з максимальною щільністю пакування: для ОЦК Fe – (011), для ГЦК Pt – грань (111), для ГЦП Ti – грань (0001).

2. Релаксація поверхневих шарів розглянутих граней Fe, Pt, Ti залежить від рівня виникаючих напружень під впливом вільної поверхні. Із зменшенням щільності пакування кристалографічних площин (для ОЦК ґратки в порядку (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111), для ГЦК – (111) \rightarrow (001) \rightarrow (011), для ГЦП – (0001) \rightarrow (1 $\bar{1}$ 00) \rightarrow (11 $\bar{2}$ 0)) зменшується рівень, але збільшується кількість кристалографічних площин, задіяних у процесі поверхневої релаксації (для грані (111) Fe – це 8 атомних шарів, для (011) Fe, (111) Pt, (0001) Ti – моношар). При цьому нормальна до поверхні складова вектору напружень завжди близька до нуля, а його складові в інших напрямках відмінні від нульових значень. Однозначної кореляції рівня напружень з типом кристалічної ґратки металу та її параметрами після нанесення графену не виявлено.

3. Із збільшенням кількості кристалографічних площин, задіяних у процесі релаксації, вона набуває осцилюючого характеру – додатні відхилення

значень поверхневих міжплощинних відстаней періодично змінюються на від'ємні.

4. Структура графену залишається стабільною на всіх досліджуваних гранях (001), (011), (111) Fe за температур 300 К та 400 К. Найбільший розтяг графену зафіксований для грані (111) Fe за температури 400 К і складає близько 2,7 %. У всіх випадках нанесення графену на металеву поверхню він набуває певного рельєфу за рахунок відмінності параметрів кристалічних ґраток вуглецю та металу.

5. Нанесення графену не змінює кількості площин, задіяних до процесу поверхневої релаксації, але абсолютні значення відхилень поверхневих значень міжплощинних відстаней від рівноважного значення в об'ємі суттєво змінюються (навіть з від'ємного значення на додатне). При цьому максимальне відхилення міжплощинної відстані для Fe та Ti збільшується приблизно на 15 %, а для Pt – на 12,5 % із зменшенням щільності пакування кристалографічних площин.

6. У системах "графен-метал" процес структурної реконструкції відбувається тільки для вибіркового кристалографічних площин деяких металів і проявляється у максимальному ступені для найменш щільно спактованих площин за підвищеної температури. Для усіх досліджених площин Pt (111), (001), (011) реконструкції структури поверхневих шарів під дією графену взагалі не відбувається. Серед площин (0001), (1 $\bar{1}$ 00), (11 $\bar{2}$ 0) Ti під дією графену спостерігається часткова реконструкція (близько 37 %) першого поверхневого шару тільки для найменш щільно спактованої грані (11 $\bar{2}$ 0) Ti. При цьому з підвищенням температури характер структурної реконструкції не змінюється, а загальний об'єм реконструйованої області збільшується на ~ 50 %. Максимальний ефект виявлений для Fe – усі його досліджувані грані (001), (011), (111) зазнають реконструкції за температур 300 К та 400 К під впливом графену, але кількість реконструйованих площин обмежується першою, окрім грані (111) Fe за температури 400 К – для цього випадку це 2 площини. Найбільш структурно стабільною є грань (011) Fe з максимальною щільністю

пакування, а найменш стабільною – грань (111) Fe з мінімальною щільністю пакування.

Часткова (близько 3 %) реконструкція структури графену (без втрати його суцільності) виявлена виключно для найменш щільно спакованої грані (011) Pt, об'єм реконструйованої області з підвищенням температури з 300 К до 400 К значно зменшується і не перевищує 0,1 %. При цьому нанесення графену саме на цю грань обумовлює появу в структурі графену нехарактерної міжатомної відстані 2,05 Å.

7. Відмінністю процесу реконструкції від класичних прикладів, є формування у поверхневих шарах металу окремих фрагментарних областей з нехарактерною для аналізуємих площин симетрією, зокрема, на гранях Fe (011) та Fe (001) з'являються кластери з розташуванням атомів на відстані близько 3,29 Å (не притаманним жодній з граней), а на грані (111) – кластери зі структурою грані (011). Для грані (11 $\bar{2}$ 0) Ti реконструкція має складний характер оскільки міжатомні відстані зазнають суттєвих змін: перша координаційна відстань збільшується з 2,88 Å до 3,03 Å; відстані 4,13 Å, 4,68 Å, 5,13 Å практично зникають, їх замінюють нові характерні відстані – 3,58 Å, 4,83 Å; суттєво порушується і дальній порядок.

Загальний об'єм реконструйованого матеріалу визначається щільністю пакування кристалічної ґратки і ступенем співпадіння кристалографічних параметрів графену та поверхневої площини. Чим менша щільність пакування поверхневої площини металу – тим більший об'єм реконструйованих фрагментів.

8. Кут взаємної орієнтації графену та поверхневої площини металу несуттєво впливає на процеси релаксації та реконструкції: він обмежується перерозподілом напружень у паралельних поверхні напрямках та змінами рельєфу графену та металевої поверхні. У випадках співпадіння кристалографічних симетрій графену та поверхневого шару металу (наприклад, для граней (111) Fe, (111) Pt, (0001) Ti) сформований рельєф має чітку періодичність.

Підсумовуючи вищезазначені закономірності можна надати наступні практичні рекомендації.

Оскільки внутрішні ковалентні зв'язки у графені міцніші за внутрішні металеві зв'язки у Fe, Pt, Ti, графен може деформуватися на металевих поверхнях без руйнування структури. Вибір металу для нанесення графену повинен у першу чергу ґрунтуватися на максимальному співпадінні параметрів кристалічних ґраток цього металу та вуглецю. Найкращі результати стосовно структурної та термічної стабільності одержані для найбільш щільно спактованих металевих граней з гексагональною симетрією. У випадку, якщо для таких граней параметри кристалічних ґраток графену та металу будуть суттєво відрізнятися, то перевагу слід надати граням із меншою щільністю пакування, оскільки під дією графену відбудеться реконструкція поверхні металу з релаксацією напружень і така композиція "графен-метал" буде мати цілком задовільну структурну та термічну стабільність для подальших практичних застосувань.

3.5 Аналіз поверхневої самодифузії атомів металу методом молекулярної динаміки

У попередніх розділах на прикладі Fe, Ti, Pt показано, що структура поверхневих шарів може суттєво відрізнятися від об'єму матеріалу. Недосконалість структури обумовлює виникнення певних напружень в приповерхневій області. Фактично в цьому випадку напруження є характеристикою ступеня недосконалості кристалічної будови. Величина і знак цих напружень залежать від кристалографічної орієнтації поверхні, відстані від поверхні тощо.

Як добре відомо, напруження, так само як і температура, впливають на рівноважну концентрацію точкових дефектів (вакансій і міжвузлових атомів) у матеріалі і відповідно на параметри самодифузії.

У даному підрозділі досліджений вплив напружень і температури на рівноважну концентрацію вакансій і відповідно на параметри самодифузії [220]

В якості модельної системи для досліджень методом молекулярної динаміки обрано монокристал Ті. Детально методика досліджень описана у 2 розділі.

Встановлено, що енергія утворення міжвузлових атомів у решітці Ті набагато вища за енергію утворення вакансій. З підвищенням температури енергія утворення вакансій зростає, а енергія утворення міжвузлових атомів зменшується (рис. 3.25), але навіть за температури 1100 К ця різниця залишається досить суттєвою. Добре відомо, що рівноважна концентрація точкових дефектів C_d пропорційна енергії їх утворення E_d

$$C_d \approx \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right), \quad (3.4)$$

де k_B – константа Больцмана;

T – температура.

Таким чином концентрація міжвузлових атомів буде набагато менша за концентрацію вакансій (за температури 300 К – на 10 порядків, за температури 1100 К – на порядок). Крім того очевидно, що дифузійна рухливість міжвузлових атомів в Ті буде набагато меншою ніж вакансій. З урахуванням цих міркувань під час моделювання було зроблене спрощення і досліджувався тільки рух вакансій.

Для визначення внеску вакансій в самодифузію Ті проведено модельні експерименти для розрахункової комірки бездефектного Ті та Ті з вакансіями. Також варіювалась температура – 300 К, 500 К, 700 К, 900 К, 1100 К, та тиск – нульовий, додатній, від’ємний. Для кожної системи були попередньо обраховані: енергія утворення вакансій та рівноважна концентрація вакансій. Після чого проводилось безпосередньо моделювання динаміки руху атомів в цих системах з фіксацією середньоквадратичного зсуву атомів в системі $\langle r^2 \rangle$, за значенням якого та відомим часом t визначались коефіцієнти самодифузії за формулою

$$D_{Ti}^{sim} = \frac{\langle r^2 \rangle}{6t}. \quad (3.5)$$

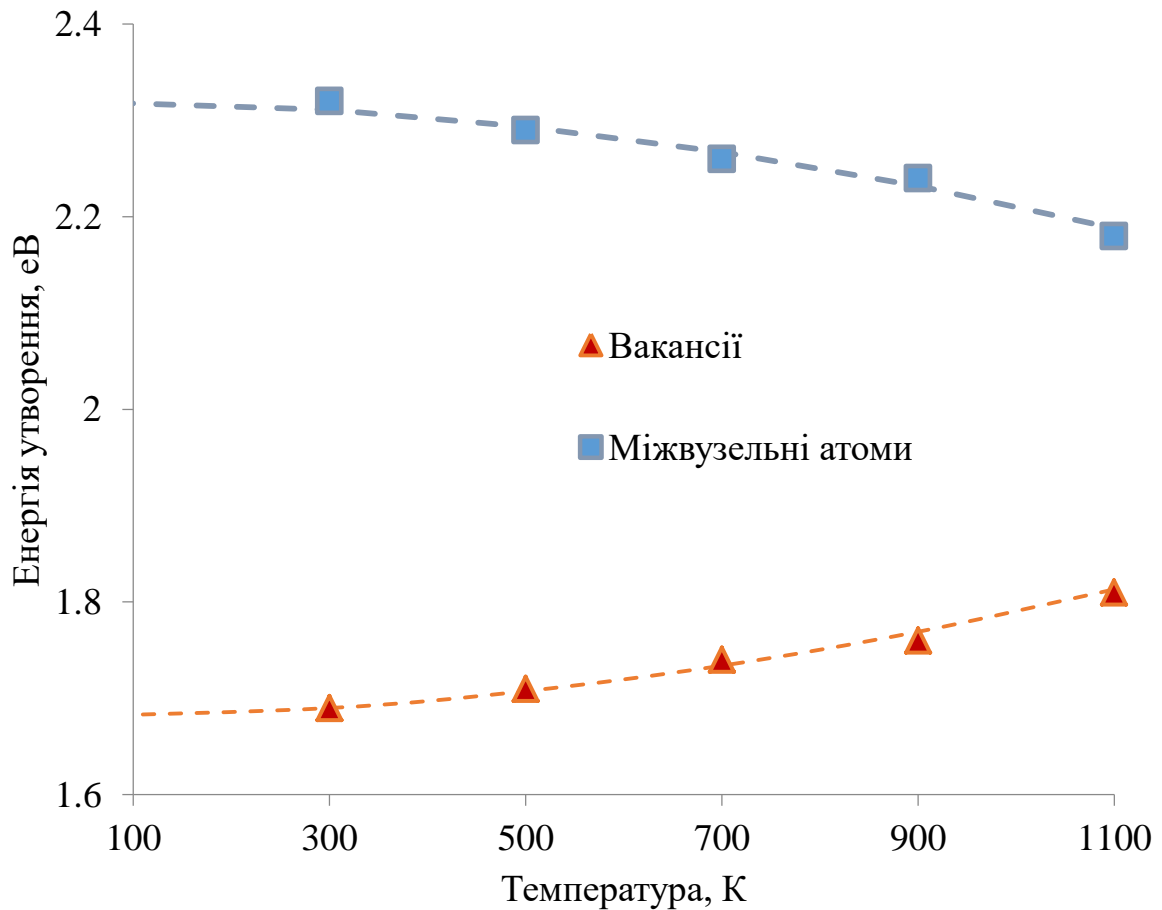


Рисунок 3.25 – Температурна залежність енергій утворення вакансій та міжвузлових атомів у Ті

Коефіцієнт дифузії прямо пропорційний кількості вакансій, тому для визначення реальних коефіцієнтів дифузії D_{Ti} проводилось нормування коефіцієнту дифузії симуляції D_{Ti}^{sim} на рівноважну концентрацію вакансій C_v

$$\frac{D_{Ti}}{C_v} = \frac{D_{Ti}^{sim}}{C_v^{sim}} \Rightarrow D_{Ti} = \frac{C_v D_{Ti}^{sim}}{C_v^{sim}} . \quad (3.6)$$

Отримані значення коефіцієнту самодифузії Ті в залежності від температури для рівноважного стану, тобто за відсутності напружень, представлені на рис. 3.26.

Як було показано у попередніх розділах, вільна поверхня та нанесений на неї графен є плоскими структурними дефектами для ідеального кристалу, які обумовлюють структурні перетворення у поверхневих шарах металів.

Напруження в цих шарах пропорційні ступеню структурної недосконалості і змінюються по глибині від поверхні. Тензор цих напружень визначений окремо для кожного поверхневого шару. Припускалося, що виникнення напружень змінює властивості цих шарів, зокрема дифузійні і для демонстрації цього факту під час моделювання за нерівноважних умов враховувався певний рівень напружень.

За наявності у модельній системі напружень, перш за все, змінюється енергія утворення вакансій. Причому ці зміни відносно ненапруженого стану були не симетричні для напружень різного знаку. За наявності від'ємних напружень (розтяг) енергія утворення вакансій збільшується не так суттєво ($\sim + (0,1 - 0,2)$ eВ), ніж за наявності таких самих напружень протилежного знаку (стиск) ($\sim - (0,3 - 0,5)$ eВ) (рис. 3.27).

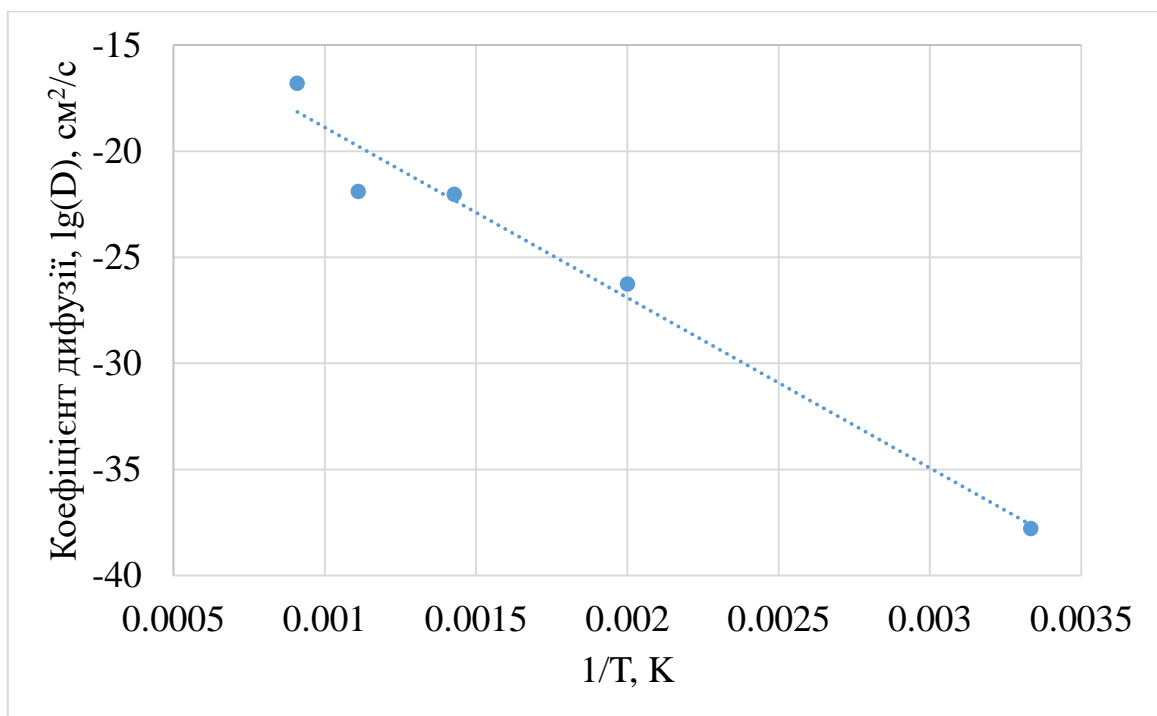


Рисунок 3.26 – Коефіцієнти самодифузії Ti в залежності від температури в координатах Ареніуса

Відповідним чином змінюється і рівноважна концентрація вакансій (рис. 3.28). Дослідження показали, що за тиску в 100 МПа, рівноважна

концентрація вакансій дорівнює значенню, яке в системі без напружень досягається при 1100 К.

Зміни коефіцієнтів дифузії в залежності від додатково прикладених напружень продемонстровані на (рис. 3.29). Рівень напружень та їх знак, як було показано раніше, залежать від кристалографічних орієнтацій поверхні металу та графену, а також температури. Оскільки ці напруження в свою чергу впливають на дифузійну рухливість атомів металу в поверхневих шарах, то представляло інтерес проаналізувати анізотропію коефіцієнтів дифузії для різних граней Ti (0001), $(11\bar{2}0)$, $(1\bar{1}00)$ в залежності від різних за значенням складових тензору напружень. Це можна зробити з допомогою графіків (рис. 3.29). Як бачимо стискаючі напруження суттєво збільшують коефіцієнти дифузії.

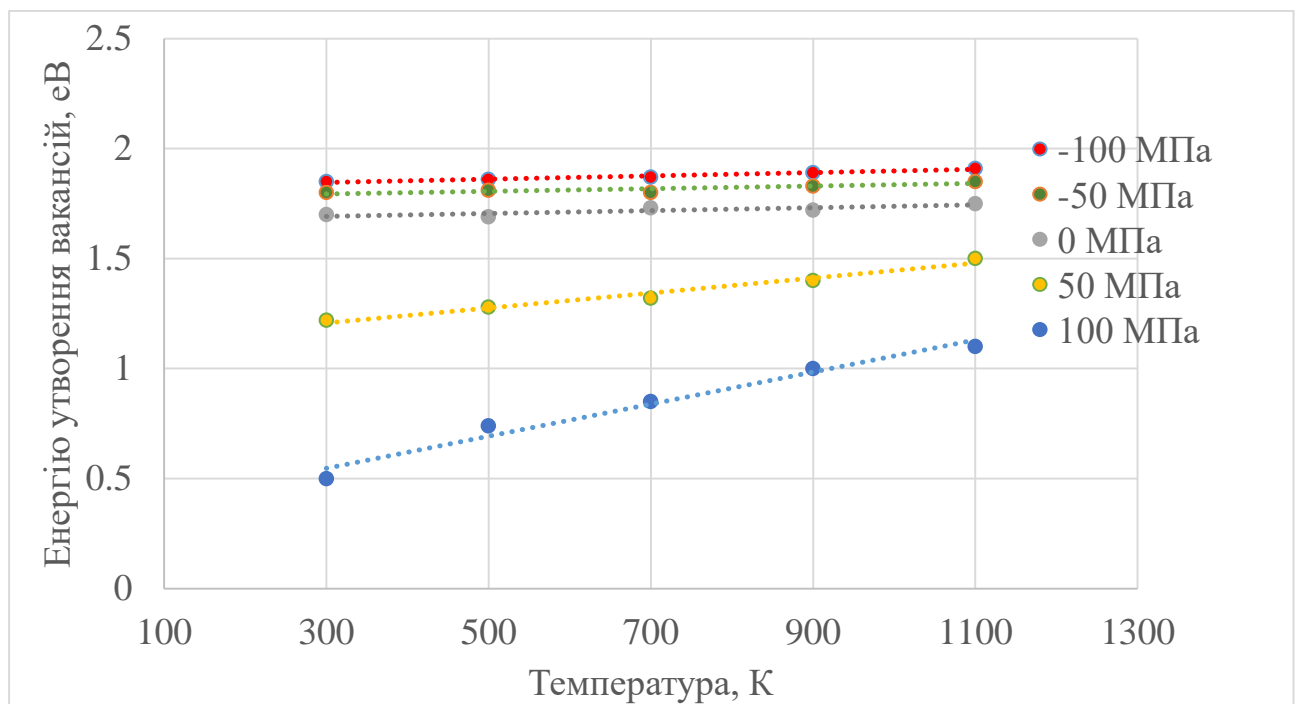


Рисунок 3.27 – Залежність енергії утворення вакансії від температури, за додатних та за від’ємних напружень

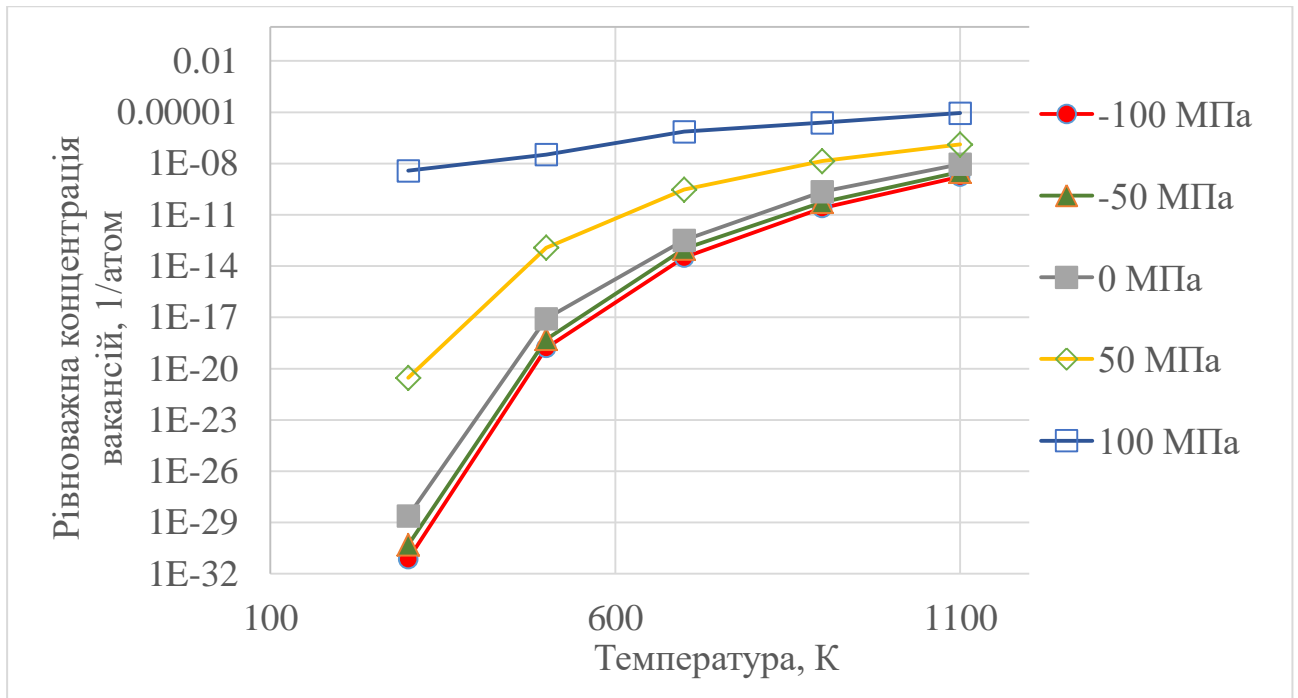


Рисунок 3.28 – Залежність рівноважної концентрації вакансій від температури, за додатних та за від’ємних напружень

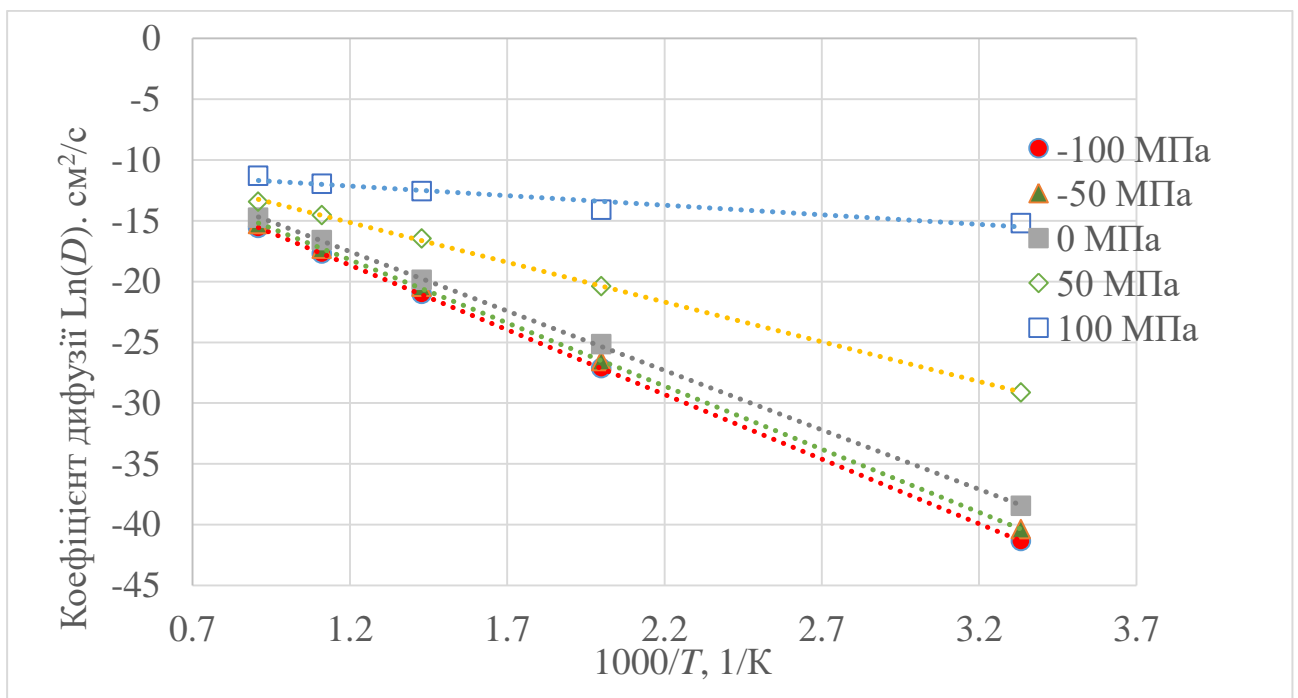


Рисунок 3.29 – Залежність коефіцієнту дифузії за вакансійним механізмом від температури, за додатних та за від’ємних напружень в координатах Ареніуса

3.6 Висновки до розділу 3

1. Методом молекулярної динаміки встановлено закономірності процесів релаксації та реконструкції поверхневих шарів Fe, Pt, Ti з врахуванням кристалографічної орієнтації поверхні (грані (001), (011), (111) – для ОЦК Fe і ГЦК Pt, та грані (0001), (1¹1⁰), (11²0) – для ГЦП Ti) до та після нанесення графену із варіюванням кута спряження кристалічних ґраток графену та металу для температур 300 К і 400 К;

закономірності полягають в наступному:

– максимальний розтяг графену не перевищує 3 % і спостерігається для грані (111) Fe за температури 400 К;

– наявність графену на поверхні металів не змінює глибини поверхневої релаксації; при цьому відхилення значень міжплощинних відстаней в поверхневих шарах від рівноважних в об'ємі збільшуються для Fe та Ti – до 15 %, для Pt – до 12,5 %;

– лише для випадків найменш щільно спакованих площин металів в системах "метал-графен" встановлено ефекти поверхневої реконструкції та вплив на них температури: з підвищенням температури процесам структурної реконструкції піддаються більші приповерхневі області (під дією графену за температури 300 К має місце часткова реконструкція (до 37 %) першого поверхневого шару – виключно для найменш щільно спакованої грані (11²0) Ti, з підвищенням температури до 400 К частка реконструйованої області збільшується до 50 %);

– часткова (≈ 3 %) реконструкція шару графену (без втрати його суцільності) проявляється виключно для найменш щільно спакованої грані (011) Pt, частка реконструйованої області з підвищенням температури до 400 К значно зменшується і не перевищує 0,1 %, при цьому в кристалографічних характеристиках графену саме на цій грані стає наявною нехарактерна міжатомна відстань 2,05 Å;

– загальна частка реконструйованих областей визначається щільністю пакування кристалічної ґратки і ступенем співпадіння кристалографічних параметрів графену та поверхневих площин металів: чим меншою є щільність пакування поверхневої площини металу, тим більшою стає частка реконструйованих областей.

2. Для практичного використання в технологіях виробництва елементів мікро- та наноприладобудування на основі визначених закономірностей структурно-фазових перетворень для меж розділу "графен-метал" запропоновано наступні критерії вибору металу і кристалографії його поверхні для нанесення графену: 1) максимальне співпадіння кристалографічних параметрів поверхневої грані металу та графену (найкращі результати стосовно структурної та термічної стабільності одержані для найбільш щільно спактованих металевих граней з гексагональною симетрією); 2) якщо параметри кристалічних ґраток графену та металу суттєво відрізняються, перевагу слід надавати граням із меншою щільністю пакування (враховується, що під дією графену відбувається реконструкція поверхні металу з релаксацією напружень).

РОЗДІЛ 4 Термоіндуковані структурно-фазові перетворення на межах розділу нанорозмірних систем "метал-кремній"

4.1 Теоретичні моделі для опису дифузійного формування ансамблю включень нової фази різної геометричної форми (континуальний підхід)

4.1.1 Постановка нових дифузійних задач металознавства

Необхідність математичної постановки нових задач дифузії у сучасному металознавстві обумовлена наступним.

У відповідності до об'єктивних тенденцій розвитку підходів сучасного металознавства та експериментальних дослідницьких технологій до вивчення, розробки і створення актуальних нових нанорозмірних функціональних металевих композицій виникає необхідність вирішення цілого ряду важливих наукових задач теоретичного і прикладного характеру.

Серед цих тенденцій – орієнтація на створення металознавчих основ «конструювання» – наперед заданого, цілеспрямованого формування складу (хімічного та фазового) і структури (кристалографічної, дефектної, електронно-енергетичної) з метою досягнення нових необхідних властивостей.

Сучасні мікро- і наноприладобудування вимагають все нових і нових поєднань фізичних властивостей, технічних і експлуатаційних характеристик тонких металевих плівок, що не може бути забезпечене застосуванням тільки однокомпонентних матеріалів. «Конструювання» в даному розумінні – це посилення багатокомпонентності, ускладнення складу шаруватих композицій, нетрадиційне поєднання металевих матеріалів з неметалевими. Основні типи тонкопліткових металевих систем, що застосовуються сьогодні, – це багатошарові і квазібагатошарові системи, композиції з яскраво вираженою фазовою та (або) концентраційною неоднорідністю за об'ємом, у тому числі – в границях одного зерна, текстуровані, епітаксійні, острівцеві, гранульовані плівки та інші спеціальні тонкопліткові об'єкти складного складу.

Ще однією тенденцією є перехід досліджень і розробок нових матеріалів

на все більш високий рівень інтеграції для подальшої мініатюризації приладів та пристроїв – на рівень нано-, субнаномасштабних досліджень і розробок.

Також варто назвати подальше ускладнення експериментальних дослідницьких технологій, які здатні забезпечити інформацію щодо процесів формування та зміни структури матеріалів на нано-, субнаномасштабних рівнях: перехід досліджень вакуумно конденсованих матеріалів і технологій їх отримання в область високого, надвисокого і ультрависокого вакууму і високоточного контролю складу атмосфери вакуумної камери; підвищення ступеню контрольованості всіх операцій технологічного процесу отримання, обробки та поєднання різнорідних матеріалів, зниження температури всіх операцій технологічного процесу, та інше.

Слід зазначити, що прорив у експериментальних дослідженнях структурно-фазових перетворень на межах розділу плоскошарових нанорозмірних систем був забезпечений розвитком структурних досліджень *in-situ* для виключення «експериментальних спотворень» та трансмісійної електронної мікроскопії поперечних зрізів. Завдяки використанню цих методик одержано значний масив експериментальних даних стосовно розвитку дифузійних процесів та трансформації мікроструктури на межах розділу широкого кола металевих матеріалів. Встановлені тонкі ефекти структурних змін і варіацій концентраційно-фазових неоднорідностей на інтерфейсах, впливу механічних напружень на формування та зміни структури в металевих плівкових композиціях внаслідок термічної обробки, – ефектів, які не могли бути встановленими традиційними методами рентгеноструктурного аналізу.

Все це обумовлює постановку та вирішення таких задач, у яких охарактеризовані тенденції не просто знаходять свою реалізацію в тій чи іншій мірі, а в результаті комплексного застосування теоретичних і експериментальних підходів досягаються результати, які можуть мати проривне значення для створення наукових основ нових високих технологій.

Основні ідея цієї частини роботи базується на розв'язанні задачі модифікації структури та складу субнано- та нанорозмірних багат шарових

металевих композицій через застосування нових як теоретичних, так і експериментальних підходів нанометалознавства і технологій "випаровування-конденсації" речовини в високому вакуумі. Значну увагу приділено комп'ютерному моделюванню та розв'язанню задач масопереносу у новій більш складній постановці, а також їх використанню в експериментальній практиці.

Визначені таким чином основні закономірності структуро- та фазоутворення у нанорозмірних вакуумно конденсованих (плівкових) металевих матеріалах можуть стати основою для прогнозу технологічної сумісності матеріалів шарів, вибору сполучень матеріалів з точки зору оптимальних фізичних властивостей і експлуатаційних характеристик, надійності роботи, мінімізації можливих деградаційних змін тощо.

Запропоновані нові теоретичні методи оцінки швидкості масопереносу в нанорозмірних системах, твердотільних нанорозмірних реакцій на внутрішніх межах розділу багатошарових наноструктур тощо.

4.1.2 Задача масопереносу в плоскошаровій системі з обмеженою розчинністю компонентів

Під час дослідження структурно-фазових перетворень на межах розділу в нанорозмірних функціональних композиціях постає проблема визначення швидкості масопереносу компонентів із різною дифузійною рухливістю. Наприклад, в системах метал-кремній під час формування нанорозмірних силіцидів слід зважати на те, що на початкових стадіях відпалу переважно метал дифундує в кремній. Оскільки на внутрішній межі розділу формується силіцид, то під час математичної постановки такої задачі постає необхідність задавати обмежену розчинність компонентів. Врахувати суттєву різницю коефіцієнтів дифузії можна за умови припущення, що концентрація речовини в одному з шарів залежить тільки від часу. У експериментальній практиці така модель також може бути використана для опису процесу зростання на підкладинці кремнію металевого шару з рідкої фази, наприклад під час

співосадження марганцю та кремнію на підкладинку монокристалу Si(001) та формування силіциду Mn_4Si_7 .

Будемо вважати, що в пластину (підкладинка) товщини l дифундує речовина з розчину або з шару речовини з набагато більшим коефіцієнтом дифузії. Пластина займає область $0 \leq x \leq l$, а шар обмежений ззовні і займає область $l < x \leq l + h$ (рис. 4.1). Концентрація дифузанта в шарі завжди рівномірна і спочатку дорівнює C_0 , а концентрація дифузанта в пластині у початковий момент часу дорівнює нулю.

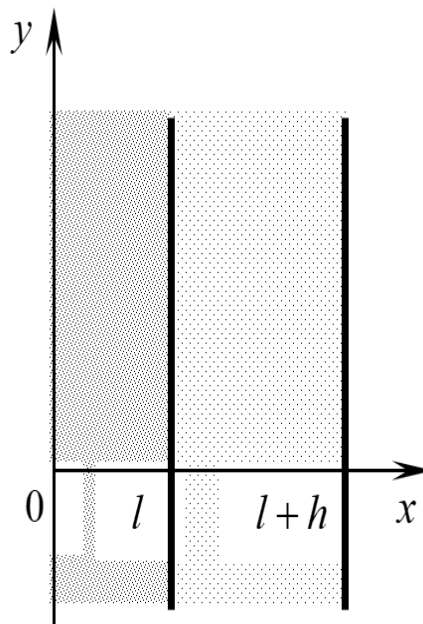


Рисунок 4.1 – Дифузія в системі з обмеженою розчинністю компонентів

Визначення концентрації для такої дифузійної системи зводиться до знаходження розв'язку рівняння дифузії

$$\bar{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad x \in (0, l + h), \quad t > 0, \quad (4.1)$$

де $\bar{D} = \begin{cases} D, & x \in (0, l), \\ D_1, & x \in (l, l + h) \end{cases}$ – розривний коефіцієнт дифузії, який задовольняє розривну початкову умову

$$C(x, 0) = \begin{cases} 0, & x < l, \\ aC_0, & |x| = l, \end{cases} \quad (4.2)$$

де $a \neq 1$ – коефіцієнт обмеженої розчинності. Граничні умови

$$D \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0, \quad D_1 \frac{\partial C(l + h, t)}{\partial x} = 0, \quad t > 0, \quad (4.3)$$

і умови спряження

$$aC(l - 0, t) = C(l + 0, t), \quad D \frac{\partial C(l - 0, t)}{\partial x} = D_1 \frac{\partial C(l + 0, t)}{\partial x}, \quad t > 0. \quad (4.4)$$

Ця задача істотно спрощується за рахунок введення імпедансної крайової умови. У випадку, коли коефіцієнти дифузії суттєво різняться, можна обмежитись визначенням середньої концентрації дифузанта в шарі, скориставшись оператором усереднення

$$\bar{C}(t) = \frac{1}{h} \int_l^{l+h} C(x, t) dx, \quad \bar{C}(t) \cong C(l, t) = C(l + h, t). \quad (4.5)$$

Проінтегруємо рівняння (4.1) по x від l до $l+h$. Тоді, враховуючи (4.5), а потім граничну умову (4.3) при $x = l + h$ і умови спряження (4.4), послідовно отримаємо

$$\begin{aligned} & D_1 \int_{l+0}^{l+h} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} dx - \frac{\partial}{\partial t} \int_{l+0}^{l+h} C(x, t) dx = \\ & = D_1 \frac{\partial C(l + h, t)}{\partial x} - D_1 \frac{\partial C(l + 0, t)}{\partial x} - h \frac{dC(t)}{dt} = \\ & = -D \frac{\partial C(l - 0, t)}{\partial x} - h \frac{dC(l - 0, t)}{dt} = 0. \end{aligned}$$

Звідси отримуємо крайову умову з похідною за часом

$$h \frac{\partial C(l, t)}{\partial t} = -D \frac{\partial C(l, t)}{\partial x},$$

яка є імпедансною крайовою умовою. Імпедансна крайова умова в математичних символах характеризує той факт, що швидкість, з якою дифузانت залишає шар, дорівнює швидкості його проникнення в пластину через поверхню $x = l$.

Таким чином, визначення концентрації дифузанта в пластині зводиться до знаходження розв'язку початково-крайової задачі з імпедансною крайовою умовою

$$\begin{aligned} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} &= 0, \quad x \in (0, l), \quad t > 0, \\ C(x, 0) &= 0, \quad x \in (0, l), \quad C(x, 0) = aC_0, \quad x = l, \\ \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} &= 0, \quad h \frac{\partial \bar{C}(t)}{\partial t} = -D \frac{\partial C(l, t)}{\partial x}, \quad t > 0. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Детальне розв'язання цієї дифузійної задачі наведено нами в роботі [217]. В результаті ряду перетворень отримано наступний розв'язок

$$C(x, t) = \frac{hC_0a}{1+h} + 2lhC_0a \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\mu_n \frac{x}{l}\right)}{\cos(\mu_n)[hl + l^2 + h^2\mu_n^2]} \cdot \exp\left(-\frac{\mu_n^2 D}{l^2} t\right), \quad (4.7)$$

де μ_n – корені рівняння

$$l \sin(\mu) + h\mu \cos(\mu) = 0, \quad \operatorname{tg}(\mu) = -\frac{h\mu}{l}.$$

Для потоку дифундуючої в пластину речовини одержано вираз

$$F(t) = \frac{\partial C(l, t)}{\partial x} = 2hC_0aD \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n \operatorname{tg}(\mu_n)}{[hl + l^2 + h^2\mu_n^2]} \cdot \exp\left(-\frac{\mu_n^2 D}{l^2} t\right), \quad (4.8)$$

а для кількості речовини $M(t)$, яка продифундувала в пластину за час t –

$$M(t) = 2hC_0al^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n \operatorname{tg}(\mu_n)}{[hl + l^2 + h^2\mu_n^2]} \cdot \exp\left(-\frac{\mu_n^2 D}{l^2} t + 1\right). \quad (4.9)$$

Комп'ютерні розрахунки з використанням розв'язків (4.7–4.9) дають можливість одержати модельні уявлення про концентраційний перерозподіл дифузанта, що надходить в пластину під час осадження металевго шару, в довільний момент часу; проаналізувати швидкість проникнення дифузанта за умов обмеженої та необмеженої його розчинності в досліджуваному матеріалі; визначити кількість дифундуючої речовини на кожному етапі відпалу.

Врахування фактору обмеженої розчинності є суттєвою перевагою запропонованої моделі, оскільки дозволяє значно збільшити кількість практично важливих дифузійних систем, для яких можна проводити обчислювальний експеримент. При цьому крім коефіцієнту обмеженої розчинності варюються також наступні параметри: коефіцієнт дифузії речовини в пластині (D), товщину металевого шару та підкладки для конкретної досліджуваної системи.

В якості прикладу на рис. 4.2, 4.3 наведено результати числових розрахунків для деяких значень цих параметрів.

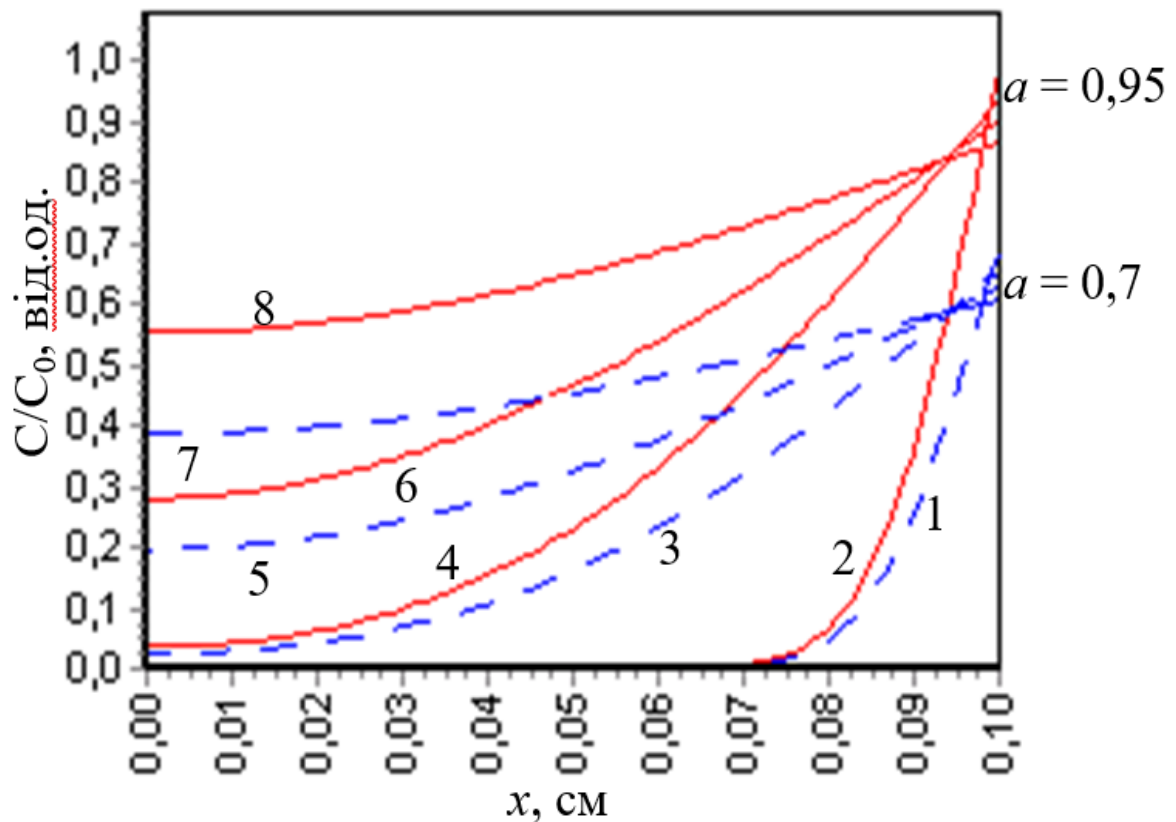


Рисунок 4.2 – Розподіл концентрації дифузанта в пластині за наступних параметрів: $D = 10^{-7}$ см²/с, $l = 0,1$ см, $h = 0,5$ см, коефіцієнтах обмеженої розчинності $a = 0,95$ (—) та $a = 0,7$ (- -); числа на кривих відповідають різним значенням часу відпалу (1, 2 – 0,25 год.; 3, 4 – 3 год.; 5, 6 – 6 год.; 7, 8 – 12 год.)

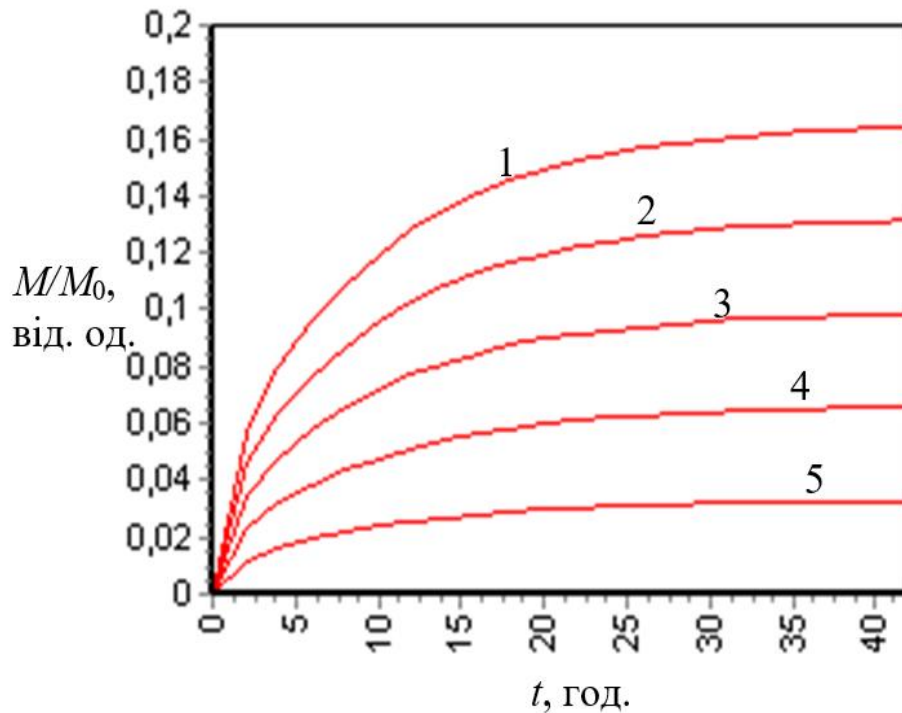


Рисунок 4.3 – Залежність відносної кількості речовини, яка продифундувала в пластину від часу, для наступних параметрів $D = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $l = 0,1 \text{ см}$, $h = 0,5 \text{ см}$; числа на кривих відповідають різним значенням коефіцієнту обмеженої розчинності ($1 - a = 1$; $2 - a = 0,8$; $3 - a = 0,6$; $4 - a = 0,4$; $5 - a = 0,2$)

Концентрація дифузанта в металевому шарі в початковий момент часу дорівнює $C_0 = 1$ і стрибкоподібно змінюється на границі розділу контактуючих фаз $x = l$ в залежності від коефіцієнту a , значення якого вибирається у відповідності до діаграми фазової рівноваги. Концентрація дифузанта в шарі поступово зменшується з часом, але завжди залишається сталою величиною у всіх точках $x > l$. У зв'язку з цим на рис. 4.2 наведено концентраційні залежності тільки для пластини, а концентрації дифузанта в шарі відповідає значенню C/C_0 при $x = l$ з врахуванням коефіцієнту a .

Результати модельних розрахунків дозволяють визначати концентрацію дифузанта як на поверхні зразка, так і в об'ємі підкладки за відомим значенням концентрації у металевому шарі, що є важливим для формування силіцидів. Тобто можна досліджувати вплив тривалості обробки за певної температури на глибину проникнення атомів металу в кремній.

Крім того, можна розрахувати кількість речовини, що дифундує, за різних режимів обробки. Дані наведені на рис. 4.3 свідчать, що ця величина безпосередньо залежить від ступеню взаємної розчинності компонентів. Так при значенні $a = 0,8$ кількість речовини, що проникає в пластину товщиною 0,1 см за 40 годин складає приблизно 13 % від початкової, а при $a = 0,4$ – 6 %. За даними розрахунків вирішується і обернена задача. Якщо відомо якої концентрації дифузанта необхідно досягнути у матеріалі для формування певної сполуки, то можна визначити відповідну межу розчинності і тим самим температуру відпалу.

Таким чином одержані розв'язки дифузійної задачі доцільно використовувати для проведення модельних розрахунків та виявлення особливостей масопереносу речовини в підкладку або з рідкої фази під час осадження металевого шару, або з шару металу, який має обмежену розчинність з матеріалом підкладки та високий коефіцієнт дифузії під час термічного впливу. Це створює реальну перспективу прогнозування та оптимізації швидкості дифузійного потоку речовини для вдосконалення дифузійних силіцидних технологій.

4.1.3 Математична модель формування ансамблю включень нової фази

Термоіндуковані структурно-фазові перетворення на межах розділу нанорозмірних систем "метал-кремній" можуть відбуватись не тільки з формуванням планарного силіцидного шару, а і включень нової силіцидної фази різної геометричної форми. Морфологія таких включень поступово змінюється залежно від режиму термічної обробки і у деяких випадках процес завершується утворенням суцільного нанорозмірного шару силіциду. Експериментально дослідити деталі цього процесу досить складно, тому особливого значення набуває комп'ютерне моделювання, але необхідною умовою є застосування адекватних математичних моделей та нелінійного математичного аналізу. Зазвичай під час теоретичного розгляду процесу формування нової фази вважається, що включення цієї фази є незалежними і

зростають в необмеженій області за законом квадратного кореня з часу. В результаті їх розмір не досягає максимального значення. Таке припущення добре спрацьовує для масивних матеріалів, але не відповідає реальній ситуації у нанорозмірних шаруватих системах, зокрема і таких як "метал-кремній". Нановключення силіцидних фаз, що зростають у дифузійній зоні, після певного часу відпалу починають об'єднуватись в конгломерати, розпочинається процес коалесценції і т.д. Тобто вважати їх поодинокими не коректно, крім того оскільки шари мають обмежені розміри, то і розмір включення не може зростати до нескінченності. Ці міркування обумовили постановку нових дифузійних задач моделювання росту ансамблю включень нової фази різної форми у обмеженому середовищі.

В загальному випадку [216, 218] розглядається однорідне пересичене середовище – α -фаза, початкова концентрація дифузанта в якій дорівнює $C_\alpha(P, 0) = C_{\alpha 0}$. З часом в середовищі утворюються зародки і ростуть частинки нової γ -фази за рахунок дифузійного перерозподілу дифузанта.

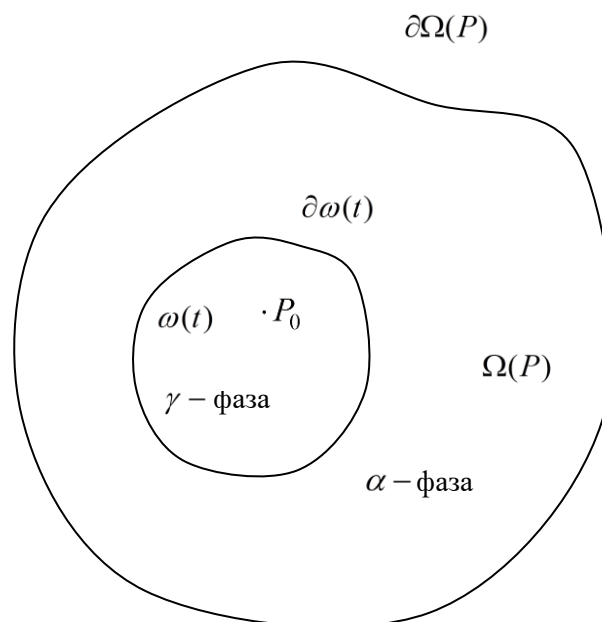


Рисунок 4.4 – Формування нової γ – фази

Будемо вважати, що утворення окремої частинки нової γ -фази відбувається в деякій обмеженій області Ω , з непроникною межевою поверхнею

$\partial\Omega$ (рис. 4.4). Нехай в деякій точці $P_0 \in \Omega$ зароджується частинка нової γ -фази за рахунок стоку концентрації $C_\alpha(P, t)$ із матриці. З часом концентрація $C_\gamma(P, t)$ частинок нової γ -фази займатиме деяку зростаючу область $\omega(t)$. Задача полягає у визначенні швидкості зростання зародку, тобто швидкості зміни об'єму $V_\gamma(t)$ області $\omega(t)$

$$\frac{dV_\gamma(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_{\omega(t)} dv, \quad (4.10)$$

або швидкості зміни маси $M(t)$ речовини γ -фази, зосередженої в $\omega(t)$

$$\frac{dM_\gamma(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_{\omega(t)} C_\gamma(P, t) dv, \quad (4.11)$$

де dv – елемент об'єму.

Початково-крайова задача у цьому випадку має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} D \frac{1}{r^{k-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{k-1} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial C}{\partial t}, \quad r_\varphi(t) < r < R < \infty, \quad t > 0, \\ C(r, 0) = C_0, \quad r_\varphi(0) < r < R, \\ C(r_\varphi(t), t) = C^*, \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$D \frac{\partial C(r_\varphi(t), t)}{\partial r} = \pm (C_\gamma - C^*) \frac{dr_\varphi(t)}{dt}, \quad \frac{\partial C(R, t)}{\partial r} = 0, \quad t > 0.$$

Тут $k = 1, 2, 3$ відповідно для випадку різного типу симетрії; R – характерний розмір області підживлення.

Із (4.12) після переходу до безрозмірних незалежних змінних $x = \frac{r}{R}$, $\tau = \frac{Dt}{R^2}$ і відносної концентрації $u = \frac{C(Rx, R^2\tau/D)}{C_0}$, $u_\gamma = \frac{C_\gamma}{C_0}$, $u^* = \frac{C^*}{C_0}$ отримуємо канонічну форму однофазної одномірної задачі Стефана

$$\begin{aligned} \frac{1}{x^{n-1}} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^{n-1} \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial u}{\partial \tau} = 0, \quad x \in (s(\tau), 1), \quad \tau > 0, \\ u(x, 0) = u_0, \quad x \in (s(0), 1), \\ u(s(\tau), \tau) = u^*, \quad \frac{\partial u(s(\tau), \tau)}{\partial r} = (u_\gamma - u^*) \frac{ds(\tau)}{d\tau} = 0, \quad \tau > 0, \\ \frac{\partial u(1, \tau)}{\partial x}, \quad \tau > 0. \end{aligned} \quad (4.13)$$

На відміну від класичних моделей, така дифузійна задача з вільною розглядається у новій постановці, яка враховує, що формування включення нової фази проходить в складі ансамблю часток, які статистично рівномірно розподілені в об'ємі пересиченого твердого розчину. При цьому кожна частинка росте в деякій достатньо малій ізольованій дифузійній області. Розглянемо рішення цієї задачі для випадків плоскої та циліндричної форми частинок.

4.1.3.1 Формування ансамблю включень нової фази плоскої форми

Постановка задачі. Ця задача є випадком, коли $k = 1$ у формулі (4.12). За допомогою розв'язку цієї задачі можна моделювати процес дифузійного росту включень нової фази плоскої форми в пересиченому твердому розчині [218]. Також можна аналізувати зростання частинок кубічної форми, якщо розглядати її незалежно в кожному із напрямків x, y, z з відповідними коефіцієнтами дифузії D_x, D_y, D_z , та знехтувати процесами, що проходять на перетині граней частинки. Далі ми детально розглянемо постановку і методи розв'язання задачі про формування плоских включень нової фази в плоскому шарі обмеженого об'єму.

Внаслідок термічної обробки плоского шару $0 < z < L$ з початковою концентрацією C_0 речовини в α -фазі в ньому утворюються плоскі зародки частинок нової γ -фази за рахунок стоку речовини із шару. Нехай включення γ -фази утворюється на площині $z = 0$. З часом концентрація $C_\gamma = \text{const}$ частинок нової фази займає зростаючий шар $0 < z < z_\varphi(t)$, і постає необхідність у визначенні концентрації α -фази $C(z, t)$ при $z_\varphi(t) < z < L$, $t > 0$ та динаміки росту плоского включення $z = z_\varphi(t)$, $t > 0$. У цьому випадку задача в канонічній формі відносно пари безрозмірних визначальних функцій $u(x, \tau) = C(z, t)/C_0$ і $s(\tau) = z_\varphi(t)/L$, $\tau > 0$ впливає із задачі (4.13) і записується у вигляді

$$\begin{aligned}
u_{xx} - u_\tau &= 0, \quad s(\tau) < x < 1, \quad \tau > 0, \\
u(x, 0) &= 1, \quad s(0) < x < 1, \\
u(x, \tau) &= u^*, \quad u_x(x, \tau) = \pm(u_\gamma - u^*) \frac{ds}{d\tau}, \quad x = s(\tau), \quad \tau > 0, \\
u_x(x, \tau) &= 0, \quad x = 1, \quad \tau > 0,
\end{aligned} \tag{4.14}$$

де $x = z/L$, $\tau = Dt/L^2$, $u_\gamma = C_\gamma/C_0$, $u^* = C^*/C_0$; вибір знаку “+” чи “-” відповідає росту чи розчиненню включення γ -фази.

Зростання або розчинення включень нової фази плоскої форми (точні розв’язки). Розглянемо процес зростання частинок нової γ -фази у випадку необмеженої області підживлення, коли $L = \infty$. Тоді $u_\gamma > u^*$, в задачі (4.14) треба залишити знак + і замінити крайову умову при $x = 1$ на умову регулярності. В результаті вказана задача набуде вигляду

$$\begin{aligned}
u_{xx} - u_\tau &= 0, \quad s(\tau) < x < \infty, \quad \tau > 0, \\
u(x, 0) &= 1, \quad s(0) < x < \infty, \\
u(x, \tau) &= u^*, \quad u_x(x, \tau) = (u_\gamma - u^*) \cdot \frac{ds}{d\tau}, \quad x = s(\tau), \quad \tau > 0, \\
\lim_{x \rightarrow \infty} u(x, \tau) &= 1, \quad \tau > 0.
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Задача (4.15) має точний аналітичний розв’язок, якщо вважати, що $s(t) = 2k\sqrt{t}$, де k – стала, яку належить визначити в процесі розв’язання задачі. Дійсно, за такого припущення, розв’язок диференціального рівняння задачі (4.15), який задовольняє початкову умову та крайові умови $u(s(\tau), \tau) = u^*$ і $\lim_{x \rightarrow \infty} u(x, \tau) = 1$ записується у вигляді

$$u(x, \tau) = 1 - \frac{1 - u^*}{\operatorname{erfc}(k)} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tau}}\right), \tag{4.16}$$

де $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$.

В цьому легко впевнитись, виконуючи операції диференціювання по x і τ та підстановки $\tau = 0$, $x = 2k\sqrt{\tau}$.

Вимагаючи виконання крайової умови при $x = s(\tau) = 2k\sqrt{\tau}$, із (4.16) отримаємо рівняння для визначення k $\sqrt{\pi}k \exp(k^2)\operatorname{erfc}(k) = (1 - u^*)/(u_\gamma - u^*)$. Ліва частина цього рівняння – невід’ємна монотонно зростаюча функція k , яка при $k = 0$ дорівнює нулю і прямує до одиниці при $k \rightarrow \infty$. Тому рівняння має єдиний розв’язок $k = k^*$, якщо $u_\gamma > 1$. Визначення k^* за допомогою ПЕОМ не викликає жодних забруднень.

Фрідман здійснив постановку однофазних задач типу (4.15) для рівнянь параболічного типу і, використовуючи теплові потенціали, довів теорему існування і єдності розв’язку таких задач [28]. Спираючись на ці результати можна стверджувати, що наведений точний розв’язок (4.16) задачі (4.15) єдиний.

Наближений чисельно-аналітичний розв’язок однофазної задачі.

Якщо $L < \infty$, тобто, область підживлення скінченна, задача (4.14) точного аналітичного розв’язку не має. Для побудови наближеного чисельно-аналітичного розв’язку такої задачі скористаємось методом Роте в поєднанні з методом функцій Гріна.

Згідно зі схемою методу Роте замінимо похідну за часом τ скінченною різницею $\frac{\partial u}{\partial \tau} = c^2(u - \tilde{u})$, де $c^2 = 1/\Delta\tau$, $\Delta\tau$ – крок за часом; u і s – значення $u(x, \tau)$ і $s(\tau)$ при даному τ , а $\tilde{u}(x)$ і \tilde{s} – на попередньому $\tau - \Delta\tau$ часовому шарі. Тоді знаходження розв’язку задачі (4.15) зведеться до послідовного розв’язання крайових задач з вільними межами для звичайних диференціальних рівнянь

$$u_{xx} - c^2u = -c^2\tilde{u}, \quad s < x < 1, \quad (4.17)$$

$$u_x \pm c^2(s - \tilde{s})u = \pm c^2(s - \tilde{s})u_\gamma, \quad x = s, \quad u_x(1) = 0, \quad (4.18)$$

$$u(s) = u^*. \quad (4.19)$$

Задача з вільною межею на фіксованому часовому шарі. Будемо шукати аналітичний розв'язок задачі (4.17)-(4.18), залишаючи поки що осторонь додаткову умову (4.19). Згідно до загальної схеми методу функцій Гріна розв'язок задачі (4.17)-(4.18) при фіксованих s і \check{s} будується за допомогою другої формули Гріна для оператора $\frac{d^2c}{dx^2} - c^2$

$$\int_s^1 [g \cdot (u_{xx} - c^2u) - u \cdot (g_{xx} - c^2g)] dx = (gu_x - g_xu)|_{x=1} - \{g \cdot [u_x \pm c^2(s - \check{s})u] - u \cdot [g_x \pm c^2(s - \check{s})g]\}|_{x=s}, \quad (4.20)$$

і функції Гріна $g(x, \xi)$, яка визначається, як розв'язок такої задачі:

$$\begin{aligned} g_{xx} - c^2g &= -\delta(x - \xi), \quad s < x, \xi < 1; \\ g_x \pm c^2(s - \check{s})g &= 0, \quad x = s; \quad g_x = 0, \quad \Leftrightarrow \quad x = 1, \end{aligned} \quad (4.21)$$

де $\delta(x - \xi)$ – дельта-функція Дірака. Підставляючи (4.17), (4.18) і (4.21) в (4.20) і враховуючи властивість дельта-функції Дірака

$$\int_s^1 u(x)\delta(x - \xi)dx = w(\xi),$$

отримаємо інтегральне представлення розв'язку задачі (4.17), (4.18)

$$u(\xi) = c^2 \int_s^1 g(x, \xi)\check{u}(x)dx - [\mp c^2 g(s, \xi)(s - \check{s})u_\gamma]. \quad (4.22)$$

Розв'язок задачі з вільною межею (4.17)-(4.18)

$$\begin{aligned} u(x) &= \frac{c}{\Delta(s, \check{s})} \text{ch}[c(1 - x)] \int_s^x \phi(\xi, s, \check{s})\check{u}(\xi)d\xi + \\ &+ \frac{c}{\Delta(s, \check{s})} \phi(x, s, \check{s}) \int_x^1 \text{ch}[c(1 - \xi)]\check{u}(\xi)d\xi \\ &- \left[\pm \frac{c}{\Delta(s, \check{s})} \text{ch}[c(1 - x)](s - \check{s})u_\gamma \right]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Будемо вимагати, щоб побудований розв'язок задовольняв дотепер не задіяну крайову умову (4.19). Підставляючи (4.23) в (4.18) і беручи до уваги, що

$$\phi(s, s, \check{s}) = \text{ch}[c(s - s)] \mp c(s - \check{s})\text{sh}[c(s - s)] = 1,$$

отримаємо

$$\begin{aligned} u(s) &= \frac{c}{\Delta(s, \check{s})} \int_s^1 \operatorname{ch}[c(1 - \xi)] \check{u}(\xi) d\xi \pm \frac{c}{\Delta(s, \check{s})} \operatorname{ch}[c(1 - s)](s - \check{s}) u_\gamma \\ &= \frac{c}{\Delta(s, \check{s})} \left\{ \int_s^1 \operatorname{ch}[c(1 - \xi)] \check{u}(\xi) d\xi \pm \operatorname{ch}[c(1 - s)](s - \check{s}) u_\gamma \right\} = u^*. \end{aligned}$$

Таким чином, розв'язок задачі (4.17)-(4.19), яка згідно з методом Роте моделює досліджуваний процес зростання або розчинення нової γ -фази на фіксованому часовому шарі, і отже, визначає наближений розв'язок задачі (4.14), задається виразом (4.23) і рівнянням

$$f(s) = u^*, \quad (4.24)$$

де

$$f(s) = \frac{c}{\Delta(s, \check{s})} \left\{ \int_s^1 \operatorname{ch}[c(1 - \xi)] \cdot \check{u}(\xi) d\xi \pm (s - \check{s}) u_\gamma \cdot \operatorname{ch}[c(1 - s)] \right\}. \quad (4.25)$$

Знак "-" відповідає розчиненню включення, коли $s(t)$ спадає з часом ($s < \check{s}$), а знак "+" – росту включення, коли $s(t)$ зростає ($s > \check{s}$). В обох випадках очевидно, що функція $f(s)$ додатня. При $s = \check{s}$

$$f(\check{s}) = \frac{c}{\operatorname{sh}[c(1 - \check{s})]} \int_{\check{s}}^1 \operatorname{ch}[c(1 - \xi)] \check{u}(\xi) d\xi > 0.$$

Алгоритм числового розрахунку. Під час розробки алгоритму числового розв'язку обмежимося дослідженням задачі щодо зростання частинки γ -фази. Оскільки $f'(s) < 0$, то функція $f(s)$ монотонно спадає для всіх $s > \check{s}$, і тому рівняння $f(s) = u^*$ має єдиний розв'язок $s = s^*$. Обчислення кореня $s = s^*$ здійснюється простим перерахунком функції $f(s)$ і заміною інтегралу, що в ній міститься, однією із квадратурних формул, наприклад, формулою Сімпсона.

Нехай s_j – координати розбиття відрізка $0 < x < 1$. Тоді значення $f(s_j)$ обчислюються за формулою

$$f(s_j) = \frac{1}{\Delta(s_j, \check{s})} \sum_{i=j+1}^N \{ \text{ch}[c(1 - (i-1)\Delta x)] - \text{ch}[c(1 - i\Delta x)] \} \cdot \frac{\check{u}[(2i-1)\Delta x]}{2} - cu_\gamma(s_j - \check{s}) \text{ch}[c(1 - s_j)].$$

Тут $s_j = j\Delta x$, $\check{s} = k\Delta x$, $k = \overline{1, N}$, $j > k$, $N = 1/\Delta x$. Обчислення проводяться до точок s_l і s_{l+1} , вузлові значення $f(s)$ в яких утворюють вилку, що містить $u^* - f(s_l) < u^* < f(s_{l+1})$. Корінь рівняння (4.13) на даному часовому шару визначається як півсума s_l і s_{l+1} - $s^* = (2l+1)\Delta x/2$. За знайденим $s = s^*$ обчислюємо $u(x)$ на даному часовому проміжку за формулою (4.23), який потім приймаємо за $u = \check{u}(x)$, і повторюємо обчислення за наведеним алгоритмом.

Чисельна реалізація запропонованого алгоритму здійснена на ПЕОМ.

На рис. 4.5-4.7 представлені відповідні графіки при вихідних даних $u^* = 0,5$ і $u_\gamma = 2$.

Закон збереження речовини. За фізичним змістом при $\tau \rightarrow \infty$ процес стабілізується і $s(\infty) = s = \text{const}$, $u(x, \infty) = u_\alpha = \text{const}$, $s \leq x \leq 1$. Відповідно стаціонарна задача є задачею Неймана, і треба залучати умову існування її розв'язку, яку дає закон збереження речовини.

Для виведення цієї умови проінтегруємо диференціальне рівняння задачі (4.14) по x і τ , враховуючи початкову і крайові умови задачі.

$$\begin{aligned} \int_0^\tau \int_{s(\tau)}^1 u_{xx} dx d\tau &= \int_0^\tau [u_x(1, \tau) - u_x(s(\tau), \tau)] d\tau \\ &= - \int_0^\tau (u_\gamma - u_\alpha) \cdot \dot{s}(\tau) d\tau = \\ &= -(u_\gamma - u_\alpha)[s(\tau) - s(0)] = -(u_\gamma - u_\alpha)s(\tau). \end{aligned} \tag{4.26}$$

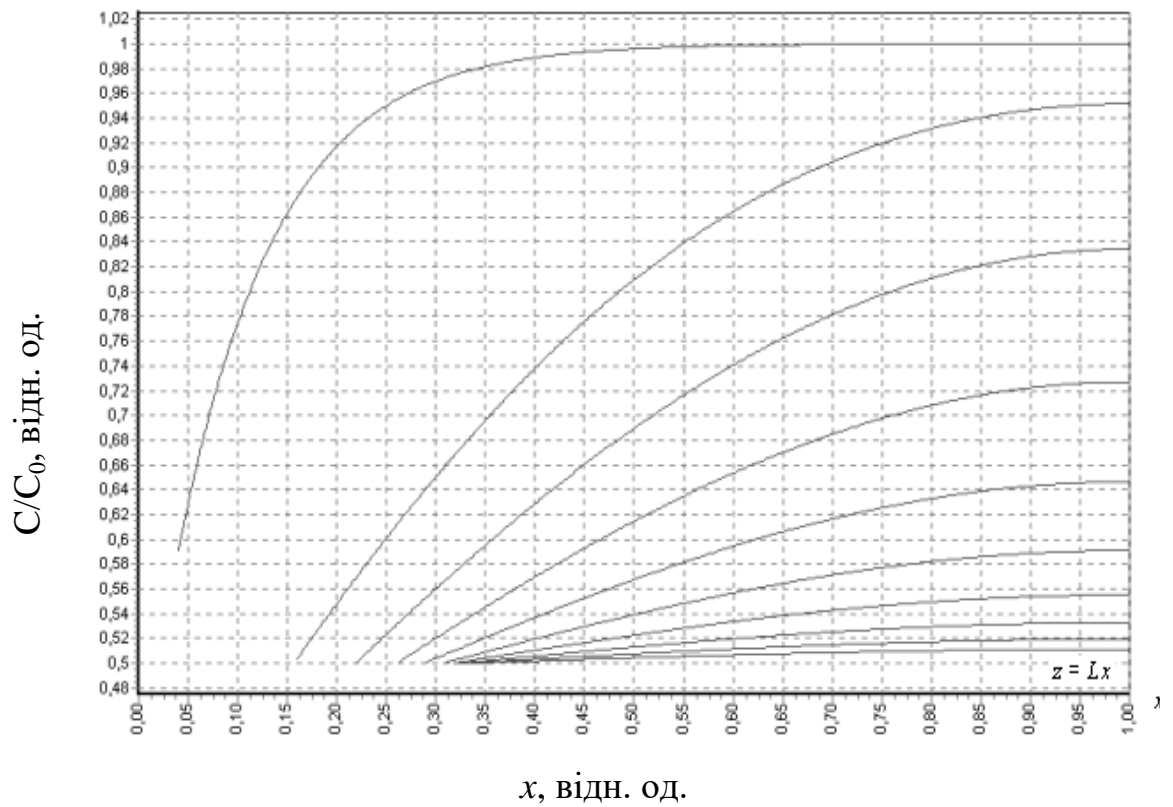


Рисунок 4.5 – Динаміка росту плоского включення нової фази

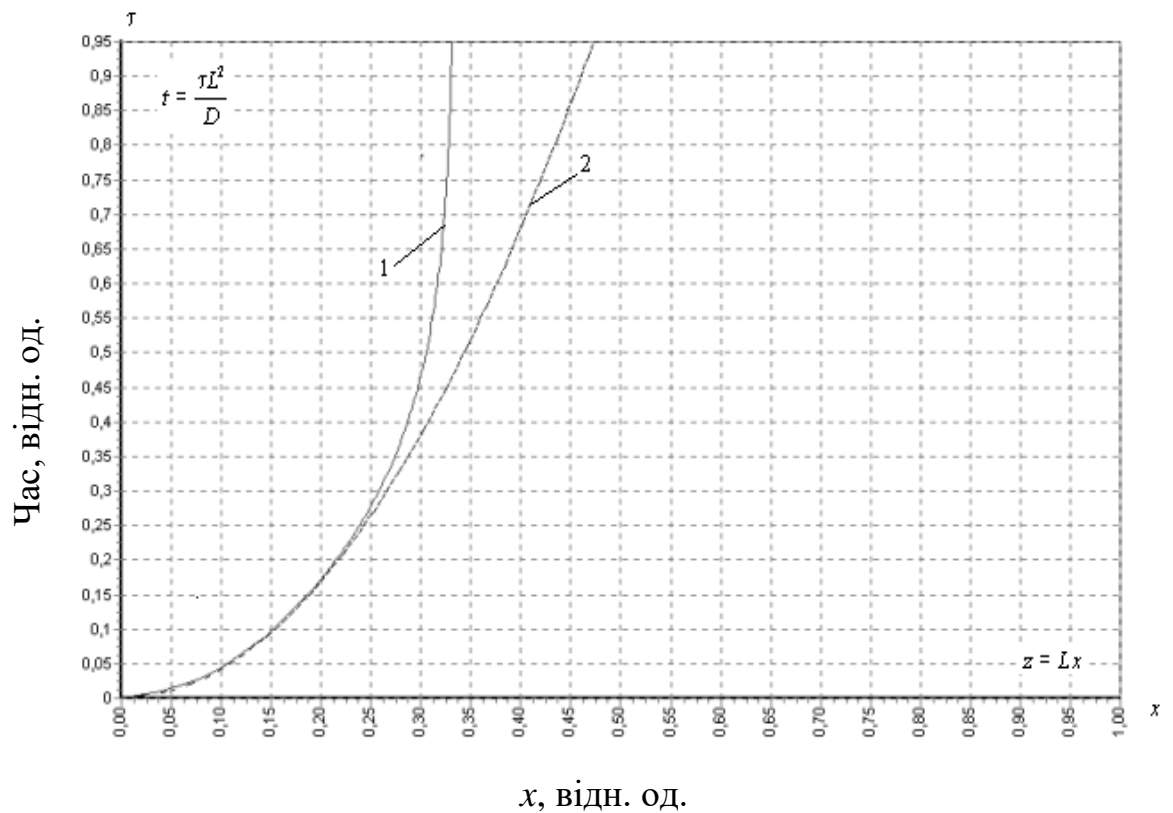


Рисунок 4.6 – Динаміка росту товщини плоского включення нової фази:

крива 1 – $L < \infty$; крива 2 – $L = \infty$

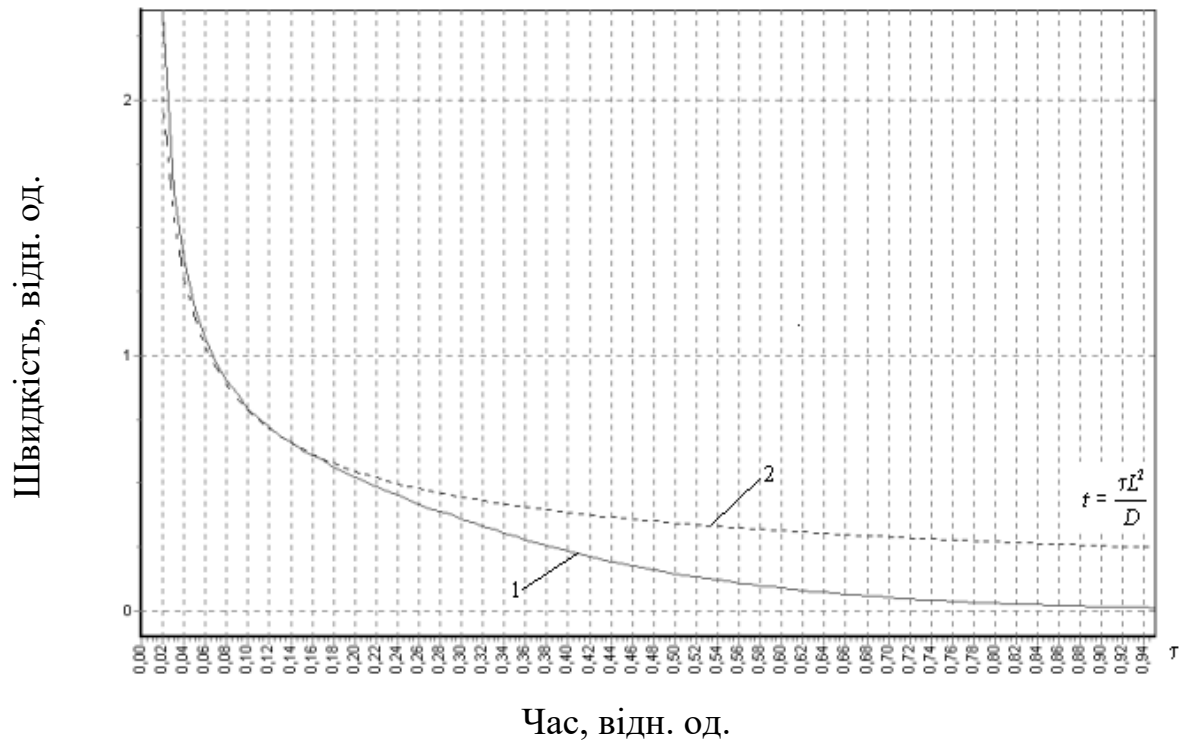


Рисунок 4.7 – Швидкість росту плоского включення нової фази:
крива 1 – $L < \infty$; крива 2 – $L = \infty$

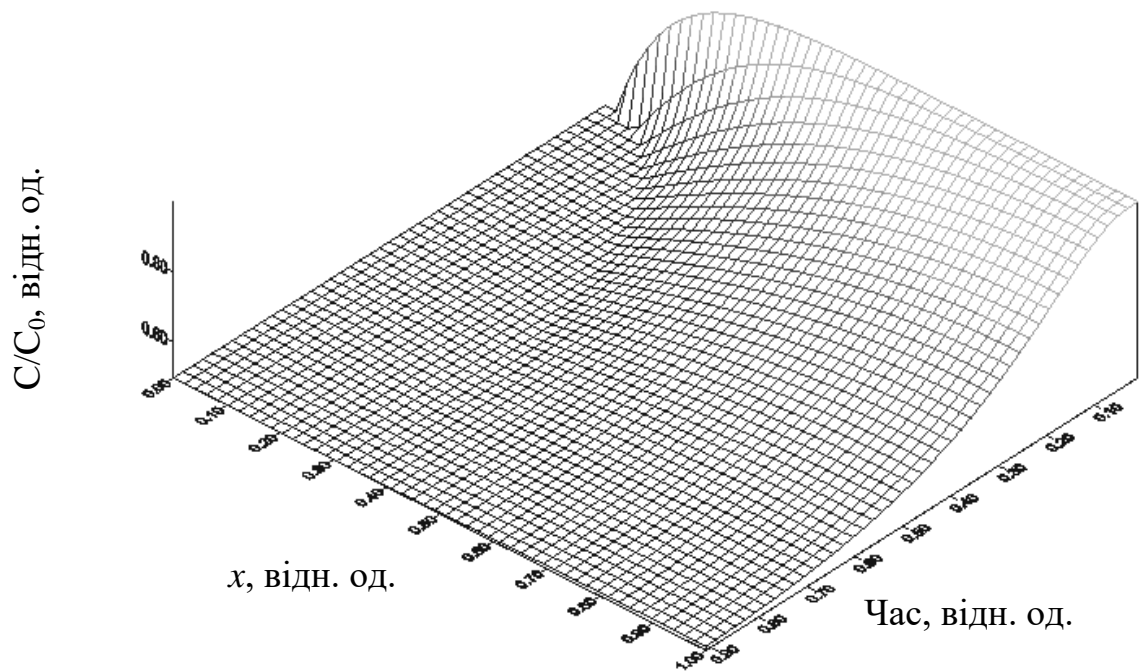


Рисунок 4.8 – Поверхня перерозподілу концентрації і зміни розміру
плоского включення нової фази в залежності від часу

Після ряду перетворень остаточно матимемо

$$-(u_\gamma - u_\alpha)s(\tau) + 1 - u_\alpha s(\tau) - \int_{s(\tau)}^1 u(x, \tau) dx = 0,$$

або

$$1 - u_\gamma s(\tau) - \int_{s(\tau)}^1 u(x, \tau) dx = 0. \quad (4.27)$$

Отриманий закон збереження речовини (5.27) дозволяє після переходу до границі при $\tau \rightarrow \infty$, $s(\tau) \rightarrow s$, $u(x, \tau) \rightarrow u_\alpha$ записати важливу для практики формулу, за якою визначається максимальний розмір d включення γ -фази

$$1 - u_\gamma s - \int_s^1 u_\alpha dx = 0 \Rightarrow 1 - u_\gamma s - u_\alpha(1 - s) = 0 \Rightarrow s = \frac{1 - u_\alpha}{u_\gamma - u_\alpha} \Rightarrow$$

$$d = z_\varphi(\infty) = \frac{c_0 - c_\alpha}{c_\gamma - c_\alpha} \cdot L.$$

4.1.3.2 Формування ансамблю включень нової фази циліндричної форми

Якщо частинка і область її підживлення циліндричні з радіусами відповідно $r_\varphi(t) \geq 0$ і R , то визначення динаміки зростання частинки нової γ -фази $r = r_\varphi(t)$ і концентрації речовини в α -фазі $C = C(r, t)$ після міркувань, аналогічних проведеним для випадку частинки плоскої форми, зводиться до знаходження розв'язку такої одномірної задачі (рис. 4.9) [216]:

$$\begin{aligned} D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial C}{\partial t} &= 0, \quad r_\varphi(t) < r < R < \infty, \quad t > 0, \\ C(r, 0) &= C_0, \quad r_\varphi(0) < r < R, \\ C(r_\varphi(t), t) &= C_\alpha, \quad D \frac{\partial C(r_\varphi(t), t)}{\partial r} = (C_\gamma - C_\alpha) \frac{dr_\varphi(t)}{dt}, \quad t > 0, \\ D \frac{\partial C(R, t)}{\partial r} &= 0 \quad \text{або} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} C(r, t) = C_0, \quad t > 0. \end{aligned} \quad (4.28)$$

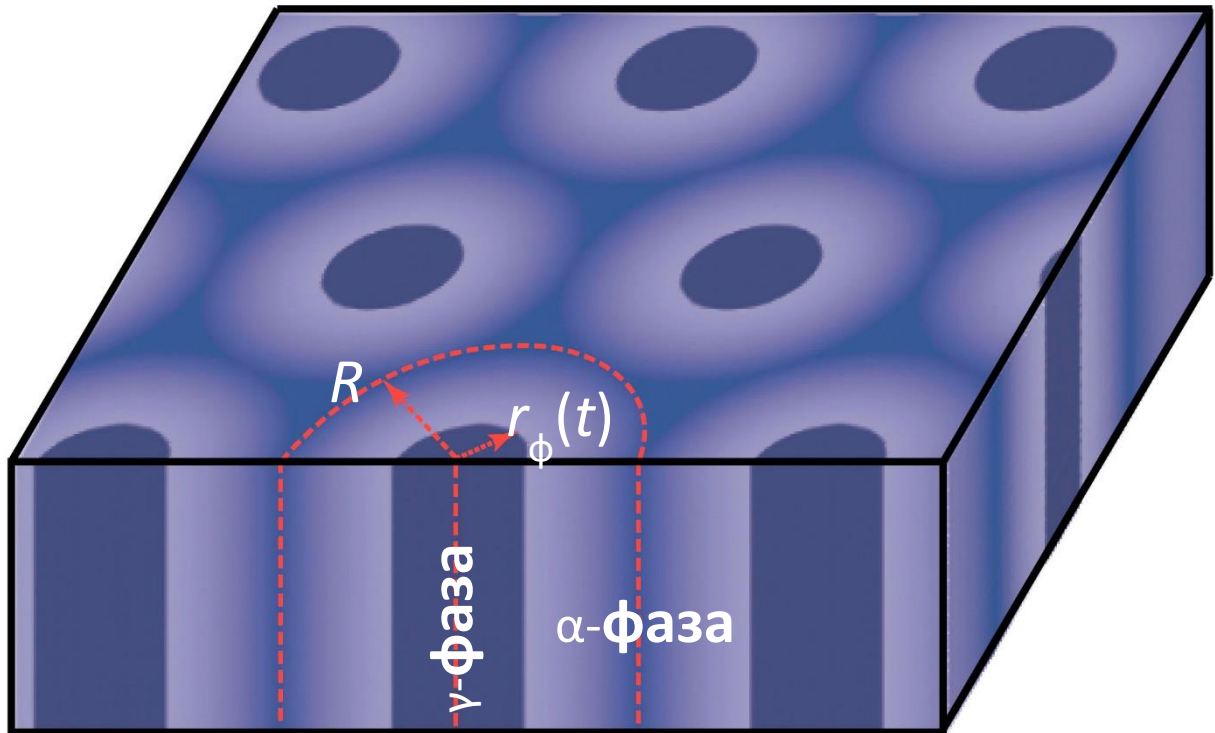


Рисунок 4.9 – Схематичне представлення процесу формування ансамблю включень нової фази циліндричної форми

Наближений аналітичний розв’язок. Введемо нові залежні і незалежні змінні

$$u(x, \tau) = \frac{C(r, t)}{C_0}, \quad u_\alpha = \frac{C_\alpha}{C_0}, \quad u_\gamma = \frac{C_\gamma}{C_0}, \quad r = Rx, \quad t = \frac{R^2 \tau}{D}, \quad s(\tau) = \frac{R}{r_\phi(t)}.$$

Тоді після відповідних перетворень (4.28) отримаємо дифузійну задачу відносно безрозмірної концентрації $u(x, \tau)$

$$\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial u}{\partial \tau} = 0, \quad s(\tau) < x < 1, \quad \text{або} \quad s(\tau) < \infty \quad \tau > 0,$$

$$u(x, 0) = 1, \quad s(0) < x < 1, \quad s(0) = 0, \quad (4.29)$$

$$u(x, \tau) = u_\alpha, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = (u_\gamma - u_\alpha) \frac{ds(\tau)}{d\tau}, \quad x = s(\tau), \quad \tau > 0,$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad x = 1 \quad \text{або} \quad \lim_{\rho \rightarrow \infty} u(x, \tau) = 1, \quad \tau > 0.$$

Для побудови наближеного розв'язку задачі (4.29) застосуємо метод Роте, згідно з яким замінимо похідну по τ скінченною різницею

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = c^2(u - \check{u}),$$

де $c^2 = 1/\Delta\tau$, $\Delta\tau$ – крок за часом; u і s – значення $u(x, \tau)$ і $s(\tau)$ на розглядуваному інтервалі часу τ , а $\check{u}(x)$ і \check{s} – на попередньому інтервалі. Тоді задача (4.29) зведеться до послідовного розв'язання крайових задач з вільними межами для звичайних диференціальних рівнянь

$$\begin{aligned} \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{du}{dx} \right) - c^2 u &= -c^2 \check{u}, \quad s < x < 1, \\ \frac{du}{dx} &= (u_\gamma - u_\alpha) \cdot c^2 (s - \check{s}), \quad x = s, \\ \frac{du}{dx} &= 0, \quad x = 1, \quad u(s) = u_\alpha. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Розглянемо допоміжну крайову задачу

$$\begin{aligned} \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dw}{dx} \right) - c^2 w &= -c^2 \check{w}, \quad s < x < 1; \\ \frac{dw}{dx} &= c^2 (w_\gamma - w_\alpha) (s - \check{s}), \quad x = s; \quad \frac{dw}{dx} = 0, \quad x = 1, \end{aligned} \quad (4.31)$$

яка відрізняється від задачі (4.30) тим, що в ній немає додаткової умови для визначення вільної межі s .

Запишемо другу формулу Гріна оператора задачі (4.31)

$$\begin{aligned} \int_s^1 \left\{ g \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dw}{dx} \right) - c^2 w \right] - w \left[\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dg}{dx} \right) - c^2 g \right] \right\} x dx &= \\ = \left[xg \frac{dw}{dx} - xw \frac{dg}{dx} \right]_{x=1} - \left[xg \frac{dw}{dx} - xw \frac{dg}{dx} \right]_{x=s} \end{aligned} \quad (4.32)$$

і задачу для визначення функції Гріна $g(x, \xi)$

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{dg}{dx} \right) - c^2 g = -\delta(x - \xi), \quad s < x, \xi < 1; \quad (4.33)$$

$$\frac{dg}{dx} = 0, \quad x = s; \quad \frac{dg}{dx} = 0, \quad x = 1,$$

де $\delta(x - \xi)$ – дельта-функція Дірака. Беручи до уваги диференціальні рівняння та крайові умови задач (4.31) і (4.33) і враховуючи властивість дельта-функції Дірака

$$\int_s^1 w(x) \delta(x - \xi) x dx = w(\xi), \quad s < \xi < 1,$$

із (4.32) отримаємо інтегральне представлення розв'язку задачі (4.31) –

$$w(\xi) = c^2 \int_s^1 g(x, \xi) \check{u}(x) x dx - c^2 (u_\gamma - u_\alpha) s (s - \check{s}) g(s, \xi). \quad (4.34)$$

Після ряду перетворень отримаємо

$$w(x) = \frac{c^2 \psi(x)}{\Delta(s)} \int_s^x \phi(\xi) \check{u}(\xi) \xi d\xi + \frac{c^2 \phi(x)}{\Delta(s)} \int_s^x \psi(\xi) \check{u}(\xi) \xi d\xi - \quad (4.35)$$

$$-c(u_\gamma - u_\alpha)(s - \check{s}) \cdot \frac{\psi(x)}{\Delta(s)}.$$

Очевидно, що функція $w(x)$ (4.35), яка є розв'язком задачі (4.33), буде розв'язком задачі (4.32), якщо вона задовольнятиме крайову умову $w(s) = s$, що приводить до нелінійного рівняння відносно s

$$g(s) = \frac{c}{s\Delta(s)} \int_s^1 \psi(\xi) \check{u}(\xi) \xi d\xi - c(u_\gamma - u_\alpha)(s - \check{s}) \cdot \frac{\psi(s)}{\Delta(s)} - u_\alpha = 0, \quad (4.36)$$

де

$$f(s) = \frac{c}{s\Delta(s)} \int_s^1 \psi(\xi) \check{u}(\xi) \xi d\xi - c(u_\gamma - u_\alpha)(s - \check{s}) \cdot \frac{\psi(s)}{\Delta(s)}. \quad (4.37)$$

Таким чином, розв'язок задачі (4.32) з вільною межею дають рівняння (4.35)-(4.37).

Алгоритм числового розв'язку. Побудову наближеного числового розв'язку задачі почнемо з обчислення кореня $s = s^*$ рівняння (4.36). Для цього замінимо інтеграл, який міститься в ній, формулою Сімпсона, і здійснимо прорахунок функції $g(s)$.

Нехай s_j – координати розбиття відрізка $0 < x < 1$. Використаємо таку формулу наближеного обчислення інтегралу

$$\begin{aligned} c \int_s^1 \psi(x) \ddot{u}(x) x dx &= \sum_{i=j+1}^N c \int_{s_{i-1}}^{s_i} [K_1(c) I_0(cx) - I_1(c) K_0(cx)] \ddot{u}(x) x dx = \\ &= \sum_{i=j+1}^N \{K_1(c) [I_1(c \cdot i \Delta x) - I_1(c \cdot (i-1) \Delta x)] - \\ &\quad - I_1(c) [K_1(c \cdot i \Delta x) - K_1(c \cdot (i-1) \Delta x)]\} \cdot \ddot{u} \left(\frac{(2i-1) \Delta x}{2} \right), \end{aligned}$$

а значення $g(s_j)$ обчислюватимемо за формулою

$$\begin{aligned} g(s_j) &= \frac{1}{s \Delta(s)} \cdot \sum_{i=j+1}^N \{K_1(c) [I_1(c \cdot i \Delta x) - I_1(c \cdot (i-1) \Delta x)] - \\ &\quad - I_1(c) [K_1(c \cdot i \Delta x) - K_1(c \cdot (i-1) \Delta x)]\} \cdot \ddot{u} \left(\frac{(2i-1) \Delta x}{2} \right) - c(u_\gamma - u_\alpha)(s_j - \check{s}) \\ &\quad \cdot \frac{\psi(s_j)}{\Delta(s_j)}, \end{aligned}$$

де $s_j = j \Delta x$, $\check{s} = k \Delta x$, $k = \overline{1, N}$, $j > k$, $N = 1/\Delta x$. Обчислення проводяться до точок s_l і s_{l+1} , в яких $g(s)$ змінює знак. Корінь рівняння (4.36) на обраному часовому проміжку визначається як півсума s_l і s_{l+1} – $s^* = (2l+1) \Delta x/2$. За знайденим $s = s^*$ обчислюємо розв'язок $u(x)$ на цьому часовому проміжку –

$$\begin{aligned} u(x) &= \frac{c^2 \psi(x)}{\Delta(s)} \int_s^x \phi(\xi) \ddot{u}(\xi) \xi d\xi + \frac{c^2 \phi(x)}{\Delta(s)} \int_s^x \psi(\xi) \ddot{u}(\xi) \xi d\xi - \\ &\quad - c(u_\gamma - u_\alpha)(s - \check{s}) \cdot \frac{\psi(x)}{\Delta(s)}. \end{aligned} \tag{4.38}$$

Потім вважаємо, що розв'язок (4.38) $u(x) = \check{u}(x)$, і повторюємо обчислення. За запропонованим алгоритмом проведені числові розрахунки на ПЕОМ.

Із збільшенням часу дифузії відносна концентрація $u(x, t)$ прямує до сталого значення u_α , а радіус циліндричного включення – до свого максимального значення, яке визначається граничним переходом при $\tau \rightarrow \infty$ в законі збереження речовини.

Закон збереження речовини. Максимальний радіус циліндричного включення нової фази. Відповідна (4.38) стаціонарна задача, яка описує розглядуваний процес при $\tau \rightarrow \infty$, є задачею Неймана. Умова існування розв'язку такої задачі впливає із закону збереження речовини, для виведення якого помножимо диференціальне рівняння задачі (4.38) на x і добуток проінтегруємо по x та по τ , крайові умови. Тоді послідовно отримаємо

$$\begin{aligned} & \int_0^\tau \int_{s(\tau)}^1 \left[\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial u}{\partial \tau} \right] x dx d\tau = \\ & = \int_0^\tau x \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=s(\tau)}^{x=1} d\tau - \frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^\tau \int_{s(\tau)}^1 x \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial \tau} dx d\tau = 0. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Після ряду перетворень знаходимо

$$\begin{aligned} & - \int_0^\tau \int_{s(\tau)}^1 \left[\frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial u}{\partial \tau} \right] x dx d\tau = \\ & = (u_\gamma - u_\alpha) \frac{s^2(\tau)}{2} + \int_{s(\tau)}^1 x \cdot u(x, \tau) dx - \frac{1}{2} + \frac{u_\alpha}{2} s^2(\tau) = 0. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Із закону збереження речовини (4.40) граничним переходом при $\tau \rightarrow \infty$, $s(\tau) \rightarrow s = \text{const}$, $u(x, \tau) \rightarrow u_\alpha$ отримуємо таку формулу для визначення s :

$$s = \sqrt{\frac{1-u_\alpha}{u_\gamma-u_\alpha}}, \text{ або після виключення } u_\alpha = \frac{c_\alpha}{c_0} \text{ і } u_\gamma = \frac{c_\gamma}{c_0} - s = \sqrt{\frac{c_0-c_\alpha}{c_\gamma-c_\alpha}}. \text{ Знаючи } s$$

можна визначити максимальний радіус включення γ -фази – $r_\varphi = sR$.

Надалі покажемо як застосувати одержані розв'язки для моделювання росту циліндричних включень для конкретного практичного випадку.

4.2 Практичне застосування отриманих розв'язків для опису дифузії в нанорозмірних системах "метал-кремній"

4.2.1 Особливості структурно-фазових перетворень на межах розділу Mn-Si: формування включень фази Mn_4Si_7 циліндричної форми

Розглянемо результати експериментальних досліджень кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7 , які формуються в нанорозмірних композиціях Mn-Si під час відпалу нанорозмірної системи Mn(100 нм)-Si(001) та в процесі термічного співосадження марганцю та кремнію [215, 227].

Система Mn(100 нм)-Si(001). Розглянемо процеси дифузії та силіцидоутворення на межах розділу системи Mn(100 нм)-Si(001), що одержувалась електронно-променевим осадженням шару марганцю на монокристал кремнію. Підкладинка підтримувалась за кімнатної температури, а після осадження шару марганцю проводився відпал у вакуумі 10^{-3} Па за температур від 670 К до 1070 К упродовж 10-60 хвилин (табл. 4.1).

У вихідному стані за даними електронної мікроскопії формується планарний шар марганцю, товщина якого відповідає 100 нм. На межі розділу з кремнієм простежується тонкий (декілька нм) аморфний прошарок (рис. 4.11, а). Результати рентгенофазового аналізу підтверджують наявність рефлексів виключно від Mn (рис. 4.10).

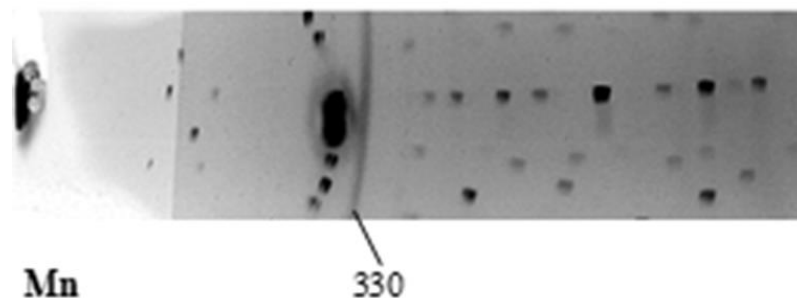
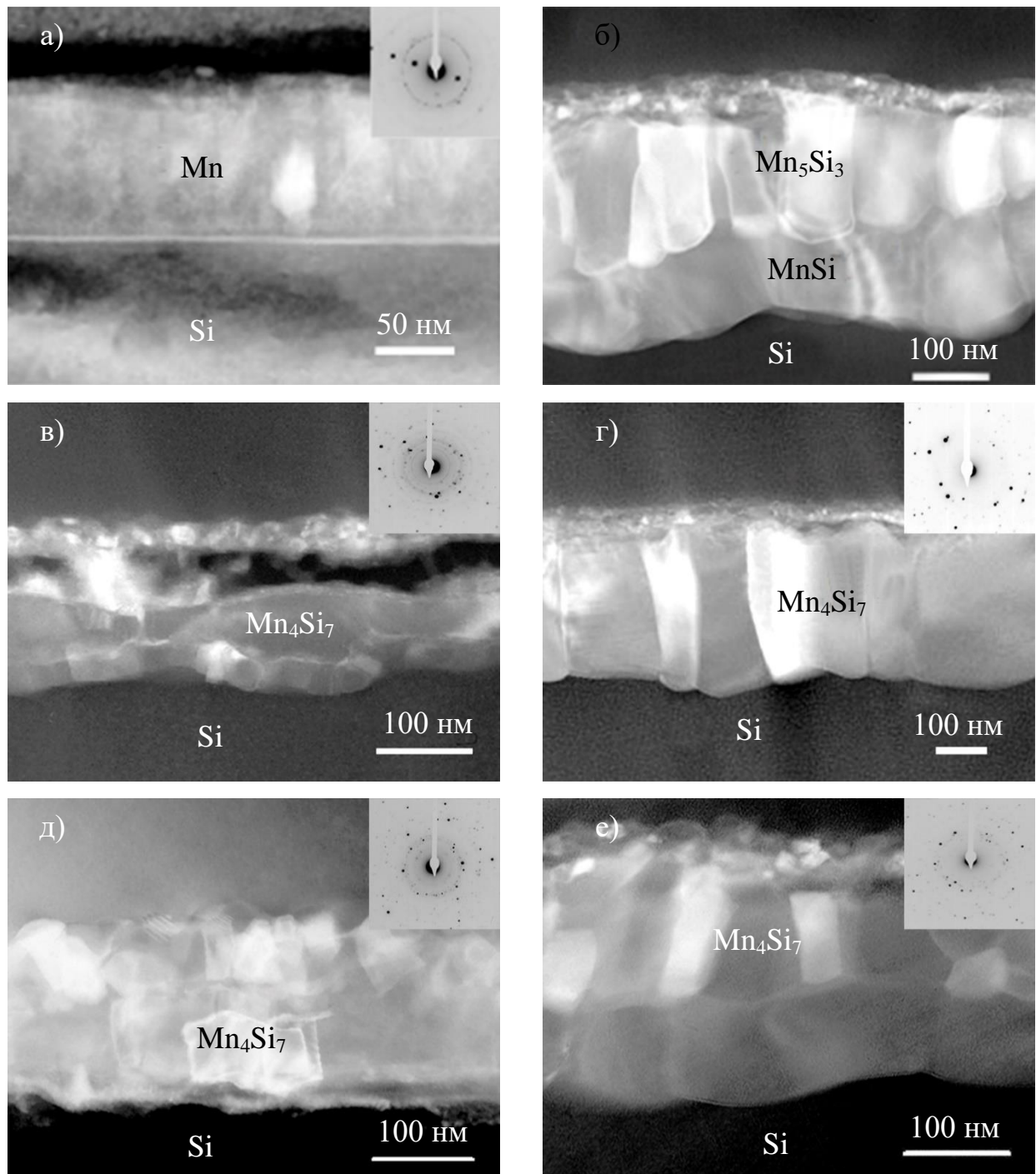


Рисунок 4.10 – Приклад рентгенограми для нанорозмірної системі Mn(100 нм)-Si(001) після осадження

Таблиця 4.1 – Фазові перетворення у нанорозмірній системі Mn(100 нм)-Si(001) під час відпалу різної тривалості

Фази	2 θ				
	Після осадження	770 К, 30 хв.	870 К, 10 хв.	870 К, 30 хв.	870 К, 60 хв.
(104) Mn ₄ Si ₇		39.12			
(110) MnSi				39.43	39.45
(111) MnSi				51.18	51.2
(214) Mn ₄ Si ₇		64.41		64.39	64.41
(102) Mn ₅ Si ₃			64.88		
(330) Mn	69.22	69.23	69.21		
(211) Mn ₅ Si ₃			70.78	70.79	70.81
(220) Mn ₄ Si ₇		71.93		71.95	71.97
(211) MnSi				76.25	76.28

Твердофазні реакції розпочинаються за температури 570 К. Після 10 хвилин відпалу за температури 670 К (рис. 4.11, б) на межі розділу Mn-Si утворюється силіцид MnSi, а в приповерхневій області – силіцид збагачений на марганець Mn₅Si₃, на поверхні зберігається деяка кількість Mn у вигляді тонкого шару. Загальна товщина шару силідних фаз збільшується порівняно із вихідним станом і досягає 300 нм за рахунок споживання кремнію підкладки під час твердофазних реакцій. Зерна силіциду Mn₅Si₃ мають циліндричну форму із середніми розмірами приблизно 50 нм на 150 нм. Спостерігається хвиляста межа розділу силіциду MnSi з кремнієм. З підвищенням температури до 770 К та тривалості відпалу до 30 хвилин (рис. 4.11, в) спостерігається формування однофазного шару силіциду Mn₄Si₇ товщиною до 400 нм. Стосовно морфології цього шару, то радіус циліндричних включень збільшується до 200 нм, а межа розділу силіциду Mn₄Si₇ з кремнієм стає більш планарною. Добре простежується за усіх температур наявність на поверхні шару із зміненим хімічним складом.



а) після осадження

б) відпал за температури 670 К упродовж 10 хвилин

в) відпал за температури 770 К упродовж 10 хвилин

г) відпал за температури 770 К упродовж 30 хвилин

д) відпал за температури 870 К упродовж 10 хвилин

е) відпал за температури 1070 К упродовж 10 хвилин

Рисунок 4.11 – Формування шару силіцидної фази Mn_4Si_7 на межі розділу Mn-Si за даними трансмісійної електронної мікроскопії

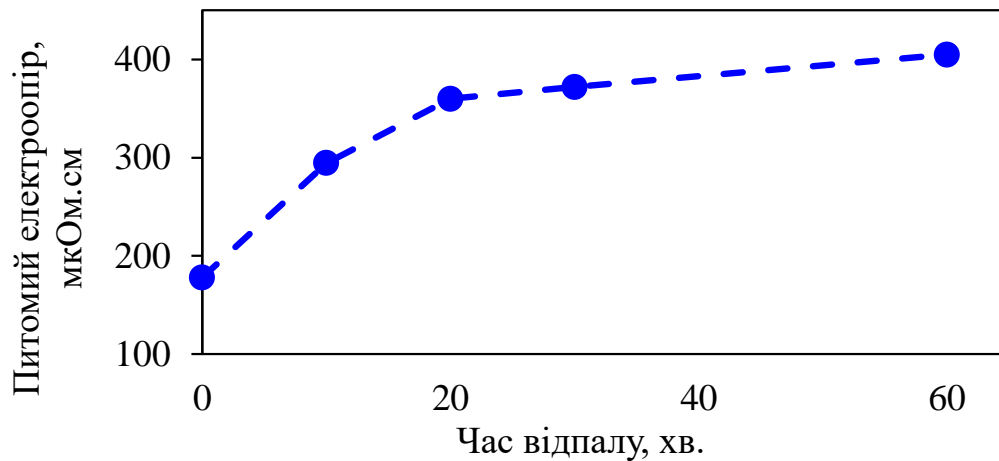


Рисунок 4.12 – Залежність питомого електроопору зразка Mn(100 нм)-Si(001) від тривалості відпалу за температури 870 К

Шар силіциду Mn_4Si_7 в нанорозмірній системі Mn(100 нм)-Si(001) можна сформувати і за більш високих температур (рис. 4.11). Так, за температури 870 К для цього достатньо 10 хвилин відпалу хоча незначна кількість силіциду MnSi при цьому залишається (рис. 4.11, б). Якщо збільшувати тривалість до однієї години, то поступово можна сформувати однофазний силіцидний шар Mn_4Si_7 (рис. 4.11, г, д).

Вимірювання питомого електроопору проводилось на різних стадіях відпалу за температури 870 К і одержані результати (рис. 4.12) свідчать про поступове збільшення його значення, після години це значення зростає практично вдвічі. Такий результат обумовлюється суттєвою різницею питомого електроопору силіцидів MnSi (220 ÷ 260 мкОм·см) та Mn_4Si_7 (450 до 500 мкОм·см) [122, 132, 133].

Таким чином взаємна дифузія атомів марганцю та кремнію за підвищених температур супроводжується зародженням, зростанням та коалесценцією включень силіцидних фаз циліндричної форми в об'ємі монокристалу кремнію.

Морфологія включень силіцидних фаз залежить від режиму термічної обробки. Так формування практично однофазного стану у вигляді полікристалічного силіцидного шару Mn_4Si_7 завтовшки ~ 300 нм спостерігається для системи Mn(100 нм)-Si(001) після термообробки за

температури 770 К упродовж 30 хвилин та за температури 870 К упродовж 10 хвилин.

Системи Mn+Si-Si(001). Формування силіцидного шару Mn_4Si_7 може відбуватись і в інший спосіб, завдяки одночасному осадженню марганцю та кремнію з мішеней, що містять різну кількість марганцю. При цьому підкладка Si(001) повинна підтримуватись за температури, яка відповідає температурі формування певного силіциду. У даному разі ця температура складала 720 К [130,131], а концентрація марганцю варіювалася від 24 до 30 ат.%. Таким чином була сформована серія зразків [Mn (24, 27, 30 ат.%) + Si]-Si(001) без додаткового циклу термічної обробки. За рентгенівськими даними усі зразки одержані у такий спосіб містили у вихідному стані полікристалічну фазу Mn_4Si_7 незалежно від вмісту марганцю (рис. 4.13).

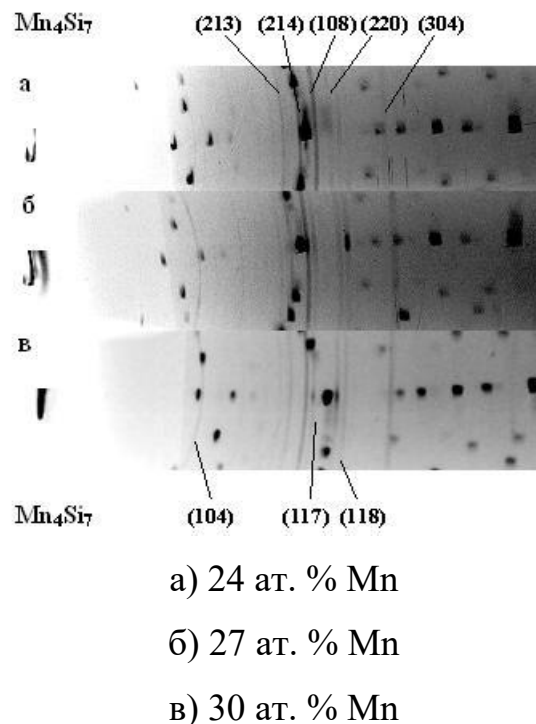
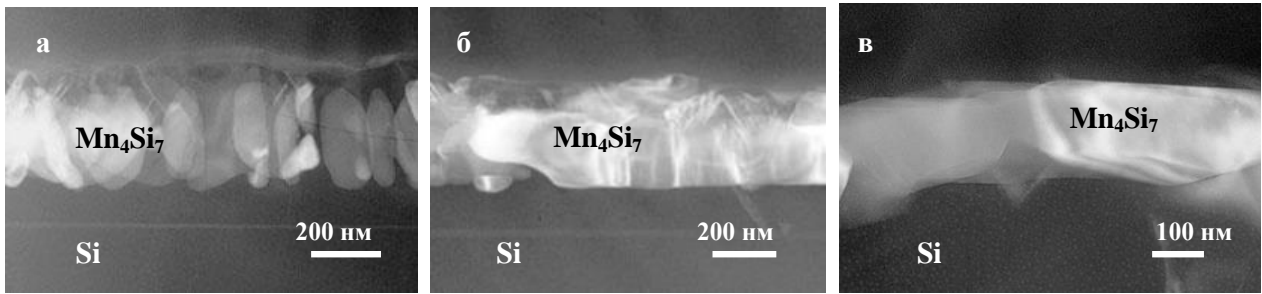


Рисунок 4.13 – Формування фази Mn_4Si_7 під час осадження зразків (Mn+Si)-Si(001) із різним вмістом марганцю

Морфологія зерен цієї фази за даними "cross-section" (рис. 4.14) суттєво залежить від концентрації марганцю.



а) 24 ат. % Mn

б) 27 ат. % Mn

в) 30 ат. % Mn

Рисунок 4.14 – Морфологія зерен фази Mn_4Si_7 після осадження зразків $(Mn+Si)-Si(001)$ із різним вмістом марганцю

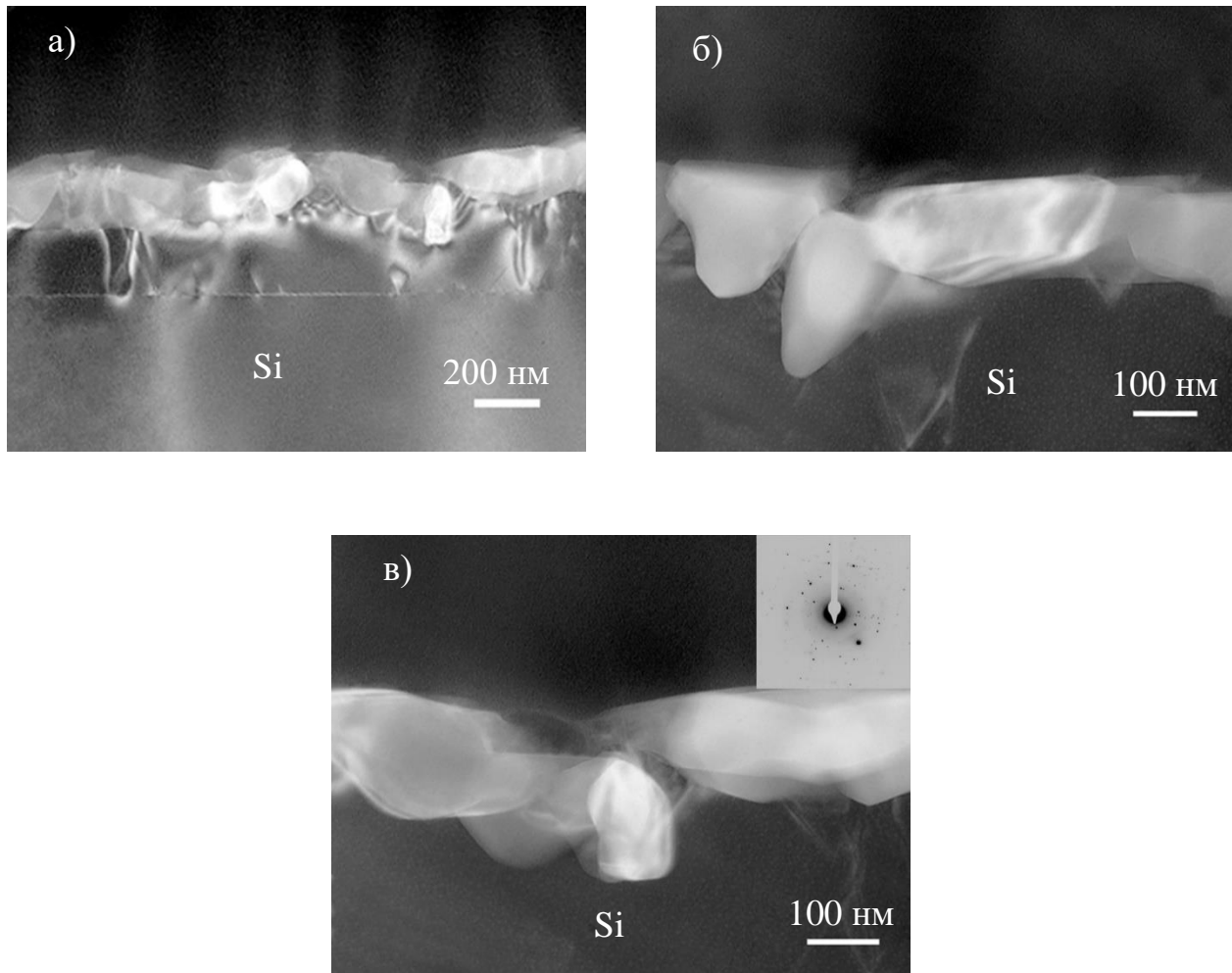


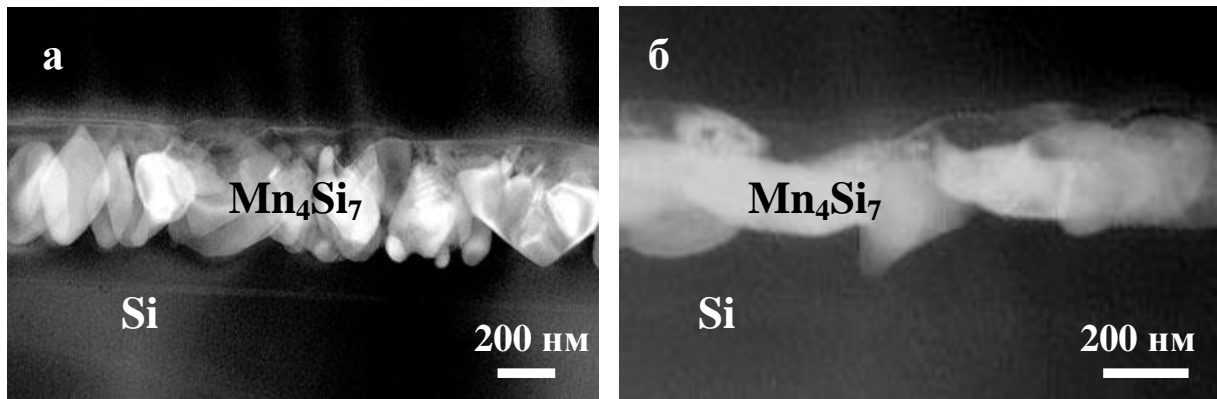
Рисунок 4.15 – Морфологія зерен фази Mn_4Si_7 після осадження зразків $(30 \text{ ат.}\% Mn+Si)-(001)Si$ за різного масштабу

Якщо концентрація марганцю складає 24 ат. %, зерна мають форму близьку до циліндричної з діаметром приблизно 100 нм, вони розташовані перпендикулярно до межі розділу "плівка/підкладка. Формування ансамблю нанорозмірних структурних елементів циліндричної форми під час осадження плівки (Mn+Si)-Si(001) є подібним до того, що спостерігається після термічної обробки за температури 670 К упродовж 10 хвилин системи Mn-Si(001). Однак у даному випадку плівковий матеріал є однофазним і містить виключно силіцид Mn_4Si_7 .

Із збільшенням концентрації марганцю до 30 ат. % формуються великі зерна, які зростають планарно і витягнуті вздовж межі розділу Mn-Si. Їх розмір може досягати 500 нм завдяки домінуванню поверхневої дифузії. Звертає на себе увагу, що товщина силіцидного шару Mn_4Si_7 за різних концентрацій марганцю практично не відрізняється і дорівнює приблизно 200-250 нм. Більш детально морфологію зерен фази Mn_4Si_7 після осадження зразків (30ат.% Mn+Si)/(001)Si наведено на рис. 4.15.

Сформований силіцидний шар Mn_4Si_7 є термічно стабільним, за температур 770 К і 870 К фазових змін не відбувається (рис. 4.16; рис. 4.17). Однак для зразка з концентрацією марганцю 24 ат. % після відпалу товщина шару збільшується до 400 нм і розпочинається процес коалесценції (рис. 4.16, а). Деякі зерна мають діаметр близько 200 нм.

Для зразка з концентрацією марганцю 27 ат. % після аналогічного відпалу (рис. 4.16, б) цей процес проявляється ще більш наочно. Зерна силіциду Mn_4Si_7 досягають діаметру 600 нм (рис. 4.18), їх кількість зменшується, але загальна товщина силіцидного шару є значно меншою (приблизно вдвічі) ніж для випадку зразка з концентрацією марганцю 24 ат. % (рис. 4.17). Таким чином реалізується різний механізм росту структурних елементів під час термічної обробки. Фазовий склад систем із різною концентрацією марганцю повністю відповідає теоретичним відомостям щодо фази Mn_4Si_7 – на рис. 4.19 для прикладу наведено одержану нами рентгенограму для системи (30 ат. % Mn) + Si-Si(001).



а) 24 ат.% Mn

б) 27 ат.% Mn

Рисунок 4.16 – Морфологія нанорозмірних структурних елементів після відпалу систем (Mn+Si)-Si(001) за температури 770 К упродовж 10 хвилин

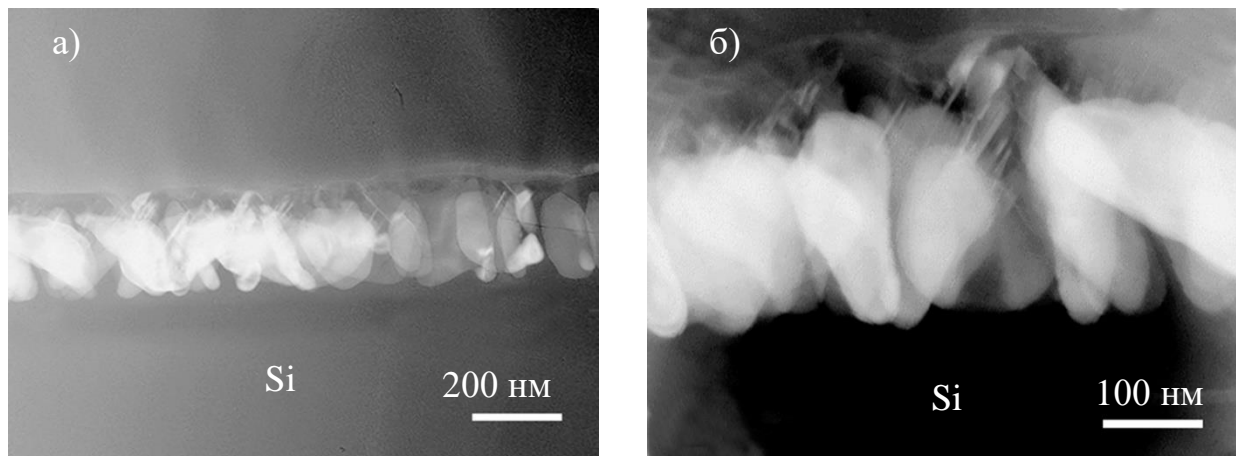


Рисунок 4.17 – Морфологія нанорозмірних структурних елементів після осадження (а) та відпалу системи (24 ат.% Mn+Si)-Si(001) за температури 770 К упродовж 10 хвилин (б)

Розподіл елементів за товщиною нанорозмірних систем (Mn+Si)-Si(001) із різним вмістом марганцю досліджено методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Особливості використання цієї методики для аналізу реакційної дифузії в багатошарових тонких плівках представлено нами в [228].

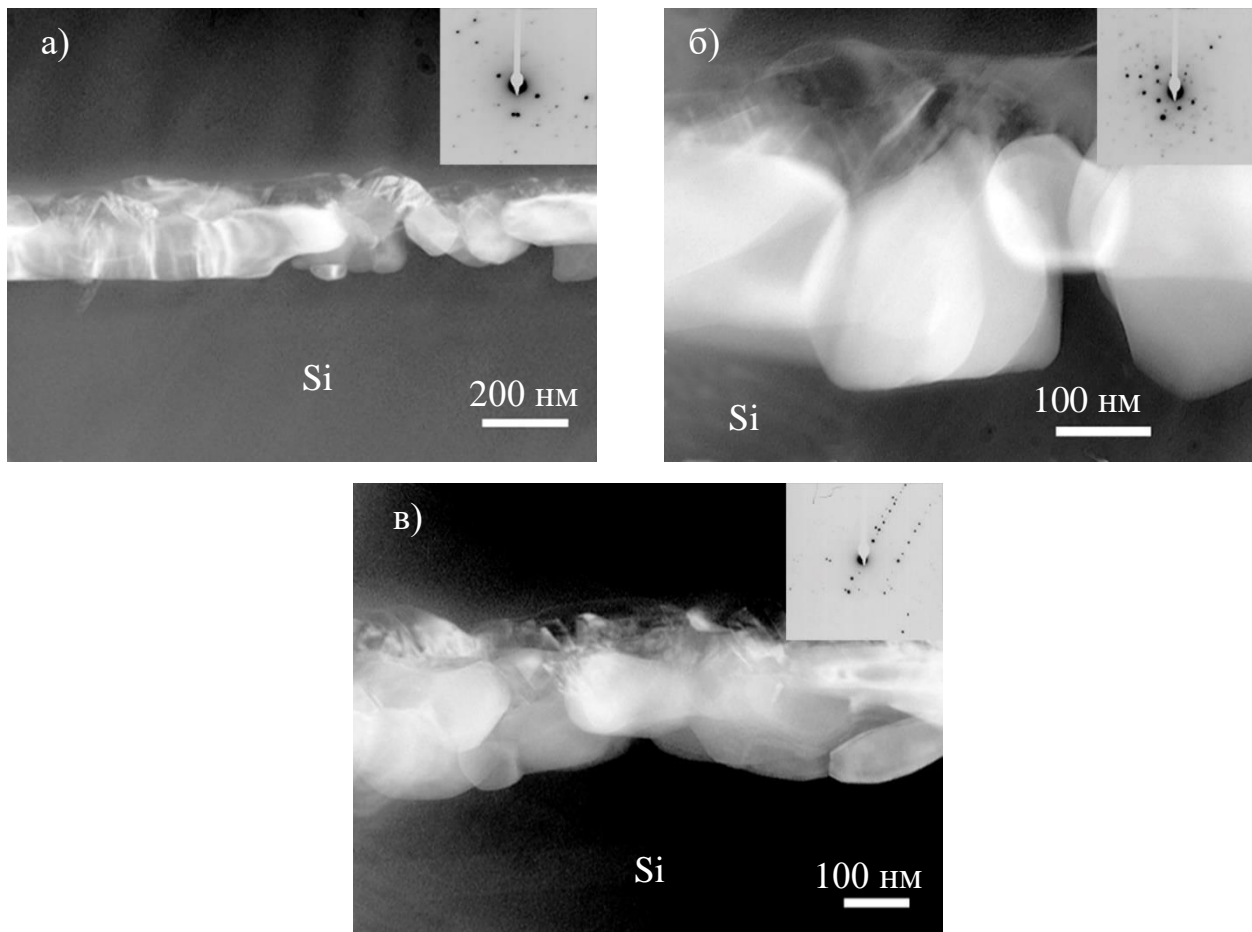


Рисунок 4.18 – Морфологія нанорозмірних структурних елементів після осадження (а, б) та відпалу системи (27 ат.% Mn+Si)-Si(001) за температури 770 К упродовж 10 хвилин (в)

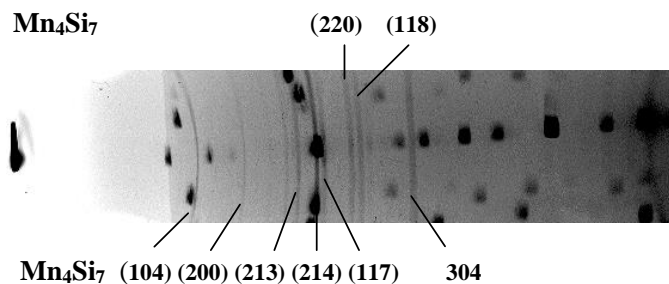
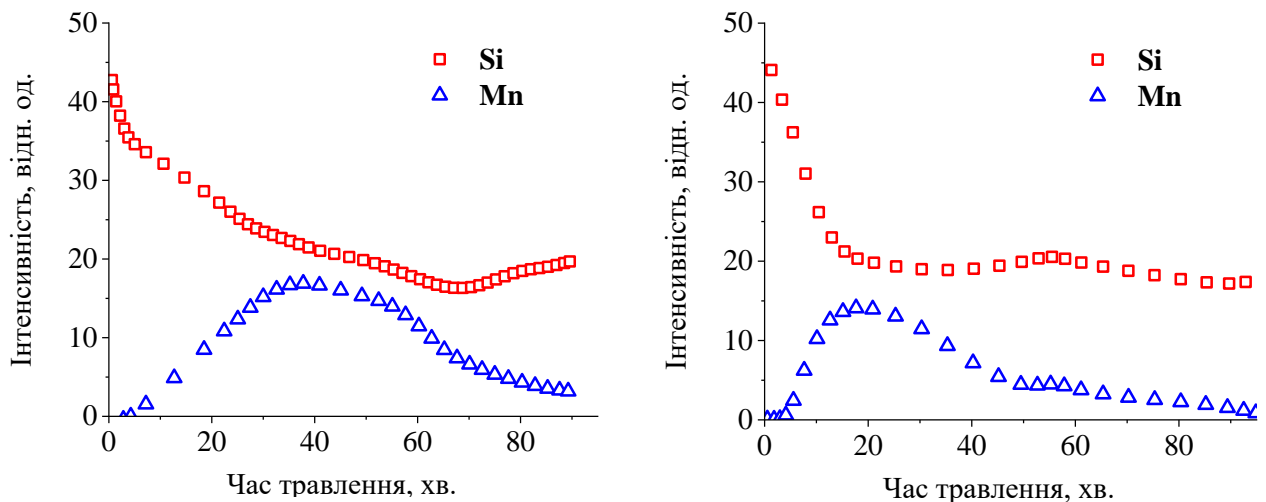


Рисунок 4.19 – Фазовий склад системи (30 ат. % Mn + Si)/Si(001) після відпалу за температури 770 К упродовж 10 хвилин

У вихідному стані системи (24 ат. % Mn + Si)-Si(001) (рис. 4.20, а) профіль розподілу марганцю є близьким до симетричного, максимум інтенсивності струму вторинних іонів Mn спостерігається після 30 хвилин іонного розпоршення і плавно зменшується в напрямку монокристалу

кремнію; максимальне значення інтенсивності вторинних іонів кремнію $^{28}\text{Si}^+$ відповідає приповерхневому шару і зменшується за товщиною системи. Після відпалу за температури 770 К (рис. 4.20, б) спостерігаються суттєві зміни. Фронт концентрації марганцю зміщується від підкладки в напрямку зовнішньої поверхні і після цього вміст Mn різко зменшується до нуля на поверхні; концентрація кремнію вирівнюється по товщині за виключенням приповерхневої області. Як у вихідному стані, так і після відпалу існує приповерхнева область, в якій виявляється тільки кремній. Оскільки інтенсивність $^{28}\text{Si}^+$ в цій області різко зростає, можливим є формування оксиду кремнію. Наявність приповерхневої області з хімічним складом, відмінним від об'єму зразку, підтверджується результатами електронної-мікроскопії поперечних зрізів.



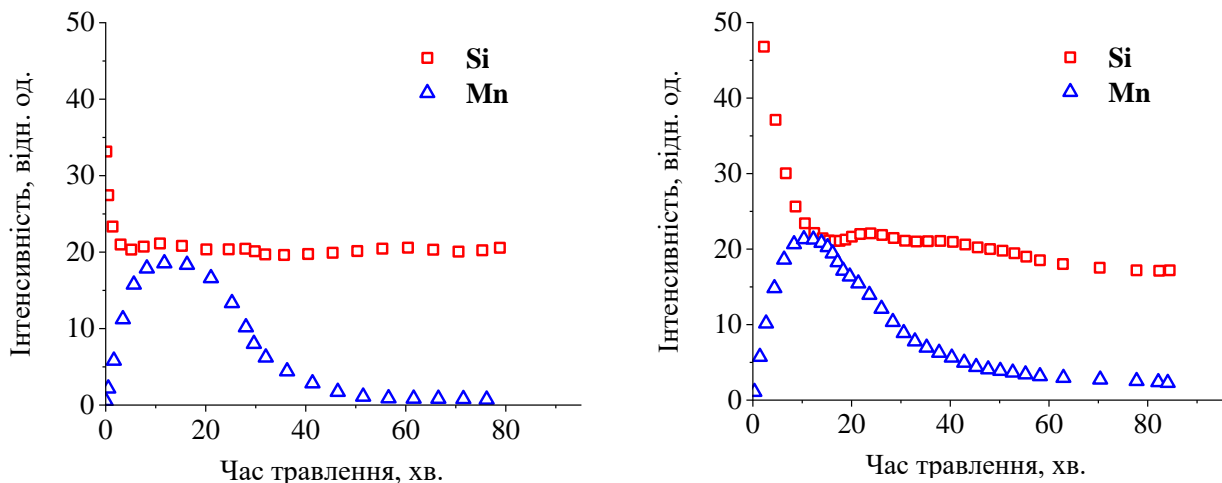
а) після осадження

б) після відпалу за температури 770 К упродовж 10 хвилин

Рисунок 4.20 – Результати мас-спектрометрії вторинних іонів для нанорозмірної системи (24 ат. % Mn + Si)-Si(001).

На рис. 4.21 представлено залежність інтенсивності струму вторинних іонів від часу розпорошення нанорозмірної системи (27 ат. % Mn + Si)-Si(001).

У вихідному стані (рис. 4.21, а) максимум інтенсивності струму вторинних іонів Mn досягається після 5 хвилин іонного травлення і не змінюється упродовж 30 хвилин, концентрація кремнію є практично постійною за товщиною за виключенням дуже тонкого поверхневого шару (відповідає приблизно 60 с йонного розпорощення). Порівняно із вихідним станом системи (24 ат. % Mn + Si)-Si(001) у даному випадку значно зменшується (приблизно у 6 разів) товщина приповерхневого шару, що збагачений на кремній. Після відпалу за температури 770 К (рис. 4.21, б) фронт концентрації марганцю не зміщується від підкладки в напрямку зовнішньої поверхні, як це спостерігалось за меншої концентрації марганцю, а навпаки атоми Mn дифундують в підкладку. Концентрація кремнію збільшується в приповерхневій області порівняно з вихідним станом, але товщина цієї області набагато менша ніж для системи (24 ат. % Mn + Si)-Si(001). Як у вихідному стані, так і після відпалу відсутня наявність шару на поверхні, в якому спостерігається виключно кремній. Інтенсивність сигналу $^{28}I^{Si+}$ у приповерхневій області після відпалу різко зростає.



а) після осадження

б) після відпалу за температури 770 К упродовж 10 хвилин

Рисунок 4.21 – Результати мас-спектрометрії вторинних йонів для нанорозмірної системи (27 ат. % Mn + Si)-Si(001)

Термічна обробка за температури 870 К упродовж 10 хвилин розглянутих систем (Mn + Si)-Si(001) призводить до формування низькоомних силіцидів. При цьому питомий електроопір систем залежить від концентрації Mn. Так при 24 ат.% Mn значення питомого електроопору становить 100 мкОм•см, при 27 ат.% Mn – 100 мкОм•см, а при 30 ат.% Mn – 10 мкОм•см.

Планарна структура сформованого силіцидного шару у нанорозмірній системі (30 ат. % Mn) + Si-Si(001) з найменшою кількістю границь зерен та найбільшою кількістю фази Mn_4Si_7 забезпечує мінімальне значення електроопору.

4.2.2 Комп'ютерне моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7

За розробленим та реалізованим на ПЕОМ алгоритмом чисельно-аналітичного розв'язку даної задачі проведено комп'ютерне моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7 в процесі співосадження марганцю та кремнію за умови формування на початкових етапах дифузії пересиченого твердого розчину Mn-Si з концентрацією Mn 24 ат.%. [215].

Середній радіус циліндричних зерен та середня відстань між ними (розмір дифузійної області) визначені за даними електронної мікроскопі, що наведені у розділі 4.2.1. Дані, використані для моделювання, наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Вихідні дані для моделювання процесу формування включень Mn_4Si_7

Середній радіус включення Mn_4Si_7 – r , нм	30,8
Середній розмір дифузійної області – R , нм	39,5
Відносний розмір включення – $\frac{r}{R}$, від. од.	0,78
Концентрація марганцю в пересиченому твердому розчині – c_0 , ат.%	24
Рівноважна концентрація марганцю в фазі Mn_4Si_7 – c_γ , ат.%	36,36
Розчинність Mn в Si – c_α , ат.%	0

На рис. 4.22 наведено результати числових розрахунків розподілу концентрації марганцю у різні моменти часу із визначеним інтервалом, а на рис. 4.23 – залежність розміру циліндричних включень силіцидної фази Mn_4Si_7 від часу. Побудовано також залежність швидкості росту циліндричних включень у ансамблі частинок від часу (рис. 4.24). При цьому використано безрозмірні величини, які характеризують координату – $x = r/R$ та час – $\tau = tD/R^2$. Крім того модель дозволяє встановити залежність тривалості росту включень від значення коефіцієнту дифузії, тобто спрогнозувати час проходження реакції, якщо відомий коефіцієнт дифузії, та навпаки – визначити коефіцієнт дифузії, якщо відомий час дифузійного відпалу (рис. 4.25).

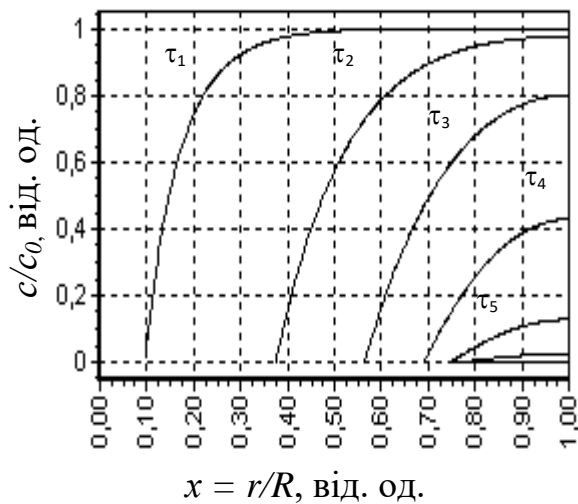


Рисунок 4.22 – Розподілення концентрації дифузанта в циліндричній системі в залежності від часу, крок за часом $\tau = 0,05$ від.од.

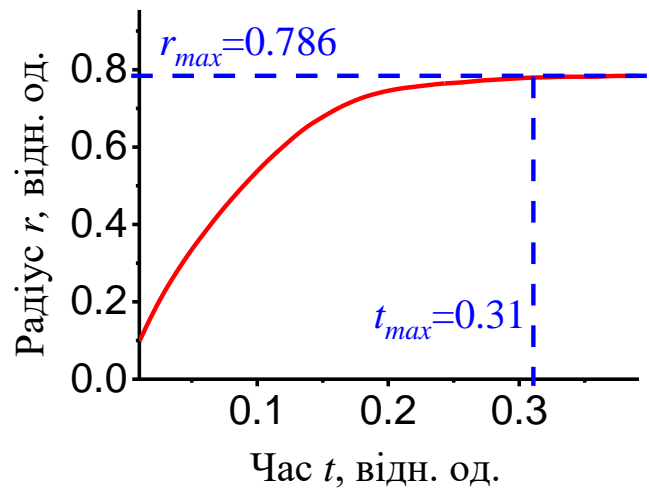


Рисунок 4.23 – Динаміка росту циліндричного включення

Дані, одержані у рамках запропонованої у підрозділі 4.1.3 моделі, свідчать, що із збільшенням часу дифузії відносна концентрація марганцю в пересиченому твердому розчині наближується до нуля, а радіус включення – до свого максимального значення. При використанні відомих точних розв'язків для напівпростору радіус циліндричного включення росте необмежено. Таким

чином врахування адекватних граничних умов дозволяє збільшити точність знаходження дифузійних параметрів. Так розраховане значення радіусу включень фази Mn_4Si_7 – $r = 31$ нм – добре узгоджується з експериментальними даними.

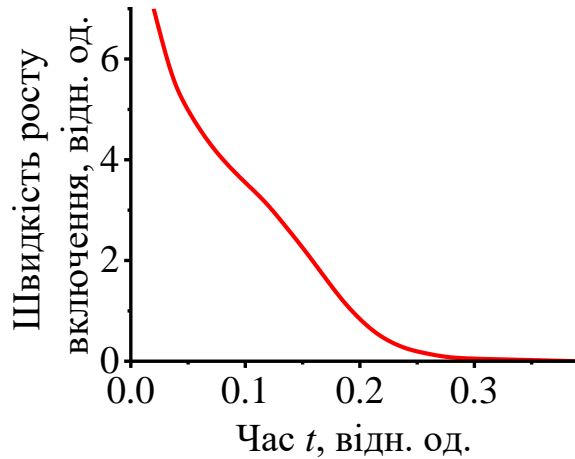


Рисунок 4.24 – Залежність швидкості росту включень від часу

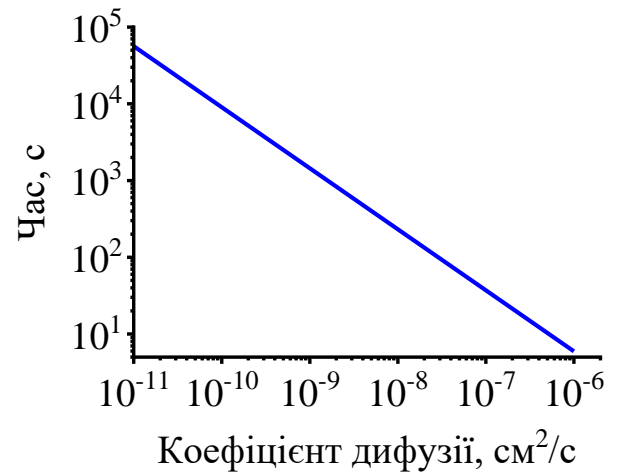


Рисунок 4.25 – Залежність часу росту включень від коефіцієнту дифузії

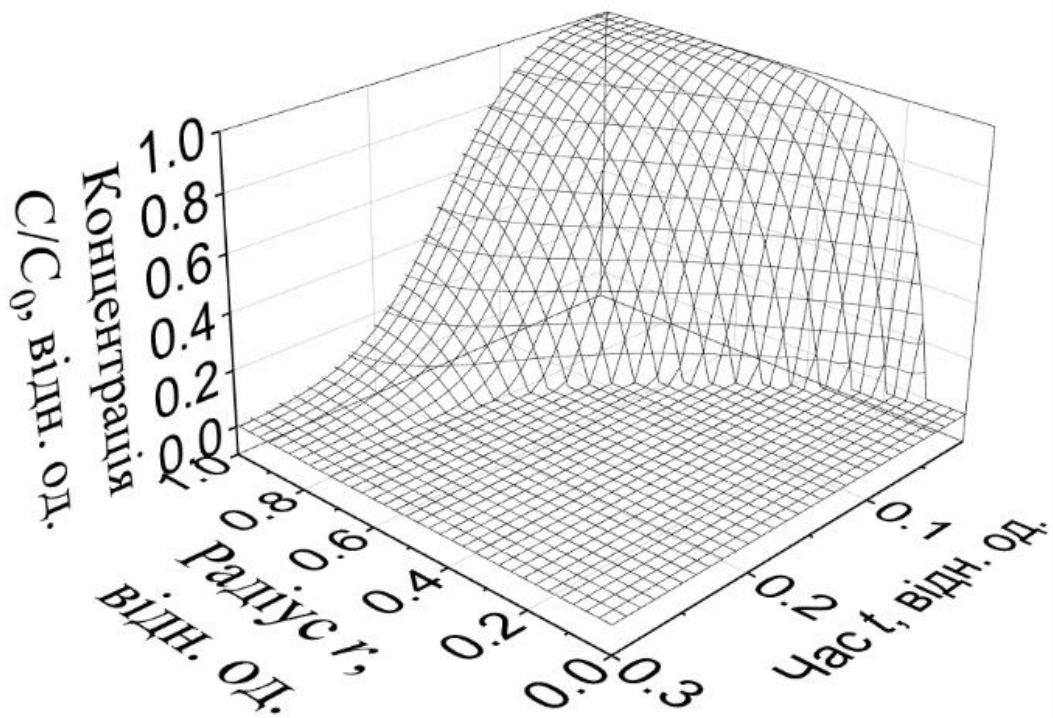


Рисунок 4.26 – Поверхня перерозподілу концентрації Mn в залежності від часу

За допомогою одержаних даних побудовано поверхню перерозподілу концентрації Mn в залежності від координати та часу у пакеті Origin (рис. 4.26), яка дозволяє одержати більш повне уявлення про динаміку процесу, що розглядається.

4.3 Формування інтерметалідних фаз в багат шарових нанорозмірних системах "метал-кремній"

4.3.1 Структурно-фазові перетворення на межах розділу металевих шарів на прикладі системи Pt-Fe

В сучасних високих технологіях наноелектроніки також може виникати потреба термічно-індукованого формування нанорозмірних шарів інтерметалідів із заданим структурно-фазовим складом на кремнієвих підкладках. В цьому випадку, на відміну від силіцидних нанотехнологій, термічна обробка плівкового матеріалу не повинна забезпечувати дифузійної взаємодії компонентів на межах розділу "метал-кремній". Одним із прикладів такого матеріалу можуть бути тонкі плівки FePt на монокристалах кремнію, які характеризуються комплексом унікальних магнітних властивостей, що забезпечує перспективу їхнього використання в якості функціональних шарів приладів спінтроніки та носіїв магнітного запису інформації з надвисокою щільністю.

При цьому термічна обробка є невід'ємною складовою формування цього класу матеріалів, адже процес формування фази FePt та її подальшого впорядкування є термічно-індукованим. Варто відзначити, що одним з найбільш розповсюджених методів формування плівкового матеріалу на основі фази $L1_0$ -FePt є відпал вихідних двошарових композицій Pt/Fe/Si. Приймаючи до уваги, що технології створення приладів наноелектроніки вимагають використання в якості підкладки саме монокристалічного Si, а також схильність Fe до дифузійної взаємодії з Si за підвищених температур з

подальшим формування силіцидних фаз, постає задача запобіганню розвитку дифузійних процесів і структурно-фазових змін на межах розділу Fe-Si.

Ефективним вирішенням цієї проблеми може стати попередня термічна обробка монокристалічних підкладинок у кисневмісній атмосфері, що забезпечує формування аморфного тонкого прошарку SiO_2 на поверхні підкладинки, який виконує функцію дифузійного бар'єру між металевими шарами і Si. Для такої системи представляє інтерес дослідити процес формування нової інтерметалідної фази на межах розділу металевих шарів у композиції $\text{Me}_1/\text{Me}_2\text{-Si}$ та визначити морфологію зародків цієї фази.

У даному підрозділі досліджено закономірності термічно-індукованих структурно-фазових змін на межах розділу багат шарових плівкових композицій Pt(15 нм)/Tb(10 нм)/Fe(15 нм), отриманих методом магнетронного осадження на монокристалічну підкладинку Si(001) з підшаром SiO_2 товщиною 100 нм. Проміжний шар Tb використано у якості каталізатору твердофазної реакції з огляду на високу спорідненість даного рідкісноземельного металу до кисню, що може сприяти прискоренню його дифузії в напрямку вільної поверхні плівкової композиції в процесі термічної обробки (до 823 К у вакуумі 10^{-3} Па) та формуванню нової фази FePt.

Тришарові композиції піддано термічній обробці за різних температур за фіксованої швидкості нагріву 0,5 К/с.

На рис. 4.27 представлено електронно-мікроскопічні зображення поперечного зрізу плівкової композиції Pt/Tb/Fe у вихідному стані, отримані у темному (рис. 4.27, а, в, г) і світлому (рис. 4.27, б) полях. Розмір зерен Fe та Pt знаходився у межах 5 нм – 15 нм, Tb – до 3 нм.

Дифрактограми плівкової композиції Pt/Tb/Fe після осадження і відпалу до температури 823 К представлено на рис. 4.28. На дифрактограмі досліджуваної композиції у вихідному стані (рис. 4.28, а) наявні дифракційні максимуми лише від шару Pt з ГЦК ґраткою і шару Fe з ОЦК ґраткою. В той самий час, Tb знаходиться в рентгеноаморфному стані, що пояснюється, як виявлено методом електронної мікроскопії, ультрамалими розмірами його

зерен. Пошарові концентраційні розподіли хімічних елементів за товщиною плівкової композиції після осадження, отримані методом електронної Оже спектроскопії (рис. 4.28, а), засвідчили наявність чіткої границі поділу між шарами Fe і Tb. В той самий час, між шарами Pt і Tb чіткої межі не спостерігається, формується острівцева структура шару Tb та хвиляста межа розділу Pt/Tb на відповідних концентраційних профілях. Більш того, відсутність чіткої границі між цими шарами підтверджується відповідними електронно-мікроскопічними зображеннями (рис. 4.27, а, б).

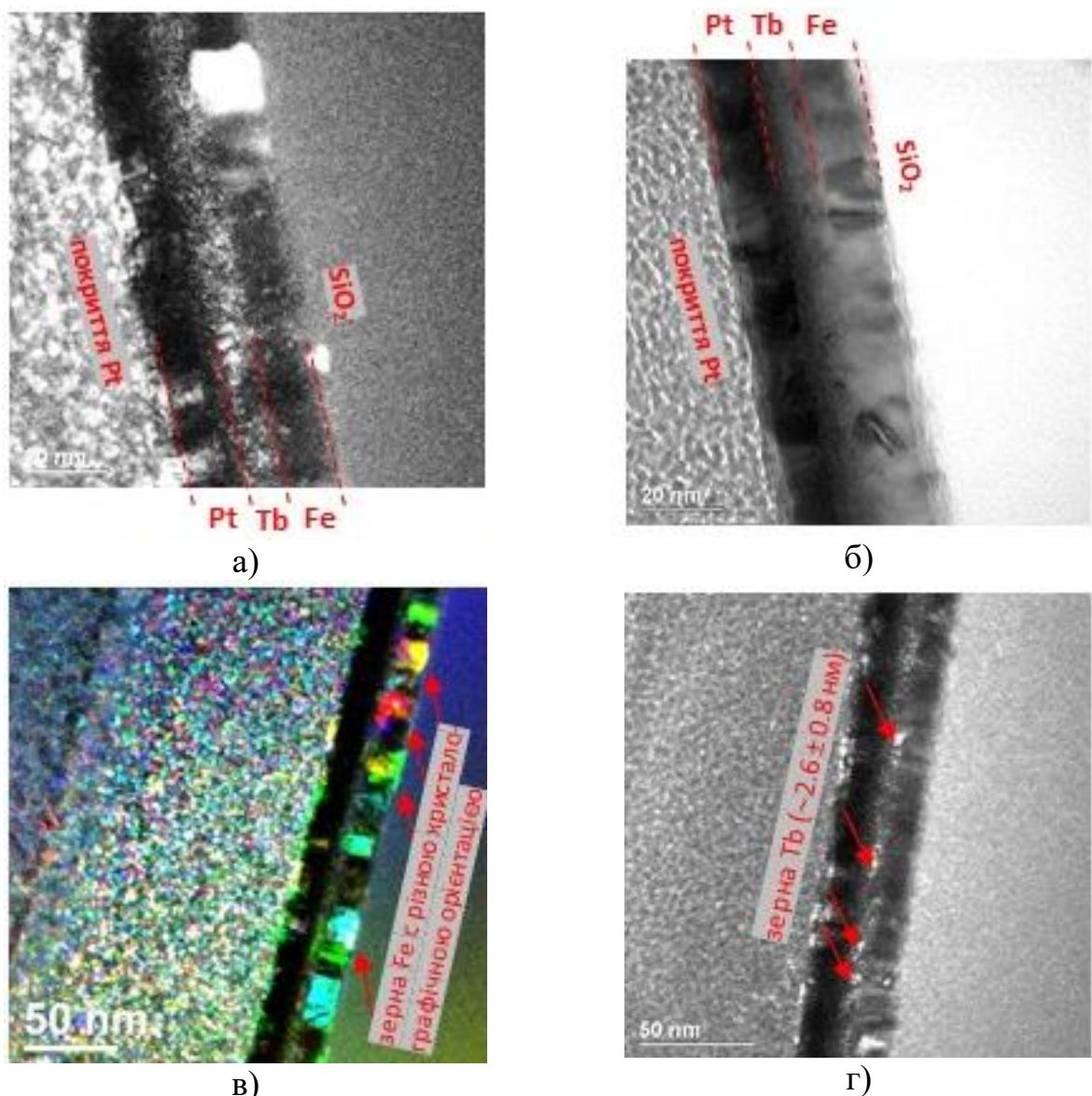


Рисунок 4.27 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного зрізу плівкової композиції Pt/Tb/Fe у вихідному стані, отримані у темному (а, г) і світлому (б) полях. Кольорове зображення зерен з різними орієнтаціями, отримане в режимі темного поля (в)

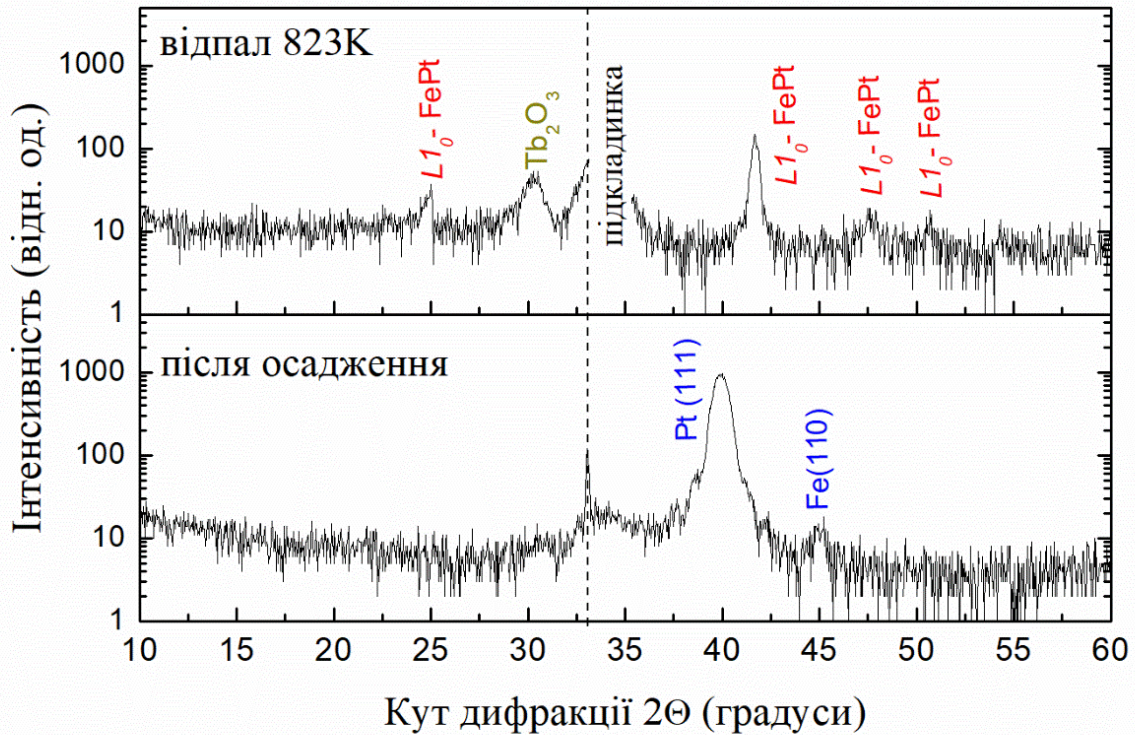


Рисунок 4.28 – Результати рентгеноструктурного фазового аналізу плівкових композицій Pt/Tb/Fe після осадження і відпалу за температури 823 К

Результати дослідження розподілу хімічного складу методом рентгеноспектрального аналізу досліджуваних композицій після осадження і різних режимів термічної обробки наведено на рис. 4.30.

Формування неупорядкованої фази Al-FePt з ГЦК решіткою після часткового проникнення Pt до шару Fe спостерігається за температури відпалу 553 К: на рис. 4.30, в можна бачити деяку кількість Pt (позначена блакитним кольором) в шарі Fe (позначено фіолетовим кольором).

Після термічної обробки за температури 823 К на дифрактограмі плівкової композиції з'являється дифракційний надструктурний рефлекс (001), що свідчить про формування впорядкованої фази $L1_0$ -FePt з гранецентрованим тетрагональним типом кристалічної ґратки. На картах розподілу хімічного складу можна спостерігати повне дифузійне перемішування атомів Fe і Pt (рис. 4.30, е).

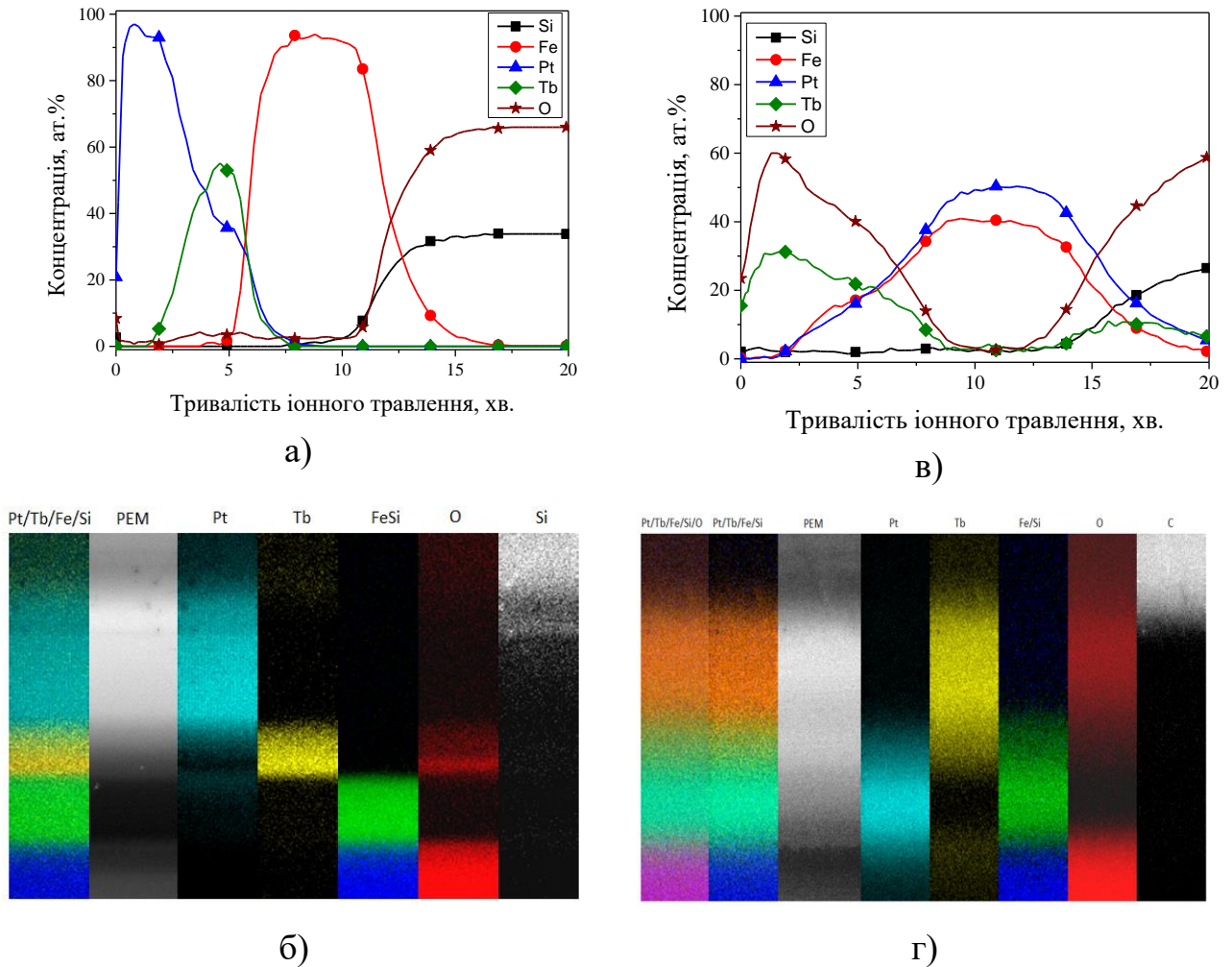


Рисунок 4.29 – Пошарові хімічні розподіли за товщиною пліткових композицій Pt/Tb/Fe після осадження (а) і відпалу за температури 823 К (в), а також відповідні мапи розподілу хімічного складу (б, г), отримані методом електронної Оже-спектроскопії

Аналіз мап розподілу хімічного складу дозволяє зробити висновок щодо несуцільної острівцевої морфології сегрегаційного шару Tb на вільній поверхні та формування зерен фази FePt витягнутої форми близької до циліндричної (рис. 4.30, з).

Важливо відзначити, що на мапах розподілу хімічного складу, отриманих методом енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу і методом електронної Оже-спектроскопії, для зразків після відпалу навіть за відносно високої температури 823 К відсутні будь-які ознаки дифузії Si до металевих

шарів плівкової композиції чи металевих компонентів до підкладки (рис. 4.29 і рис. 4.30).

Отже, виявлено, що за умови термічного окиснення монокристалічної підкладки Si(001) з формуванням аморфного шару SiO₂ відбувається взаємна дифузія виключно між металевими компонентами композиції Pt/Tb/Fe з формуванням відносно планарного шару нової фази L1₀-FePt.

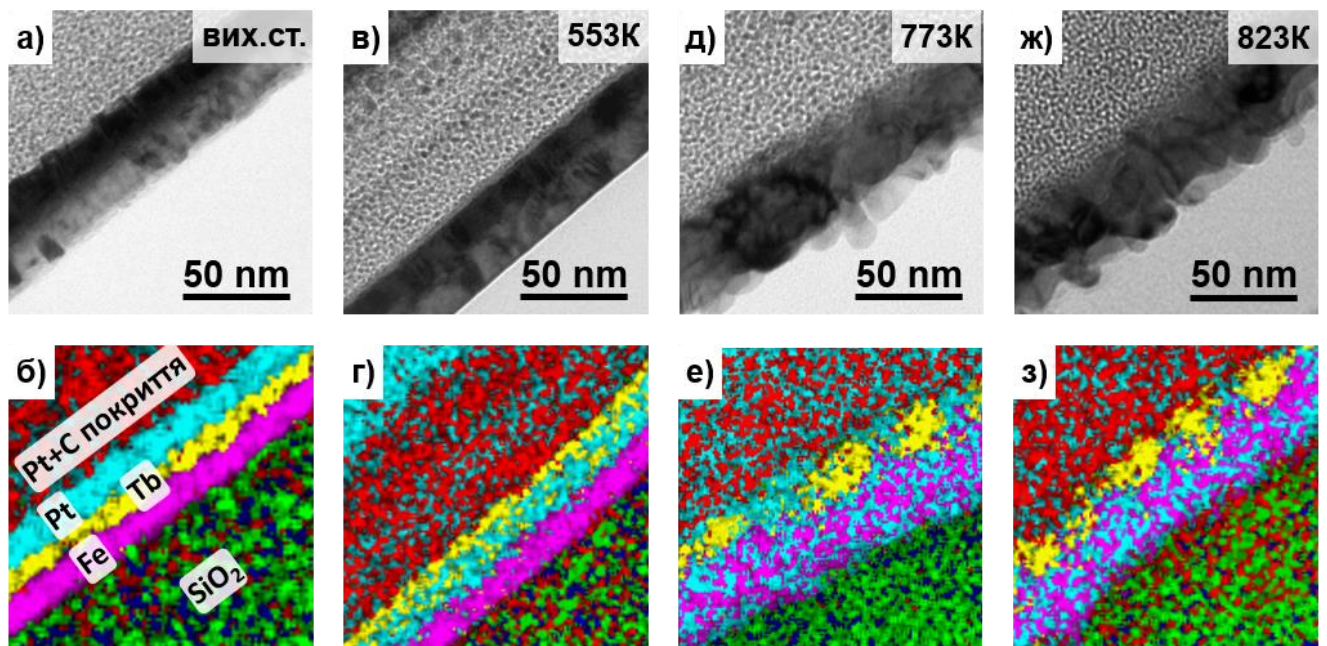


Рисунок 4.30 – Електронно-мікроскопічні зображення і відповідні карти розподілу хімічного складу плівкових композицій Pt/Tb/Fe після осадження і відпалу за різних температур

4.3.2 Визначення параметрів самодифузії Pt та Fe методом молекулярної динаміки

Для визначення температурної залежності енергії формування вакансій, енергії активації дифузії, енергії міграції атомів Fe і Pt та інших характеристик дифузійного масопереносу в інтерметаліді L1₀-FePt застосовано метод молекулярної динаміки.

Температурні залежності обчислених енергій формування вакансій $E_V^{(Fe)}$ та $E_V^{(Pt)}$ представлено на рис. 4.31.

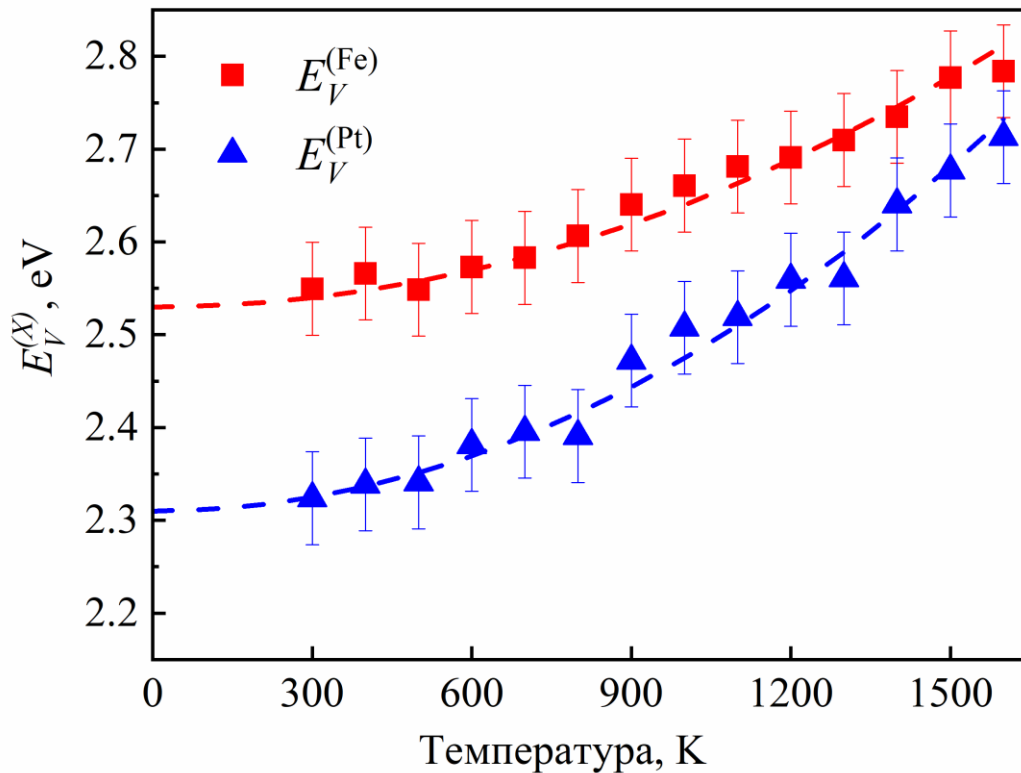


Рисунок 4.31 – Температурні залежності енергій формування вакансій Fe та Pt у фазі LI_0 -FePt, визначені методом МД

Обидві наведені на рис. 4.31 криві свідчать, що підвищення температури приводить не тільки до поступового збільшення $E_V^{(Fe(Pt))}$, але й до зниження $|E_V^{(Fe)} - E_V^{(Pt)}|$. Слід зазначити, що в науковій літературі також є повідомлення про стале збільшення енергії формування вакансій із підвищенням температури і для інших систем (див. наприклад [229-231]). Екстраполяція $E_V^{(Fe)}(T)$ та $E_V^{(Pt)}(T)$ на $T \rightarrow 0$ К надає значення 2,53 еВ та 2,31 еВ для $E_V^{(Fe)}$ та $E_V^{(Pt)}$, відповідно.

На рис. 4.32 наведено температурні залежності $C_{V_{Fe}}^{(eq)}$ та $C_{V_{Pt}}^{(eq)}$, розраховані із використанням енергій формування вакансій $E_V^{(Fe)}$ та $E_V^{(Pt)}$, представлених на рис. 4.31.

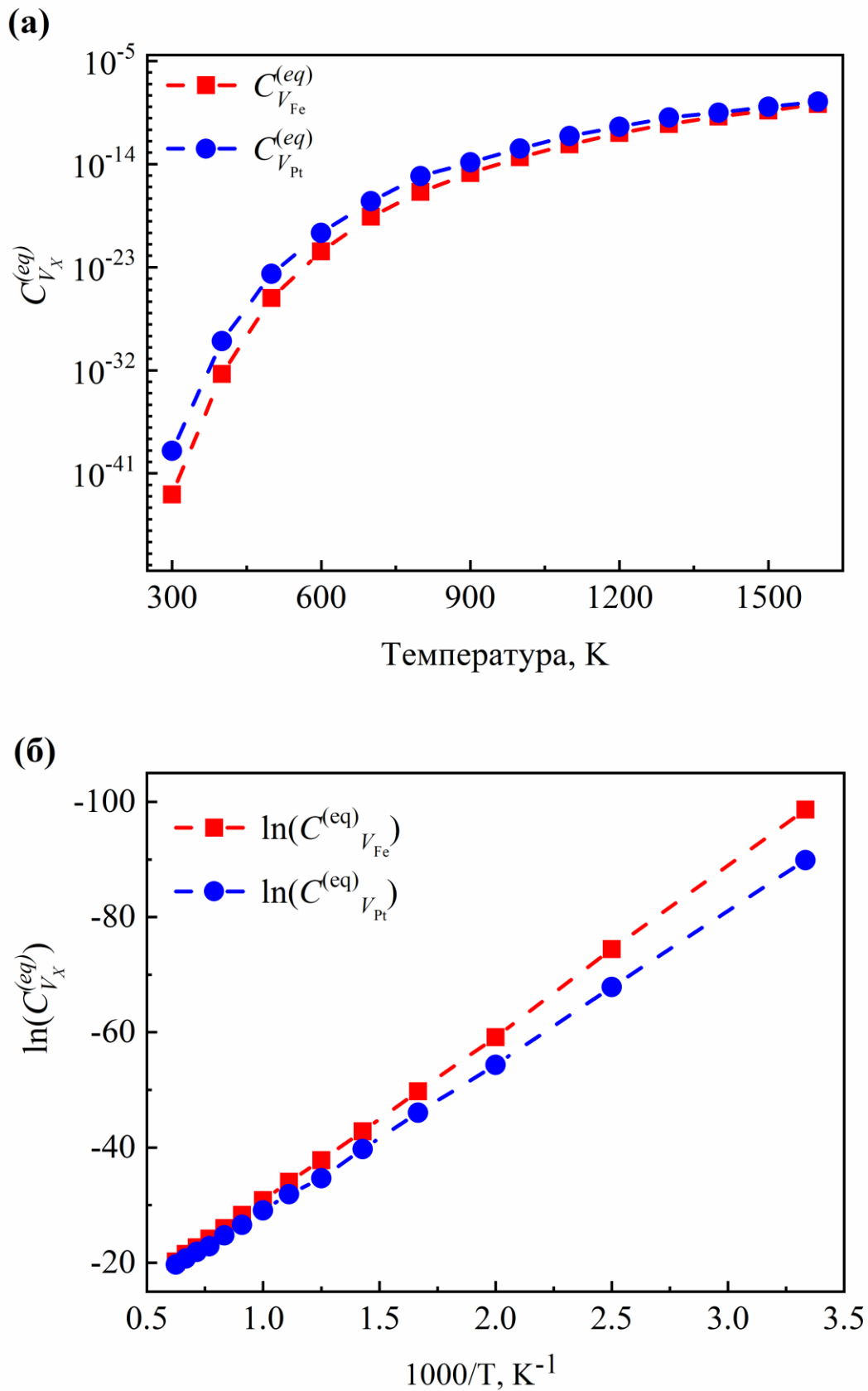


Рисунок 4.32 – Температурні залежності рівноважних концентрацій вакансій в підрешітках Fe та Pt фази $L1_0$ -FePt (а) та відповідні залежності Арреніуса (б)

Значення $\langle E_V^{(Fe)} \rangle$ та $\langle E_V^{(Pt)} \rangle$, розраховані з нахилів відповідних

залежностей Арреніуса (рис. 8, б), складають 2,582 еВ та 2,378 еВ, відповідно. Більш високі значення $E_V^{(Fe)}$ порівняно із $E_V^{(Pt)}$ в результаті забезпечуються виконанням співвідношення $C_{V_{Fe}}^{(eq)} < C_{V_{Pt}}^{(eq)}$ у всьому досліджуваному інтервалі температур.

Як зазначалось вище, залежності $C_{V_X}^{(eq)}(T)$, представлені на рис. 4.32, побудовано за припущення, що ентропією формування вакансій S_V можна знехтувати. Для оцінки можливого внеску ентропійного фактору, на рис. 4.33 наведено температурні залежності концентрації вакансій, в яких враховується постійний коефіцієнт e^2 , який слідує з відомої з літературних джерел ентропії формування вакансій в ГЦК металах – $S_V \approx 2k_B$ [232].

Можна бачити, що хоч врахування впливу ентропії формування вакансії не приводить до якісної зміни форми залежностей, очевидно, що менші значення $C_{V_X}^{(eq)}$, розраховані за припущення, що $S_V = 0$, автоматично призведуть до зниження значень коефіцієнтів дифузії $D_X^{\perp(II)}$.

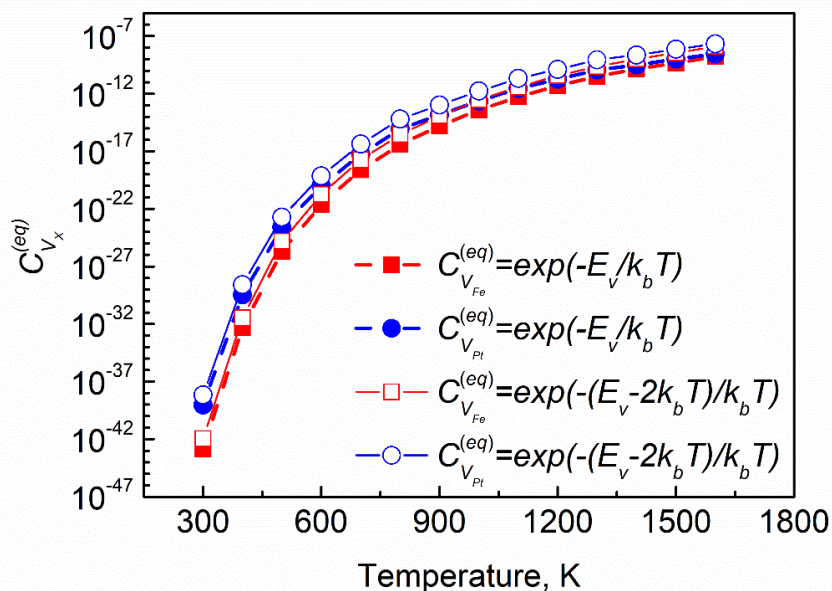


Рисунок 4.33 – Порівняння температурних залежностей рівноважних концентрацій вакансій в підрешітках Fe та Pt у фазі $L1_0$ -FePt припускаючи, що ентропія формування вакансій дорівнює $2k_b$

4.3.2.1 Оцінка середньоквадратичного переміщення атомів Fe та Pt

Часові залежності середньоквадратичних відхилень $MSD_{X_{9V_Y}}^{\perp(\parallel)}(t)$ атомів X у комірках моделювання, що містять 9 вакансій, розташовані в початковий момент у площині підрешіток Y ($X, Y = \text{Fe}, \text{Pt}$), визначено для температурного інтервалу від 1300 К до 1600 К. Кількість кроків моделювання складала 2000000, що відповідає 20 нс в реальному часі, інші параметри використані ті самі, що застосовувались при обчисленні енергії формування вакансій. Кожну залежність $MSD_{X_{9V_Y}}^{\perp(\parallel)}(t)$ скориговано на теплові коливання атомів навколо вузлів ґратки, а також на колективний дрейф атомів, що виникає при моделюванні методом МД систем з періодичними граничними умовами. Останнє виконано шляхом корекції залежності $MSD_{X_{9V_Y}}^{\perp(\parallel)}(t)$ на переміщення центру маси комірки моделювання.

Для того, щоб вирахувати внесок теплових коливань, реєструвалось два типи залежностей – $MSD_{X_{9V_Y}}^{\perp(\parallel)}(t)$ та $MSD_{X_{9V_Y}}^{\perp(\parallel)(vib)}(t)$, які відповідали системам із вакансіями та без них, відповідно. У випадку, коли система не містить вакансій, дифузії атомів не відбувається, а отже, криві $MSD_{X_{9V_Y}}^{\perp(\parallel)(vib)}(t)$ (див. рис. 4.34) переважно паралельні осі абсцис, окрім деякого початкового збільшення, спричиненого релаксацією системи (тобто врівноваженням позицій атомів та їхніх швидкостей) ([233, 234]). Таким чином, для подальшого аналізу використано відкоректовані залежності $MSD_X^{\perp(\parallel)(corr)}(t) = MSD_X^{\perp(\parallel)}(t) - MSD_X^{\perp(\parallel)(vib)}(t)$.

На рис. 4.34, а та рис. 4.34, б представлено залежності $MSD_{Fe_{9V_{Fe}}}^{\perp(\parallel)}(t)$, отримані за чотирьох різних температур. Ті самі криві, однак скориговані на теплові коливання – $MSD_{Fe_{9V_{Fe}}}^{\perp(\parallel)(corr)}(t)$ – наведено на рис. 4.34, в і рис. 4.34, г. Як вже зазначалось, за температури 1300 К не фіксується дифузія, контрольована вакансіями. В цьому випадку початкове зростання залежності $MSD_{Fe_{9V_{Fe}}}^{\perp(\parallel)}(t)$ характеризує врівноваження положень атомів і їхніх швидкостей в системі.

Підвищення температури приводить до збільшення нахилу залежності $MSD_{Fe_{-9V_{Fe}}}^{\perp(II)}(t)$, що свідчить про реальну міграцію атомів. Початкове зростання залежності $MSD_{Fe_{-9V_{Fe}}}^{\perp(II)}(t)$, подібне до того, яке спостерігається за температури 1300 К, все ще характерне і для вихідних кривих, що відповідають вищим температурам, але зникає після коригування на теплові коливання. Це свідчить про те, що процес врівноваження положень атомів і їхніх швидкостей є нечутливим до температури.

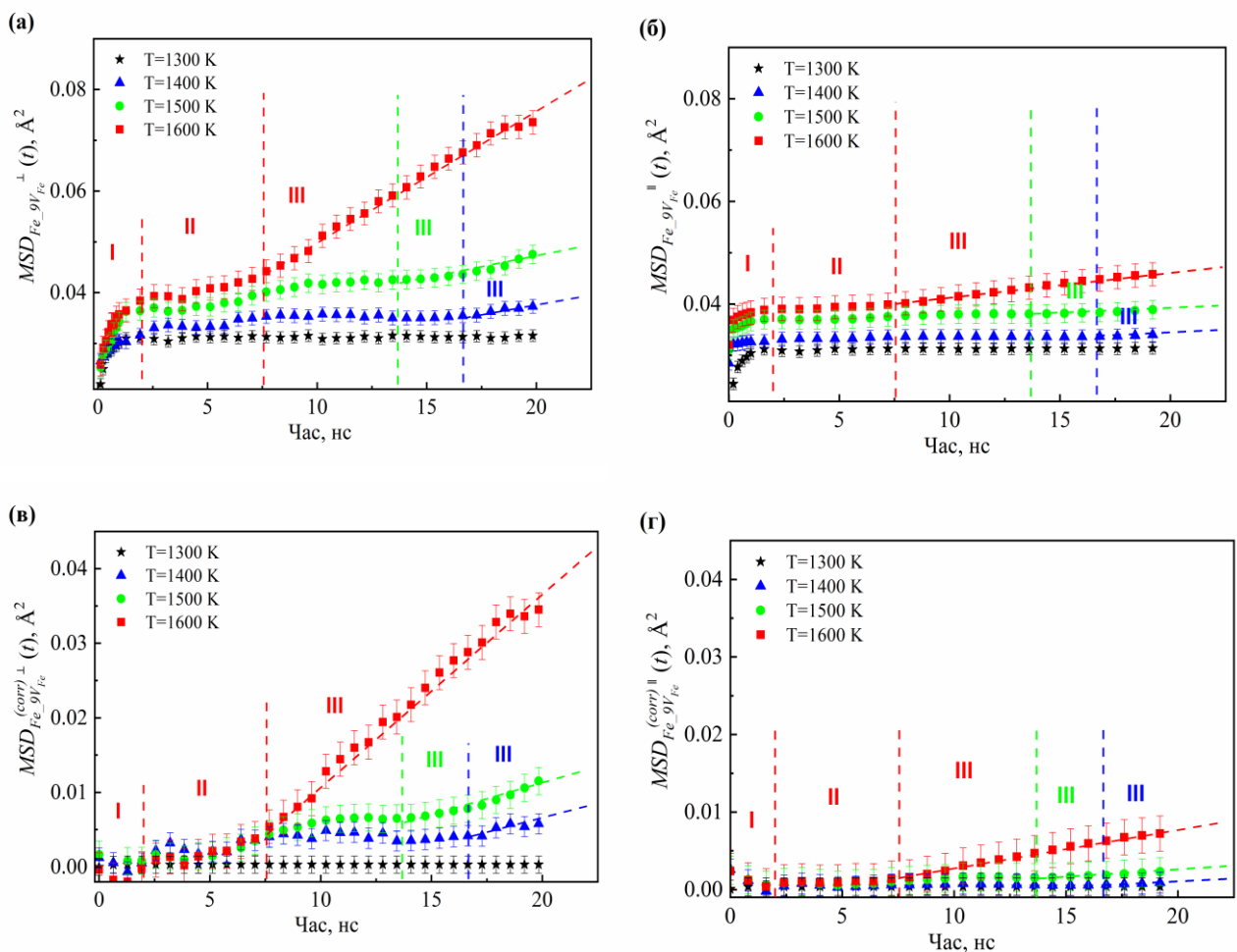


Рисунок 4.34 – Часові залежності середньоквадратичного переміщення атомів

(а) $MSD_{Fe_{-9V_{Fe}}}^{\perp}(t)$ і (б) $MSD_{Fe_{-9V_{Fe}}}^{\parallel}(t)$ (аналогічні залежності, але після коригування на теплові коливання представлено на рис. (в) і (г))

На наведених на рис. 4.34 графіках для всіх досліджених температур

спостерігаються характерні ділянки залежності $MSD_{Fe_{-9}V_{Fe}}(t)$, які характеризують різні етапи розвитку дифузійного процесу. Ці ділянки особливо яскраво виражені за температури 1600 К. Етапи I (~ 0 нс – 2 нс) та II (~ 2 нс – 7,5 нс) пов'язані з релаксацією системи. Як зазначалося вище, під час першого етапу релаксації (етап I) атоми та вакансії переміщуються до своїх оптимальних положень в ґратці, що забезпечує досягнення мінімальної енергії системи. У цьому випадку відстані, пройдені атомами, є набагато меншими за період ґратки, а їхній рух не контролюється вакансіями. З літературних джерел відомо ([235]), що релаксація, яка відбувається на етапі II, приводить до руху атомів до положень, що визначаються рівнем дальнього впорядкування системи. Цей рух вже є контрольованим вакансіями. Етап III ($> 7,5$ нс) віддзеркалює розвиток процесу самодифузії в системі з рівноважною атомною конфігурацією, яка є характерною для заданої температури.

Виявлений факт того, що час, необхідний для врівноваження системи (вихід залежності $MSD_{Fe_{-9}V_{Fe}}^{\perp}(t)$ на лінійну ділянку), зменшується із збільшенням температури ($\sim 7,5$ нс за температури 1600 К, ~ 13 нс за температури 1500 К, ~ 17 нс за температури 1400 К), підтверджує дану інтерпретацію. Тому коефіцієнти дифузії Fe та Pt $D_{Fe(Pt)}^{\perp(II)}$ розраховувались шляхом аналізу саме останньої лінійної частини (етап III) відповідних кривих $MSD_{X(Y)_{-9}V_{X(Y)}}^{\perp(II)}(t)$.

4.3.2.2 Оцінка коефіцієнтів самодифузії

Значення коефіцієнтів дифузії D_{Fe}^{\perp} , D_{Fe}^{\parallel} , D_{Pt}^{\perp} та D_{Pt}^{\parallel} , які характеризують швидкість дифузії атомів Fe і Pt у фазі $L1_0$ -FePt і розраховані на основі моделювання методом МД для температур 1400 К, 1500 К та 1600 К, представлено в табл. 4.3.

Аналіз відповідних залежностей Арреніуса, представлених на рис. 4.35, дозволив розрахувати наступні значення енергій активації $Q_X^{\perp(II)}$ дифузії атомів Fe та Pt в обох розглянутих кристалографічних напрямках: $Q_{Fe}^{\perp} = 4,09 \pm 0,3$ еВ,

$$Q_{Fe}^{\parallel} = 4,06 \pm 0,3 \text{ eV та } Q_{Pt}^{\perp} = 4,67 \pm 0,4 \text{ eV, } Q_{Pt}^{\parallel} = 4,69 \pm 0,3 \text{ eV.}$$

Таблиця 4.3 – Коефіцієнти дифузії D_{Fe}^{\perp} , D_{Fe}^{\parallel} , D_{Pt}^{\perp} та D_{Pt}^{\parallel} , розраховані на основі моделювання методом МД для температур 1400 К, 1500 К та 1600 К

$T, ^\circ\text{C}$	$D_{Fe}^{\perp}, \text{m}^2/\text{c}$	$D_{Fe}^{\parallel}, \text{m}^2/\text{c}$	$D_{Pt}^{\perp}, \text{m}^2/\text{c}$	$D_{Pt}^{\parallel}, \text{m}^2/\text{c}$
1127	$(7,5 \pm 2,6) \times 10^{-20}$	$(1,5 \pm 2,6) \times 10^{-20}$	$(2,6 \pm 2,6) \times 10^{-20}$	$(0,5 \pm 2,6) \times 10^{-20}$
1227	$(6,7 \pm 1,8) \times 10^{-19}$	$(1,3 \pm 1,8) \times 10^{-19}$	$(3,0 \pm 1,8) \times 10^{-19}$	$(0,6 \pm 1,8) \times 10^{-19}$
1327	$(5,2 \pm 1,2) \times 10^{-18}$	$(1,0 \pm 1,2) \times 10^{-18}$	$(3,3 \pm 1,2) \times 10^{-18}$	$(0,5 \pm 1,2) \times 10^{-18}$

Як можна бачити з табл. 4.3, хоча отримані в результаті моделювання методом МД значення коефіцієнтів дифузії атомів Fe і Pt у фазі Ll_0 -FePt за обраної температури мають один порядок величини, однак D_{Fe} завжди є вищим ніж D_{Pt} , що узгоджується з меншою температурою плавлення Fe порівняно з температурою плавлення Pt. Як для випадку атомів Fe, так і для атомів Pt самодифузія відбувається приблизно в п'ять разів швидше перпендикулярно напрямку [001], ніж вздовж цього напрямку.

Слід також врахувати, що коефіцієнти дифузії залежать від температури плавлення матеріалу. Враховуючи, що розраховане на основі результатів моделювання методом МД, значення температури плавлення (T_m) фази FePt є вищим порівняно до того, що передбачається діаграмою термодинамічної рівноваги системи Fe-Pt, порівнювати коефіцієнти дифузії, отримані методом МД, з експериментальними даними доцільно шляхом їх побудови на графіку залежності від величини T/T_m з використанням значень T_m , отриманих методом МД і експериментально, відповідно. Такі залежності представлено на рис. 4.36, в і рис. 4.36, г. Можна бачити, що хоча коефіцієнти дифузії, розраховані на основі результатів моделювання методом МД, все ще залишаються меншими порівняно з експериментальними даними, різниця між ними знижується відносно значень, представлених на рис. 4.36, а та рис. 4.36, б.

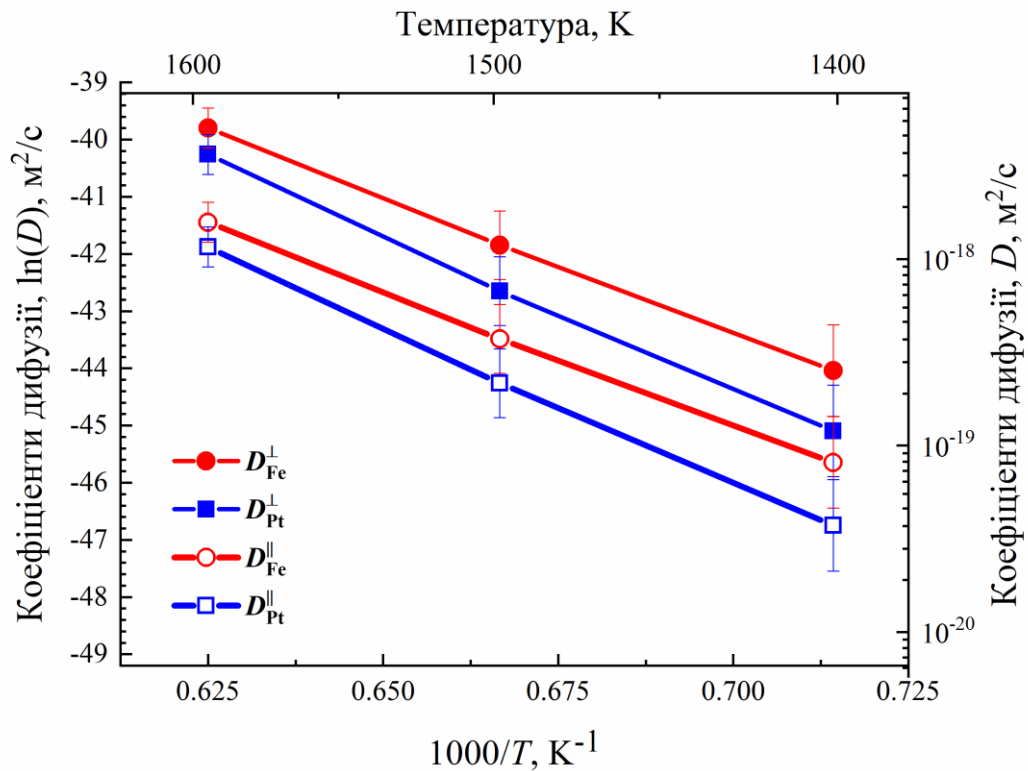


Рисунок 4.35 – Залежність Арреніуса коефіцієнтів самодифузії D_{Fe}^{\perp} , $D_{\text{Fe}}^{\parallel}$, D_{Pt}^{\perp} та $D_{\text{Pt}}^{\parallel}$ у фазі LI_0 -FePt

Як вже зазначалось вище, врахування впливу ентропії формування вакансій на їхні рівноважні концентрації приведе до подальшого зменшення різниці між коефіцієнтами дифузії $D_{\text{Fe(Pt)}}$, отриманих моделюванням методом МД і експериментально.

Анізотропний характер дифузії атомів Fe і Pt у фазі LI_0 -FePt, тобто справедливність співвідношення $D_X^{\perp} > D_X^{\parallel}$ ($X = \text{Fe}, \text{Pt}$), виявлене шляхом моделювання методом МД, підтверджує відомі результати експериментальних досліджень [236, 237, 239]. На рис. 4.37 наведено ступінь цієї анізотропії в залежності від температури: отримані шляхом моделювання методом МД значення порівнюються з експериментальними даними [236-239].

Набагато вищі значення $\frac{D_X^{\parallel}}{D_X^{\perp}}$, отримані в роботі [239] для температурного інтервалу 650 К – 720 К, вірогідно, обумовлюються іншим механізмом дифузії, який домінує за відносно низьких температур [238].

Моделювання методом МД дозволило виявити, що різниця між коефіцієнтами дифузії атомів Fe і Pt у двох взаємно-перпендикулярних кристалографічних напрямках фази Ll_0 -FePt переважною мірою зумовлена різницею передекспоненційних множників D_0^\perp та D_0^\parallel , а не різницею енергій активації Q_{Fe}^\perp та Q_{Fe}^\parallel , що добре узгоджується з відомими експериментальними результатами [236, 237].

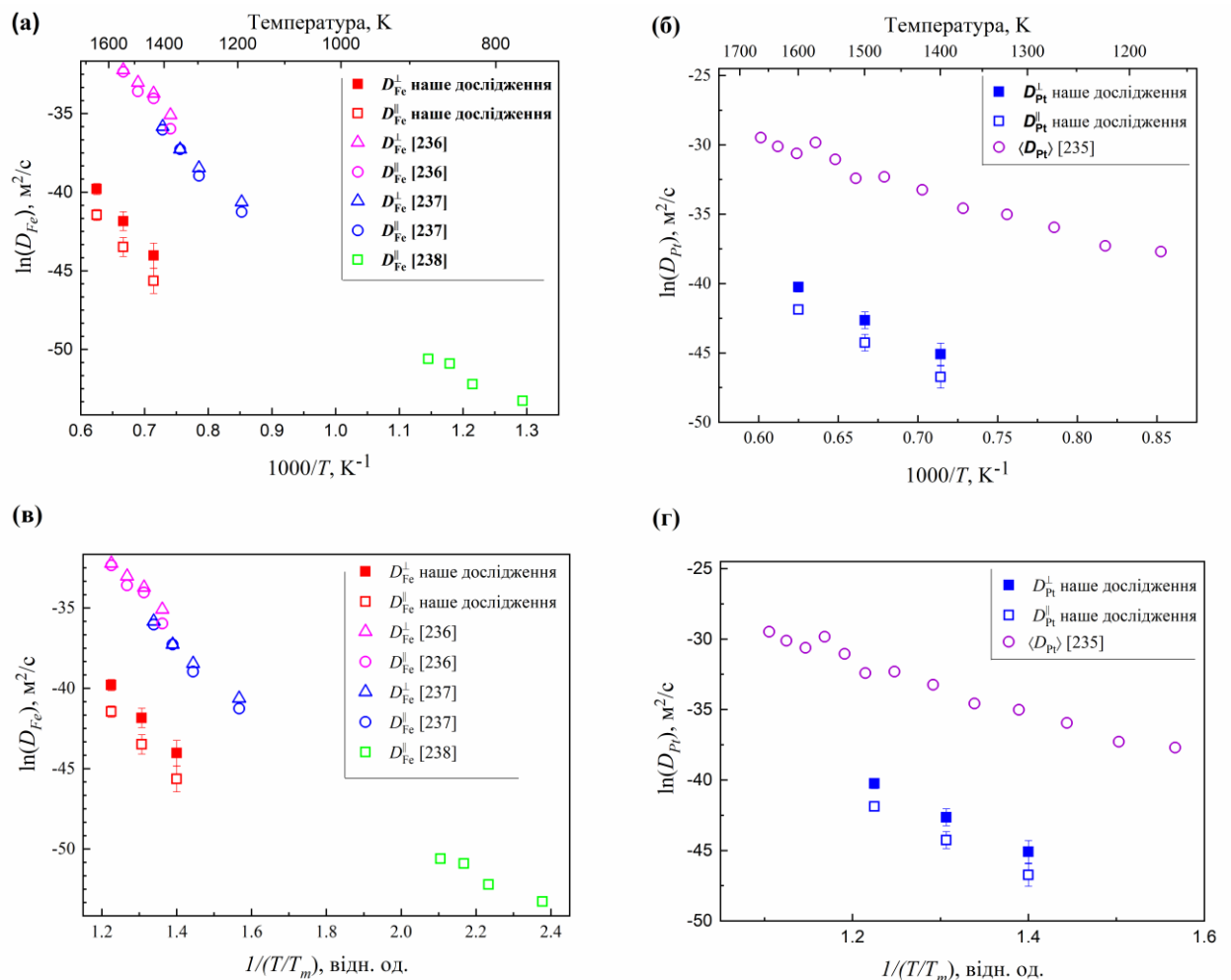


Рисунок 4.36 – Залежності Арреніуса коефіцієнтів самодифузії $D_{Fe(Pt)}^\perp$ (а, в) і

$D_{Fe(Pt)}^\parallel$ (б, г) у фазі Ll_0 -FePt, отриманих моделюванням методом МД, у порівнянні з експериментальними даними. На графіках (в) та (г) представлено прямі Арреніуса в залежності від величини T/T_m з використанням значень T_m , отриманих методом МД і експериментально

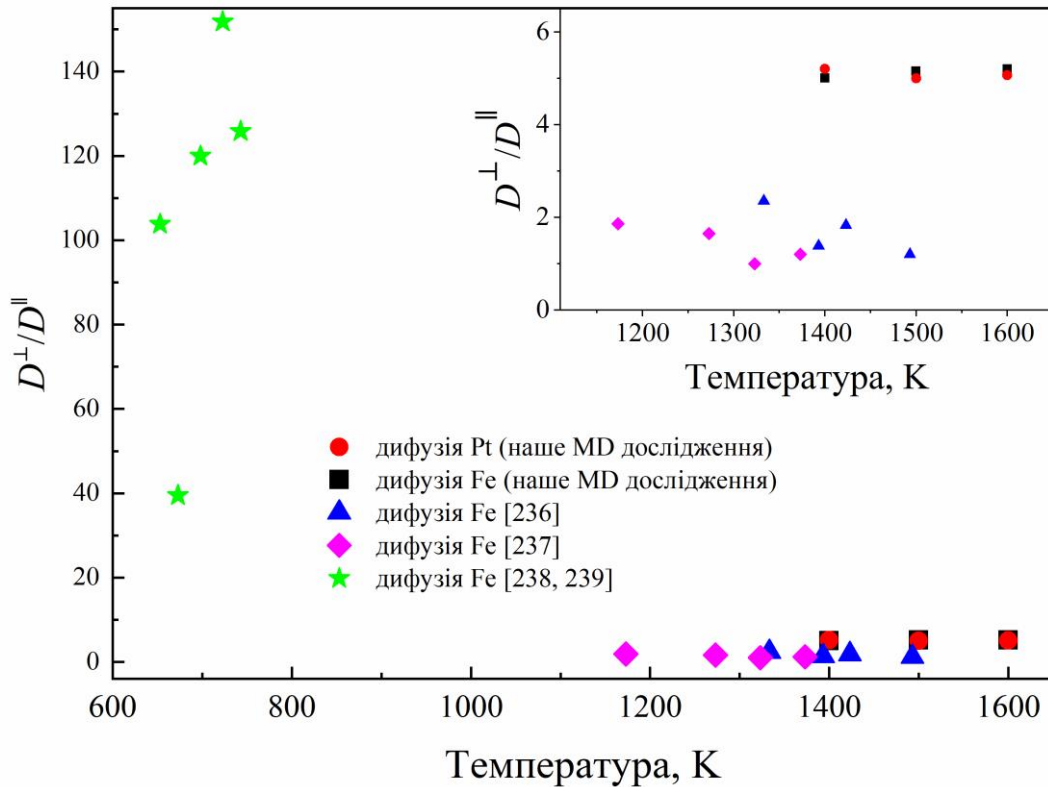


Рисунок 4.37 – Температурна залежність співвідношення $\frac{D_{\perp}^+}{D_{\parallel}^+}$: значення, отримані методом МД, порівнюються з експериментальними даними

В табл. 4.4 наведено енергії формування вакансій у фазі Ll_0 -FePt, розраховані методом МД для кімнатної температури (T_K), і їх значення, екстрапольовані до $T \rightarrow 0$ К, та відповідні літературні дані. Помітними є суттєві розбіжності між наведеними літературними даними. З однієї сторони, моделювання системи FePt методом молекулярної динаміки [240] свідчить про справедливість співвідношення $E_v^{(Fe)} > E_v^{(Pt)}$, що узгоджується з результатами, отриманими у даному дослідженні. Однак, моделювання із перших принципів свідчать про зворотну залежність [241, 242]. Загалом, значення енергій формування вакансій, отримані в даній роботі, є дещо вищими за ті, що опубліковані в науковій літературі. Про поступове збільшення енергії формування вакансій із підвищенням температури, яке виявлене в даному дослідженні методом МД, раніше повідомлялось і в інших роботах, спрямованих на моделювання методом МД властивостей металів – наприклад,

ОЦК Fe [229], ГЦК Al [230], ГЦП та ОЦК Zr [231] та ГЦК Cu [243]. Більше того, аналогічна температурна залежність енергії формування вакансій виявлена шляхом першопринципних розрахунків, проведених для неупорядкованої фази Al-FePt, легованої Cu, Au та Ag [244].

Таблиця 4.4 – Енергії формування вакансій $E_V^{(X)}$ ($X = \text{Fe}; \text{Pt}$) у фазі $L1_0$ -FePt: порівнянні результатів, отриманих шляхом моделювання методом МД, з літературними даними

	Дане дослідження (МД)	Кінетичне Монте-Карло [65]	МД [240]	Розрахунки із перших принципів [241]	Розрахунки із перших принципів [242]
$E_V^{(\text{Fe})}$	2,55 (T_K) 2,53 (-273 °C)	1,89	2,09	2,585	1,45
$E_V^{(\text{Pt})}$	2,32 (к.т.) 2,31 (-273 °C)	1,79	1,86	3,204	2,25

Коефіцієнти самодифузії D_{Fe}^\perp , D_{Fe}^\parallel , D_{Pt}^\perp , та D_{Pt}^\parallel у фазі $L1_0$ -FePt, визначені для температурного інтервалу 1400 К – 1600 К, мають добре узгодження із законом Арреніуса (рис. 4.35 і 4.36), що дозволило провести оцінку відповідних енергій активації $Q_X^{\perp(\parallel)}$ і передекспоненційних факторів $D_{0X}^{\perp(\parallel)}$ ($X = \text{Fe}, \text{Pt}$). На відміну від коефіцієнтів самодифузії D_X , які виявились меншими за експериментальні значення, енергії активації $Q_{Fe}^{\perp(\parallel)}$, розраховані на основі моделювання методом МД, є дещо вищими за експериментальні дані.

Відомо, що:

$$D_X^{\perp(\parallel)}(T) = D_{0X}^{\perp(\parallel)} e^{-\frac{Q_X^{\perp(\parallel)}}{k_B T}} = D_{0X}^{\perp(\parallel)} e^{-\frac{E_V^{(Y)} + E_{mX}^{\perp(\parallel)}}{k_B T}}, \quad (4.41)$$

де $E_{mX}^{\perp(\parallel)}$ – енергія міграції атомів X в напрямку, перпендикулярному (\perp) або паралельному (\parallel) кристалографічному напрямку $[001]$ фази $L1_0$ -FePt.

Тому розрахунок енергій активації самодифузії ($Q_X^{\perp(\parallel)}$) та формування

вакансій ($E_V^{(X)}$) забезпечує можливість виявлення значення $E_{m_X}^{\perp(II)}$. Такий аналіз, результати якого наведено в табл. 4.5, проведено із використанням середніх значень ($\langle E_V \rangle$) енергії формування вакансій Fe та Pt, виведених з графіків Арреніуса, представлених на рис. 4.31. Вплив різниці між експериментальним та отриманим шляхом моделювання методом МД значенням температури плавлення FePt також враховувався при цьому аналізі.

Як слідує з табл. 4.5, коригування на різницю між експериментальним та отриманим шляхом моделювання методом МД значенням температури плавлення FePt, приводить до зниження значень енергій активації $Q_{Fe(Pt)}^{\perp(II)}$ самодифузії атомів Fe та Pt у фазі LI_0 -FePt, розрахованих на основі результатів моделювання методом МД, наближаючи їх до відомих експериментальних даних.

Отже, результати моделювання методом МД свідчать про анізотропний характер процесу самодифузії у фазі LI_0 -FePt: як атоми Fe, так і атоми Pt мігрують приблизно в 5 разів швидше в напрямку, перпендикулярному до напрямку тетрагонального спотворення ґратки, порівняно з дифузією вздовж цього напрямку. Температурні залежності розрахованих коефіцієнтів самодифузії мають добре узгодження з законом Арреніуса. Однак абсолютні значення цих коефіцієнтів виявились нижчими, а відповідні енергії активації вищими порівняно з відомими експериментальними даними. Вірогідно, ця різниця зумовлена існуванням у реальних матеріалах шляхів прискореної дифузії на відміну від ідеальних кристалів, які моделювались методом МД. Також свій внесок у виявлену розбіжність робить те, що значення температури плавлення FePt, отримана в результаті моделювання методом МД виявилась вищою за відоме експериментальне значення, і те, що при розрахунку рівноважної концентрації вакансій не враховувалась ентропія їх формування. Показано, що коригування отриманих результатів у відповідності до цих факторів, приводить до зменшення розбіжності між результатами, отриманими методом МД та експериментальними даними. Отримані шляхом моделювання

результати дозволили оцінити низку енергетичних параметрів, що характеризують дифузійний процес, контрольований вакансіями: температурну залежність енергії формування вакансій, енергії активації самодифузії, а також енергії міграції атомів Fe та Pt у фазі Ll_0 -FePt.

Таблиця 4.5 – Енергії активації самодифузії ($Q_X^{\perp(\parallel)}$), середні енергії формування вакансій ($\langle E_V \rangle$) та енергії міграції атомів X ($E_{m_X}^{\perp(\parallel)}$), розраховані на основі результатів моделювання методом МД з та без коригування на різницю між експериментальним та отриманим шляхом моделювання методом МД значеннями температури плавлення FePt

X	Q_X^{\perp} , eV	$\langle E_V \rangle$, eV	$E_{m_X}^{\perp} = Q_X^{\perp} - E_V$, eV	Q_X^{\parallel} , eV	E_V , eV	$E_{m_X}^{\parallel} = Q_X^{\parallel} - E_V$, eV
Значення, отримані з графіків Арреніуса $\ln(D_X) = f(T^{-1})$						
Fe	4,09±0,3	2,58 ± 0,05	1,51 ± 0,35	4,06±0,3	2,58 ± 0,05	1,48 ± 0,35
Pt	4,67±0,4	2,37 ± 0,05	2,30 ± 0,45	4,69±0,4	2,37 ± 0,05	2,32 ± 0,45
Значення, отримані з графіків Арреніуса $\ln(D_X) = f(T/T_m)^{-1}$						
Fe	3,84±0,3	2,58 ± 0,05	1,26 ± 0,35	3,81±0,3	2,58 ± 0,05	1,23 ± 0,35
Pt	4,38±0,4	2,37 ± 0,05	2,01 ± 0,45	4,41±0,4	2,37 ± 0,05	2,04 ± 0,45

4.4 Висновки до розділу 4

1. Вперше в новій постановці розглянуто дифузійні задачі зародження та росту ансамблю частинок нової фази циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузанта, і комбінацією аналітичних та чисельних методів отримано розв'язки цих задач, які дозволяють визначати наступні параметри:

- швидкість росту включень під час термічної обробки;
- максимальний розмір зростаючих частинок та час його досягнення;
- концентраційно-часові розподіли в околі частинки;
- дифузійні характеристики;

все це є практично важливим для управління технологічними процесами виробництва нанофазних матеріалів з необхідними структурами і властивостями.

2. Особливістю структурно-фазових змін в досліджених нанотовщинних шарах силіцидів (Mn_4Si_7) та інтерметалідів (L10-FePt) є формування ансамблю структурних елементів плоскої та циліндричної форми, розмір, щільність та взаємне розташування яких визначаються режимом термічної обробки і прогнозуються одержаними в роботі розв'язками задач дифузії в новій постановці;

комп'ютерне моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7 в процесі співосадження Mn та Si і формування пересиченого твердого розчину Mn-Si, проведені в рамках континуального підходу за допомогою розв'язків задач дифузії у новій постановці, показало задовільне узгодження розрахованих параметрів з експериментальними даними;

комп'ютерне моделювання такого роду рекомендується застосовувати для формування наукових основ технологій виробництва широкого спектру нанофазних матеріалів.

3. На прикладі системи Fe-Pt/Si(100) визначено температурну залежність енергії формування вакансій, енергії активації дифузії, енергії міграції атомів

Fe та Pt в інтерметаліді L10-FePt, чим показана перспективність використання методу молекулярної динаміки для моделювання дифузійних процесів, контрольованих точковими дефектами кристалічної структури, у впорядкованих інтерметалідних сполуках;

запропонований підхід ґрунтується на мінімальній кількості припущень та спрощень, що підвищує надійність визначення термодинамічних параметрів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Із застосуванням методів комп'ютерного моделювання та експериментальних методів дослідження встановлено закономірності структурно-фазових перетворень на межах розділу наночастинок структур "графен - метал (Fe, Pt, Ti)" та "шар металу (Fe, Pt, Mn) - Si (100)" – як наукових основ технологій виробництва пристроїв мікро- та наноприладобудування нового покоління з підвищеною стабільністю.

1. Методом молекулярної динаміки встановлено закономірності процесів релаксації та реконструкції поверхневих шарів Fe, Pt, Ti з врахуванням кристалографічної орієнтації поверхні (грані (001), (011), (111) – для ОЦК Fe і ГЦК Pt, та грані (0001), (1¹1⁰), (11²0) – для ГЦП Ti) до та після нанесення графену із варіюванням кута спряження кристалічних ґраток графену та металу для температур 300 К і 400 К;

закономірності полягають в наступному:

– максимальний розтяг графену не перевищує 3 % і спостерігається для грані (111) Fe за температури 400 К;

– наявність графену на поверхні металів не змінює глибини поверхневої релаксації; при цьому відхилення значень міжплощинних відстаней в поверхневих шарах від рівноважних в об'ємі збільшуються для Fe та Ti – до 15 %, для Pt – до 12,5 %;

– лише для випадків найменш щільно спактованих площин металів в системах "метал-графен" встановлено ефекти поверхневої реконструкції та вплив на них температури: з підвищенням температури процесам структурної реконструкції піддаються більші приповерхневі області (під дією графену за температури 300 К має місце часткова реконструкція (до 37 %) першого поверхневого шару – виключно для найменш щільно спактованої грані (11²0) Ti, з підвищенням температури до 400 К частка реконструйованої області збільшується до 50 %);

– часткова (3 %) реконструкція шару графену (без втрати його

суцільності) проявляється виключно для найменш щільно спакованої грані (011) Pt, частка реконструйованої області з підвищенням температури до 400 К значно зменшується і не перевищує 0,1 %, при цьому в кристалографічних характеристиках графену саме на цій грані стає наявною нехарактерна міжатомна відстань 2,05 Å;

– загальна частка реконструйованих областей визначається щільністю пакування кристалічної ґратки і ступенем співпадіння кристалографічних параметрів графену та поверхневих площин металів: чим меншою є щільність пакування поверхневої площини металу, тим більшою стає частка реконструйованих областей.

2. Для практичного використання в технологіях виробництва елементів мікро- та наноприладобудування на основі визначених закономірностей структурно-фазових перетворень для меж розділу "графен-метал" запропоновано наступні критерії вибору металу і кристалографії його поверхні для нанесення графену: 1) максимальне співпадіння кристалографічних параметрів поверхневої грані металу та графену (найкращі результати стосовно структурної та термічної стабільності одержані для найбільш щільно спакованих металевих граней з гексагональною симетрією); 2) якщо параметри кристалічних ґраток графену та металу суттєво відрізняються, перевагу слід надавати граням із меншою щільністю пакування (враховується, що під дією графену відбувається реконструкція поверхні металу з релаксацією напружень).

3. Вперше в новій постановці розглянуто дифузійні задачі зародження та росту ансамблю частинок нової фази циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузанта, і комбінацією аналітичних та чисельних методів отримано розв'язки цих задач, які дозволяють визначати наступні параметри:

- швидкість росту включень під час термічної обробки;
- максимальний розмір зростаючих частинок та час його досягнення;
- концентраційно-часові розподіли в околі частинки;
- дифузійні характеристики;

все це є практично важливим для управління технологічними процесами виробництва нанофазних матеріалів з необхідними структурами і властивостями.

4. Особливістю структурно-фазових змін в досліджених нанотовщинних шарах силіцидів (Mn_4Si_7) та інтерметалідів (L10-FePt) є формування ансамблю структурних елементів плоскої та циліндричної форми, розмір, щільність та взаємне розташування яких визначаються режимом термічної обробки і прогножуються одержаними в роботі розв'язками задач дифузії в новій постановці;

комп'ютерне моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7 в процесі співосадження Mn та Si і формування пересиченого твердого розчину Mn-Si, проведені в рамках континуального підходу за допомогою розв'язків задач дифузії у новій постановці, показало задовільне узгодження розрахованих параметрів з експериментальними даними;

комп'ютерне моделювання такого роду рекомендується застосовувати для формування наукових основ технологій виробництва широкого спектру нанофазних матеріалів.

5. На прикладі системи Fe-Pt/Si(100) визначено температурну залежність енергії формування вакансій, енергії активації дифузії, енергії міграції атомів Fe та Pt в інтерметаліді L10-FePt, чим показана перспективність використання методу молекулярної динаміки для моделювання дифузійних процесів, контрольованих точковими дефектами кристалічної структури, у впорядкованих інтерметалідних сполуках;

запропонований підхід ґрунтується на мінімальній кількості припущень та спрощень, що підвищує надійність визначення термодинамічних параметрів.

6. Використані в роботі методи обчислювального експерименту (комп'ютерне моделювання за отриманими розв'язками задач дифузії в новій постановці і методом молекулярної динаміки), встановлені закономірності, запропоновані критерії вибору металу для структурної та термічної стабільності, а також розмірні, морфологічні, концентраційні ефекти в процесах

структурно-фазових перетворень на межах розділу наносаруватих структур "графен - метал (Fe, Pt, Ti)" і "шар металу (Fe, Pt, Mn) - Si (100)" під час термічного впливу рекомендуються для використання в якості наукових основ з метою формування технологій виробництва широкого спектру нанофазних матеріалів.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wallace P. R. The Band Theory of Graphite / P. R. Wallace // *Physical Review*. – 1947. – Vol.71. – P. 622–634.
2. Dünnsste Kohlenstoff-Folien / H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, G. O. Hoffmann. // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1962. – Vol.17. – P. 150–153.
3. Dresselhaus M. S. Intercalation compounds of graphite / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. // *Advances in Physics*. – 1981. – Vol.30. – P. 139–326.
4. C₆₀: Buckminsterfullerene / [H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al.]. // *Nature*. – 1985. – Vol.318. – P. 162–163.
5. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima. // *Nature*. – 1991. – Vol.354. – P. 56–58.
6. Landau L. D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II / L. D. Landau. // *Phys. Z. Sowjetunion*. – 1937. – Vol.11. – P. 26–35.
7. Morgan A. E. Low energy electron diffraction studies of gas adsorption on the platinum (100) single crystal surface / A. E. Morgan, G. A. Somorjai. // *Surface Science*. – 1968. – Vol.12. – P. 405–514.
8. STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition / [T. A. Land, T. Michely, R. G. Behm et al.]. // *Surface Science*. – 1992. – Vol.264. – P. 261–270.
9. Shelton J. C. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition / J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely. // *Surface Science*. – 1974. – Vol.43. – P. 493–520.
10. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111) / [Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi et al.]. // *Surface Science*. – 1997. – Vol.374. – P. 61–64.
11. Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111) / [Y. S. Dedkov, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk et al.]. // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol.64. – P. 035405.

12. Van Bommel A. J. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface / A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren. // *Surface Science*. – 1975. – Vol.48. – P. 463–472.
13. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics / [C. Berger, Z. Song, T. Li та ін.]. // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol.108. – P. 19912–19916.
14. Electric field effect in atomically thin carbon films / [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al.]. // *Science*. – 2004. – Vol.306. – P. 666–669.
15. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al.]. // *Nature*. – 2005. – Vol.438. – P. 197–200.
16. Two-dimensional atomic crystals / [K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin et al.]. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2005. – Vol.102. – P. 10451–10453.
17. Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene / [K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morosov et al.]. // *Nature Physics*. – 2006. – Vol.2. – P. 177–180.
18. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene / Y.Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stromer, P. Kim. // *Nature*. – 2005. – Vol.438. – P. 201–204.
19. Electric Field Modulation of Galvanomagnetic properties of mesoscopic graphite / Y.Zhang, J. P. Small, E. S. Amori, P. Kim. // *Phys. Rev. Lett.*. – 2005. – Vol.94. – P. 176803.
20. Preparation and characterization of graphene oxide paper / [D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney et al.]. // *Nature*. – 2007. – Vol448. – P. 457–460.
21. A Chemical Route to Graphene for Device Applications / [S. Gilje, S. Han, M. Wang et al.]. // *Nano Lett.* – 2007. – Vol.7. – P. 3394–3398.
22. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils / [X. Li, W. Cai, J. An et al.]. // *Science*. – 2009. – Vol.324. – P. 1312–1314.

23. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes / [S. Bae, H. Kim, Y. Lee et al.]. // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol.5. – P. 574–578.
24. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. // *Science*. – 2008. – Vol.321. – P. 385–388.
25. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes / [W. Bao, F. Miao, Z. Chen et al.]. // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – Vol.4. – P. 562–566.
26. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene / [K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang et al.]. // *Solid State Commun.* – 2008. – Vol.146. – P. 351–355.
27. The electronic properties of graphene / [A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. Peres et al.]. // *Rev. Mod. Phys.*. – 2009. – Vol.81. – P. 109–162.
28. High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks / [R. Cheng, J. Bai, L. Liao et al.]. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2012. – Vol.109. – P. 11588–11592.
29. 200 GHz Maximum Oscillation Frequency in CVD Graphene Radio Frequency Transistors / [Y. Wu, X. Zou, M. Sun et al.]. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2016. – Vol.8. – P. 25645–25649.
30. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / [F. Schedin, A. Geim, S. V. Morozov et al.]. // *Nat. Mater.* – 2007. – Vol.6. – P. 652–655.
31. Effects of electron-transfer chemical modification on the electrical characteristics of graphene / X. Y. Fan, R. Nouchi, L. C. Yin, K. Tanigaki. // *Nanotechnology*. – 2010. – Vol.21. – P. 475208:1–475208:5.
32. Flexible resistive switching memory device based on graphene oxide / [S. K. Hong, J. E. Kim, S. O. Kim et al.]. // *IEEE Electron. Dev. Lett.* – 2010. – Vol.31. – P. 1005–1007.

33. Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications / [H. Y. Jeong, J. Yun, J. Y. Kim et al.]. // *Nano Lett.* – 2010. – Vol.10. – P. 4381–4386.
34. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide / [G. Eda, Y. Y. Lin, S. Miller et al.]. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol.92. – P. 233305:1–233305:3.
35. Solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics / X.Yan, X. Cui, B. Li, L. S. Li. // *Nano Lett.* – 2010. – Vol.10. – P. 1869–1873.
36. Graphene photodetectors with ultra-broadband and high responsivity at room temperature / C.-H. Liu, T. B. Norris, Y.-C. Chang, Z. Zhong. // *Nat Nanotechnol.* – 2014. – Vol.9. – P. 273–278.
37. Schall D. 50 GBit/s Photodetectors Based on Wafer-Scale Graphene for Integrated Silicon Photonic Communication Systems / D. Schall, D. Neumaier, M. Mohsin. // *ACS Photonics.* – 2014. – Vol.1. – P. 781–784.
38. High Photocurrent in Gated Graphene–Silicon Hybrid Photodiodes / [S. Riazimehr, S. Kataria, R. Bornemann et al.]. // *ACS Photonics.* – 2017. – Vol.4. – P. 1506–1514.
39. Piezoresistive properties of suspended graphene membranes under uniaxial and biaxial strain in nanoelectromechanical pressure sensors / [A. D. Smith, F. Niklaus, A. Paussa et al.]. // *ACS Nano.* – 2016. – Vol.10. – P. 9879–9886.
40. Large scale integration of CVD-graphene based NEMS with narrow distribution of resonance parameters / H. Arjmandi-Tash, A. Allain, Z. Han, V. Bouchiat. // *2D Mater.* – 2017. – Vol.4. – P. 025023.
41. Yu S. D. A possible source of spin-polarized electrons: the inert graphene/Ni(111) system / S. D. Yu, M. Fonin, C. Laubschat. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol.92. – P. 052506.
42. Graphene-protected iron layer on Ni(111) / S. D.Yu, M. Fonin, U. Rudiger, C. Laubschat. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol.93. – P. 022509.

43. Meng F.-L. Graphene-based hybrids for chemiresistive gas sensors / F.-L. Meng, Z. Guo, X.-J. Huan. // *TrAC Trends Anal. Chem.* – 2015. – Vol.41. – P. 37–47.
44. Basu S. Graphene–noble metal nano-composites and applications for hydrogen sensors / S. Basu, S. K. Hazra. // *Journal of Carbon Research.* – 2017. – Vol.3. – P. 29.
45. Tjong S. C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets / Tjong. // *Mater. Sci. Eng. R.* – 2013. – Vol.74. – P. 281–350.
46. Graphene based materials: past, present and future / [V. Singh, D. Joung, L. Zhai et al.]. // *Prog. Mater. Sci.* – 2011. – Vol.56. – P. 1178–1271.
47. The mechanics of graphene nanocomposites: a review / R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov. // *Compos. Sci. Technol.* – 2012. – Vol.71. – P. 1459–1476.
48. Papageorgiou D. G. Graphene / elastomer nanocomposites / D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young. // *Carbon.* – 2015. – Vol.95. – P. 460–484.
49. Papageorgiou D. G. Mechanical properties of graphene-based nanocomposites / D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young. // *Prog. Mater. Sci.* – 2017. – Vol.90. – P. 75–127.
50. Kuma H. G. Graphene reinforced metal matrix composites (GRMMC): a review / H. G. Kuma, M. A. Xavier. // *Procedia Eng.* – 2014. – Vol.97. – P. 1033–1040.
51. Ovid'ko I. A. Metal-graphene nanocomposites with enhanced mechanical properties: a review. / I. A. Ovid'ko. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2014. – Vol.38. – P. 190–200.
52. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites—a review. / [Z. Hu, G. Tong, D. Lin et al.]. // *Mater. Sci. Technol.* – 2016. – Vol.32. – P. 930–953.
53. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene / [Y. M. Lin, K. A. Dimitrakopoulos, D. B. Jenkins та ін.]. // *Science.* – 2010. – Vol.327. – P. 662.

54. State-of-the-art graphene high-frequency electronics / [Y. Wu, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia et al.]. // *Nano Lett.* – 2012. – Vol.12. – P. 3062–3067.
55. Vertical field-effect transistor based on graphene–WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics / [T. Georgiou, R. Jalil, B. D. Belle et al.]. // *Nat. Nanotechnol.* – 2013. – Vol.8. – P. 100–103.
56. Graphene/Si CMOS hybrid hall integrated circuits / [L. Huang, H. Xu, Z. Zhang et al.]. // *Sci. Rep.* – 2014. – Vol.4. – P. 5548.
57. Doping Graphene with Metal Contacts / [G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks et al.]. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol.101. – P. 026803.
58. Effects of Metallic Contacts on Electron Transport through Graphene / S. Barraza-Lopez, M. Vanevirc, M. Kindermann, M. Y. Chou. // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol.104. – P. 076807.
59. Giubileo F. The role of contact resistance in graphene field-effect devices / F. Giubileo, A. Bartolomeo. // *Prog. Surf. Sci.* – 2017. – Vol.92. – P. 143–175.
60. Effects of nanoscale contacts to graphene / A. D. Franklin, S. J. Han, A. A. Bol, W. Haensch. // *IEEE Electr. Device Lett.* – 2011. – Vol.32. – P. 1035–1037.
61. Double contacts for improved performance of graphene transistors / A. D. Franklin, S. J. Han, A. A. Bol, V. Perebeinos. // *IEEE Electr. Device Lett.* – 2012. – Vol.33. – P. 17–19.
62. Ultra-low resistance ohmic contacts in graphene field effect transistors / [J. S. Moon, M. Antcliffe, H. C. Seo et al.]. // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol.100. – P. 203512.
63. Determination of work function of graphene under a metal electrode and its role in contact resistance / S. M. Song, J. K. Park, O. J. Sul, B. J. Cho. // *Nano Lett.* – 2012. – Vol.12. – P. 3887–3892.
64. Improvement of graphene–metal contact resistance by introducing edge contacts at graphene under metal / [S. M. Song, T. Y. Kim, O. J. Sul et al.]. // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol.104. – P. 183506.

65. Realization of low contact resistance close to theoretical limit in graphene transistors / [H. Zhong, Z. Zhang, B. Chen et al.]. // *Nano Res.* – 2014. – Vol.8. – P. 1669–1679.
66. The origins and limits of metal-graphene junction resistance / [F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin et al.]. // *Nat. Nanotechnol.* – 2011. – Vol.6. – P. 179–184.
67. Song S. M. Contact resistance in graphene channel transistors / S. M. Song, B. J. Cho. // *Carbonletters.* – 2013. – Vol.14. – P. 162.
68. Modulation of contact resistance between metal and graphene by controlling the graphene edge, contact area, and point defects: An ab initio study / [B. Ma, C. Gong, Y. Wen et al.]. // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol.115. – P. 183708.
69. Stokbro K. Atomic-scale model for the contact resistance of the nickel-graphene interface / K. Stokbro, M. Engelund, A. Blom. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol.85. – P. 165442.
70. Electrical properties of graphene-metal contacts / [T. Cusati, G. Fiori, A. Gahoi et al.]. // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol.7. – P. 5109.
71. Metal/graphene contact as a performance Killer of ultra-high mobility graphene analysis of intrinsic mobility and contact resistance / K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi. // *IEEE Int. Electron Devices Meet.* – 2009. – Vol.12. – P. 1–4.
72. The origins and limits of metal–graphene junction resistance / [F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin et al.]. // *Nat. Nanotechnol.* – 2011. – Vol.6. – P. 179–184.
73. Contact resistance in graphene-based devices / [S. Russo, M. F. Craciun, M. Yamamoto et al.]. // *Physica E.* – 2010. – Vol.42. – P. 677–679.
74. Nagashio K. Density-of-states limited contact resistance in graphene field-effect transistors / K. Nagashio, A. Toriumi. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol.50. – P. 070108.
75. A physics-based model of gate-tunable metal–graphene contact resistance benchmarked against experimental data / [F. A. Chaves, D. Jimenez, A. A. Sagade et al.]. // *2D Mater.* – 2015. – Vol.2. – P. 025006.

76. Electronic transport across metal-graphene edge contact / [C. Gong, C. Zhang, Y. J. Oh et al.]. // *2D Mater.* – 2017. – Vol.4. – P. 025033.
77. Electrical properties of graphene-metal contacts / [T. Cusati, G. Fiori, A. Gahoi et al.]. // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol.7. – P. 5109.
78. Malec C. E. Vacuum-annealed Cu contacts for graphene electronics / C. E. Malec, B. Elkus, D. Davidovic. // *Solid State Commun.* – 2011. – Vol.151. – P. 1791–1793.
79. Balci O. Rapid thermal annealing of graphene-metal contact / O. Balci, C. Kocabas. // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol.101. – P. 243105.
80. Leong W. S. What does annealing do to metal–graphene contacts? / W. S. Leong, C. T. Nai, J. L. Thong. // *Nano Lett.* – 2014. – Vol.14. – P. 3840–3847.
81. Contacting graphene / [J. A. Robinson, M. LaBella, M. Zhu et al.]. // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol.98. – P. 053103.
82. Highly reproducible and reliable metal/graphene contact by ultraviolet-ozone treatment / [W. Li, C. A. Hacker, G. Cheng et al.]. // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol.115. – P. 114304.
83. Extremely low contact resistance on graphene through n-type doping and edge contact design / [H. Y. Park, W. S. Jung, D. H. Kang et al.]. // *Adv. Mater.* – 2016. – Vol.28. – P. 864–870.
84. Investigation of the effect of low energy ion beam irradiation on monolayer graphene / [Y. Xu, K. Zhang, C. Brüsewitz et al.]. // *AIP Advances.* – 2013. – Vol.3. – P. 072120.
85. Nanopore creation in graphene by ion beam irradiation: geometry, quality, and efficiency / Z. Bai, L. Zhang, H. Li, L. Liu. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – Vol.8. – P. 24803–24809.
86. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material / [L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang et al.]. // *Science.* – 2013. – Vol.342. – P. 614–617.
87. Reducing contact resistance in graphene devices through contact area patterning / J. T. Smith, A. D. Franklin, D. B. Farmer, C. D. Dimitrakopoulos. // *ACS Nano.* – 2013. – Vol.7. – P. 3661–3667.

88. Chu T. Understanding the electrical impact of edge contacts in few-layer graphene / T. Chu, Z. Chen. // *ACS Nano*. – 2013. – Vol.8. – P. 3584.
89. Edge contacts of graphene formed by using a controlled plasma treatment / [D. W. Yue, C. H. Ra, X. C. Liu et al.]. // *Nanoscale*. – 2015. – Vol.7. – P. 825–831.
90. Origin of contact resistance at ferromagnetic metal-graphene interfaces / K. H. Khoo, W. S. Leong, J. L. Thong, S. Y. Quek. // *ACS Nano*. – 2016. – Vol.10. – P. 11219–11227.
91. Extremely low contact resistance on graphene through n-type doping and edge contact design / [H. Y. Park, W. S. Jung, D. H. Kang et al.]. // *Adv. Mater.* – 2016. – Vol.28. – P. 864–870.
92. Electronic transport across metal-graphene edge contact / [C. Gong, C. Zhang, Y. Jun Oh et al.]. // *2D Materials*. – 2017. – Vol.4. – P. 025033.
93. Record low metal — (CVD) graphene contact resistance using atomic orbital overlap engineering / [A. Meersha, H. B. Variar, K. Bhardwaj et al.]. // *IEEE Int. Electron Devices Meet.* – 2016. – Vol.12. – P. 5.3.1–5.3.4.
94. Electric field effect in atomically thin carbon films / [K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al.]. // *Science*. – 2004. – Vol.306. – P. 666–669.
95. Shon N. H. Quantum transport in two-dimensional graphite system / N. H. Shon, T. Ando. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1998. – Vol.67. – P. 2421–2429.
96. Ando T. Dynamical conductivity and zero-mode anomaly in honeycomb lattices / T. Ando, Y. Zheng, H. Suzuura. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2002. – Vol.71. – P. 1318–1324.
97. Gusynin V. P. Unconventional integer quantum Hall effect in graphene / V. P. Gusynin, S. G. Sharapov. // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol.95. – P. 146801.
98. Katsnelson M. I. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene / M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim. // *Nature Physics*. – 2006. – Vol.2. – P. 620–625.

99. Brink J. From strength to strength / J. Brink. // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – Vol.2. – P. 199–201.
100. Oshima C. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces / C. Oshima, A. Nagashima. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Vol.9. – P. 1–20.
101. Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111) / [Y. S. Dedkov, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk et al.]. // *Physical Review B*. – 2001. – Vol.64. – P. 035405.
102. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface / G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin. // *Physical Review B*. – 2005. – Vol.71. – P. 075402.
103. Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene Moiré on Ir(111) / A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, T. Michely. // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol.97. – P. 215501.
104. Graphite and graphene as perfect spin filters / [V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol.99. – P. 176602.
105. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations / [G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks et al.]. // *Physical Review B*. – 2007. – Vol.76. – P. 073103.
106. Marchini S. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001) / S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin. // *Physical Review B*. – 2007. – Vol.76. – P. 075429.
107. Uchoa B. Tailoring graphene with metals on top / B. Uchoa, C. Y. Lin, A. H. Castro Neto. // *Physical Review B*. – 2008. – Vol.77. – P. 035420.
108. Schomerus H. Effective contact model for transport through weakly-doped graphene / H. Schomerus. // *Physical Review B*. – 2007. – Vol.76. – P. 045433.
109. Blanter Y. M. Transport through normal-metal-graphene contacts / Y. M. Blanter, I. Martin. // *Physical Review B*. – 2007. – Vol.76. – P. 155433.

110. Doping graphene with metal contacts / [G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol.101. – P. 026803.

111. Cheianov V. V. Selective transmission of Dirac electrons and ballistic magnetoresistance of n-p junctions in graphene / V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko. // *Physical Review B*. – 2006. – Vol.74. – P. 041403(R).

112. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller. // *Physical Review B*. – 1996. – Vol.54. – P. 11169.

113. Kresse G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller. // *Computational Materials Science*. – 1996. – Vol.6. – P. 15–50.

114. Neugebauer J. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111) / J. Neugebauer, M. Scheffler. // *Physical Review B*. – 1992. – Vol.46. – P. 16067.

115. Oshima C. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces / C. Oshima, A. Nagashima. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Vol.9. – P. 1–20.

116. First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface / G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin. // *Physical Review B*. – 2005. – Vol.71. – P. 075402.

117. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111) / [Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi et al.]. // *Surface Science*. – 1997. – Vol.374. – P. 61–64.

118. A first principles study of adhesion and adhesive transfer at Al(111)/graphite(0001) / Y. Qi, N. Ooi, L. Hector, J. B. Adams. // *Surface Science*. – 2005. – Vol.581. – P. 155–168.

119. Hass J. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene / J. Hass, W. Heer, E. Conrad. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol.20. – P. 323202.

120. Experimental studies of the electronic structure of graphene / [A. Bostwick, J. McChesney, T. Ohta et al.]. // *Progress in Surface Science*. – 2009. – Vol.84. – P. 380–413.

121. Riedl C. Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation / C. Riedl, C. Coletti, U. Starke. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Vol.43. – P. 374009.

122. Nagashio K., Nishimura T., Kita K., Toriumi A. Metal/graphene contact as a performance killer of ultra-high mobility graphene-analysis of intrinsic mobility and contact resistance. Presented at the International Electron Devices Meeting, Washington DC, USA, 7–9 December 2009.

123. Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact / K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, A. Toriumi. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol.97. – P. 143514:1–143514:3.

124. Venugopal A. Contact resistance in few and multilayer graphene devices / A. Venugopal, L. Colombo, E. M. Vogel. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol.96. – P. 013512:1–013512:3.

125. Atomistic insight into the formation of metal-graphene one-dimensional / [B. Kretz, C. Pedersen, D. Stradi et al.]. // *Physical Review Applied*. – 2018. – Vol.10. – P. 024016.

126. Formation of Ni silicides on (001)Si with a thin interposing Pt layer / [L. W. Cheng, S. L. Cheng, L. J. Chen et al.]. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2000. – Vol.18. – P. 1176 – 1179.

127. Verschraegen J. Temperature dependence of the diode ideality factor in thin solid films / J. Verschraegen, M. Burgelman, J. Penndorf. // *Thin Solid Films*. – 2005. – №480-481.– P. 631 – 642.

128. Zehe A. Electromigration of Al through quasi bamboo-like grain blocked silicid interconnects / A. Zehe, A. Ramirez. // *Crystal Research and Technology*. – 2000. – Vol.35. – P. 557–562.

129. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС / Ш. Мьюрарка. – Москва: Мир, 1986. – 176 с.
130. Гершинский А. Е. Тонкопленочные силициды в микроэлектронике / А. Е. Гершинский, А. В. Ржанов, Е. И. Черенов. // Микроэлектроника. – 1982. – Т.2. – С. 83 – 94.
131. Красовский В. М. Особенности МДП-структур с силицидами тугоплавких металлов / В. М. 142. Красовский. // Электронная техника. – 1975. – №6. – С. 69–91.
132. Thermal stability of arc evaporated high-aluminium content $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films / [A. Hörling, L. Hultman, M. Oden et al.]. // J. Vac. Sci. Technol. – 2002. – Vol.20. – P. 1815–1827.
133. Пленки дисилицида титана для металлизации соединений сверхбольших интегральных схем / Антонов С.Л., Васильев А.Г., Орликовский А.А. и др. – Труды ИОФ АН. – 1987. – Т. 8. – С. 126 – 135.
134. Magnetron sputtered epitaxial single-phase Ti_3SiC_2 thin films / [J. Palmquist, U. Jansson, T. Seppänen et al.]. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol.81. – P. 835-840.
135. Pramani K. D. VLSI metalization using aluminium and its alloys / K. D. Pramani, A. N. Saxena. // Solid State Technol. – 1983. – Vol.26. – P. 131 – 138.
136. Investigations of transient phase formation in Ti/Si thin film reaction / O. Chaix-Pluchery, B. Chenevier, I. Matko, J. P. Sénateur. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol.94. – P. 7083–7090.
137. d’Ahha E. Heatflow transients in Si/Pt Systems / E. d’Ahha, G. Leggeri, A. Luchens. // Thin Solid Films. – 1983. – Vol.110. – P. 83 – 92.
138. Nicolet M. A. Diffusion barriers in thin films / M. A. Nicolet. // Thin Solid Films. – 1978. – Vol.52. – P. 415 – 420.
139. Houghton D. C. TiN as a diffusion barrier for III-V metallization / D. C. Houghton. // Thin Films and Interfaces. – 1983. – №5. – P. 149 – 157.

140. Kanamori S. Effect of titanium layer as diffusion barrier in Ti/Pt/Au on polysilicon / S. Kanamori, H. Sudo. // IEEE Trans. Components, Hybrids Manuf. Technol. – 1983. – №3. – P. 318 – 323.

141. Grasso C. Theoretical study on the effect of an insulator tunnel barrier in CIS-based ETA-solar cells / C. Grasso, M. Burgelman. // Thin Solid Films. – 2004. – Vol.451-452. – P. 156–159.

142. Сидоренко С. И. Некоторые аспекты физико-материаловедческого исследования тонких пленок / И. Сидоренко. – Киев: КПИ, 1976. – 36 с.

143. Пинес Б. Я. К вопросу о механизме диффузии в кристаллах химических соединений и кинетике реактивной диффузии / Б. Я. Пинес. // Физика твердого тела. – 1959. – Т.1, №3. – С. 482–488.

144. Сидоренко С. И. Материаловедение тонкопленочных наноструктур. Диффузия и реакции / С. И. Сидоренко, Ю. Н. Макогон, С. М. Волошко. – Киев: Наукова думка, 2000. – 572 с.

145. Lepselter M. P. Ohmic contacts to semiconductor / M. P. Lepselter, J. W.M. Andrews. – New York: The Electrochemical Society, 1969. – 159 p.

146. Bailey R. F. Formation and properties of thin films / R. F. Bailey, T. G. Mills. – New York: Proc. 1st International Symposium, Electrochem. Soc, 1969. – 481 p.

147. Hu S. M. Atomic Diffusion in Semiconductors / Hu. – London-New York: Plenum Press, 1973. – 203 p.

148. Lynch C. T. Handbook of materials / Lynch. – Cleveland: CRC Press, 1974. – 149 p.

149. Smithells C. J. Metals reference book / Smithells. – New York: Plenum Press, 1967. – 428 p.

150. Диаграмма состояния системы титан-кремний / Свечников В.Н., Кочерженский Ю.А. и др. – М.: Доклад АН СССР, 1970. – 193, №2. – С.393-396.

151. Ottaviani G. Phase formation and kinetics process in silicides growth / Ottaviani. // Thin Films and Interfaces. Symposium 2. – 1983. – P. 48–60.

152. Busanev E. V. Solid state reaction between thin metal films and SiO₂, Si during vacuum evaporation / E. V. Busanev, J. V. Belousov. // Proc. 8th Intern. Vacuum. Congr. – 1980. – Vol.1. – P. 569 – 573.

153. Yoon K. N. Interfacial phenomena in vacuum-deposited metal films on silicon substrate / Yoon. // Japanese J. of Appl. Phys. – 1982. – Vol.21. – P. L. 779 – 780.

154. Chen J. R. Investigation on TiSi₂ thin film oxidation by radioactive tracer technique / J. R. Chen, Y.-C. Lin, S.-D. Chu. // Appl. Phys. Lett. – 1982. – Vol.40. – P. 263 – 268.

155. Redistribution of dopants in TiSi polycrystalline bilayers during heat-treatment L meeting / [H. Norstrom, F. Runovc, R. Buchta et al.]. // J. Vac.Sci. A. – 1983. – Vol.1. – P. 463 – 464.

156. Adams E. D. Formation of TiSi₂ and TiN during nitrogen annealing of magnetron sputtered Ti films / E. D. Adams, K. Y. Ahn, S. B. Brodsk. // J. Vac. Sci. A. – 1985. – Vol.3. – P. 2264 – 2267.

157. Titanium silicon and silicon dioxide reaction controlled by low-temperature rapid thermal annealing / [L. I. Brillson, M. L. Slade, H. W. Richter et al.]. // J. Vac. Sci. A. – 1986. – Vol.4. – P. 993 – 997.

158. Beyers R. Phase equilibria in thin film metallizations / R. Beyers, R. Sinclair, M. E. Thomas. // J. Vac.Sci. B. – 1984. – Vol.2. – P.781 – 784.

159. Koh Y. Self-aligned TiSi₂ for bipolar applications / Y. Koh, F. Chien, M. Vord. // J. Vac.Sci. B. – 1985. – Vol.3. – P. 1715 – 1724.

160. Murarka S. P. Thin film interaction between Ti and polycrystalline Silicon / S. P. Murarka, D. B. Fraser. // J. Appl. Phys. – 1980. – Vol.51. – P. 342 – 349.

161. Revesz P. Growth of titanium silicide on ion-implanted silicon / P. Revesz, J. Guimesi, E. Zsoldos. // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol.54. – P. 1860 – 1864.

162. Titanium silicidation by halogen lamp annealing / [T. Okamoto, K. Tsukamoto, M. Shimizu et al.]. // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol.57. – P. 5251 – 5255.

163. Beyer R. Metastable phase formation in titanium-silicon thin films / R. Beyer, R. Sinclair. // *J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol.57. – P. 5240 – 5245.
164. Tsaur B. Y. Epitaxial alignment of polycrystalline Si films on (100) Si / B. Y. Tsaur, L. S. Hung. // *J. Appl. Phys Lett.* – 1980. – Vol.37. – P. 648 – 651.
165. Деркач В. П. Влияние углеродосодержащей остаточной атмосферы на электрофизические свойства поверхностных слоев Ti, V, осажденных на Si (SiO₂) в вакууме / В. П. Деркач, И. В. Белоусов. // *Микроэлектроника.* – 1985. – Т.14. – С. 548 – 551.
166. Самсонов Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, П. А. Дворина, В. М. Рудь. – Москва: Металлургия, 1984. – 530 с.
167. Silicide formation in thin cosputtered Ti+Si films on polysilicon and SiO₂ / [S. P. Murarka, M. H. Read, C. J. Donerty et al.]. // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – Vol.129. – P. 293.
168. Дамаск А. Точечные дефекты / А. Дамаск, Д. Дипс. – Москва: Мир, 1966. – 290 с.
169. Chen J.-R. Temperature effects on internal stress in Mo thin films on single-crystal silicon substrates / J.-R. Chen, C.-H. Ho. // *Interfaces and Contacts. Materials Research Society Symposia Proceedings.* – 1982. – P. 403–420.
170. Kinetics of TiSi₂ formation by thin Ti films on Si / [L. S. Hung, J. Gyali, J. W. Mayer et al.]. // *J. Appl. Phys.* – 1983. – Vol.54. – P. 5076 – 5080.
171. Rutz R. Chemical bonding and reaction at Ti/Si and Ti/Oxygen/Si interfaces / R. Rutz, G. M. Rubloff, P. S. Ho. // *J. Vac. Sci. Techn.* – 1983. – Vol.1A. – P. 771 – 775.
172. Marc A. Silicide and Schottky barrier formation in the Ti-Si and Ti-SiO_x-Si system / A. Marc, M. A. Taubenblatt, C. R. Holms. // *J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol.53. – P. 6308 – 6315.
173. Jwami M. Low-temperature Ti-silicide forming reaction in very thin Ti-SiO₂/Si(111) contact systems / M. Jwami, A. Hiraki. // *Jap. J. of Appl. Phys.* – 1985. – Vol.24. – P. 530 – 536.

174. Bentini C. G. Oxygen influence on titanium silicide formation / C. G. Bentini, M. Berti, C. Cohen. // *Mat. Res. Symp. Proc. Thin Films and Interfaces. 2 Symposium Held, Boston (USA).* – 1984. – P. 137 – 142.

175. Войтович Р. Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики / Р. Ф. Войтович. – Киев: Наукова думка, 1971. – 150 с.

176. Formation and properties of TiSi₂ films / [A. Guldán, V. Schiller, A. Steffen et al.]. // *Thin Solid Films.* – 1983. – Vol.100. – P. 1–7.

177. Образование силицидов в пленках титана на кремнии / [Ю. Н. Макогон, С. И. Сидоренко, Н. Н. Яременко и др.]. // *Известия АН УССР. Металлы.* – 1988. – №3. – С. 156 – 159.

178. Kikushi A. Oxygen and nitrogen in the titanium-silicide reaction / A. Kikushi, T. Ishiba. // *J. of Appl. Phys.* – 1987. – Vol.62. – P. 1891 – 1894.

179. Blom H. O. Titanium silicide films prepared by reactive sputtering / H. O. Blom, S. Berd. // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1985. – Vol.3. – P. 997 – 1005.

180. Rapid annealing of titanium silicide using a graphite strip heater / [R. E. Jones, B. Z. Li, K. Deneshyar et al.]. // *J. of Appl. Phys.* – 1984. – Vol.56. – P. 3465 – 3470.

181. Comparison of the properties of TiSi₂ films obtained by silicon and titanium co-sputtering and by composite target sputtering / [H. Koster, J. Lombaert, J. P. Manaud et al.]. // *Thin Solid Films.* – 1989. – Vol.170. – P. 71 – 80.

182. Крутько А. А. Исследование твердотельных реакций при взаимодействии пленки титана с поверхностью <Ш> кремния в процессе отжига 870 – 1270 К / А. А. Крутько, Ю. Н. Макогон, С. И. Сидоренко. // *Физика и химия обработки материалов.* – 1989. – №3. – С. 94–99.

183. Макогон Ю. Н. Фазообразование в тонкопленочной системе титан-кремний / Ю. Н. Макогон, С. И. Сидоренко. // *Новые материалы микроэлектроники.* – 1988. – №3. – С. 60 – 63.

184. Дворина Л. А. Физико-химические основы технологии тонких пленок силицидов как элементов интегральных схем с повышенными быстродействием, степенью интеграции и надежностью / Л. А. Дворина, Ю. Н.

Макогон, С. И. Сидоренко. // Силициды (получение, свойства, применение). – 1990. – №5. – С. 4 – 12.

185. Макогон Ю. Н. Концентрационно-фазовые неоднородности в пленках силицидов ряда переходных металлов / Ю. Н. Макогон, С. И. Сидоренко. // Структурная и химическая микронеоднородность в материалах. – 1991. – №7. – С. 17 – 20.

186. Макогон Ю. Н. Влияние термообработки на фазовый состав пленок титана на кремниевых подложках / Ю. Н. Макогон. // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1991. – Т.27. – С. 18 – 24.

187. Крутько А. А. Исследование твердотельных реакций при взаимодействии пленки титана с поверхностью <100> кремния при отжиге в интервале 870 – 970 К / А. А. Крутько, Ю. Н. Макогон, С. И. Сидоренко. // Электронная техника. Серия: Материалы. – 1991. – №2. – С. 3–6.

188. Формирование дисилицида титана с применением быстрой термообработки / В. Н. Пономарь, В. А. Пилипенко, В. А. Горушко, И. В. Пилипенко. // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т.76. – С. 29–35.

189. Correlation of morphology and electrical properties of nanoscale TiSi₂ epitaxial islands on Si (001) / W. Yang, F. J. Jedema, H. Ade, R. J. Nemanich. // Thin Solid Films. – 1997. – Vol.19. – P. 627 – 633.

190. Zeman M. Attractive migration and coalescence of TiSi₂ islands on the Si(111) surface / M. Zeman, W. Yang, R. J. Nemanich. // Physical review letters. – 2002. – Vol.78. – P. 107113–3 – 107113–7.

191. Attractive migration and coalescence: a significant in the coarsening of TiSi₂ islands on the Si(111) surface / W. C. Yang, M. Zeman, H. Ade, R. J. Nemanich. // Physical review letters. – 2003. – Vol.90. – P. 136102–1 – 136102–4.

192. Effects in transition metal silicides / B. L. Kropman, C. A. Sukow, R. J. Nemanich, A. Impurity. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – Boston (USA). – 1993. – P. 280–289.

193. Sukow C. A. Effect of titanium layer as diffusion barrier in Ti/Pt/Au on polysilicon / C. A. Sukow, R. J. Nemanich, J. Mater. // *Thin Solid Films*. – 1994. – Vol.9. – P. 1209–1214.
194. Исследование твердофазных реакций в пленочной системе Ti/Ni на монокристалльном кремнии / [С. И. Сидоренко, К. Н. Ту, Ю. Н. Макогон и др.]. // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2003. – Т.25. – С. 613–620.
195. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://lammmps.sandia.gov>.
196. Kim H. K. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe-Ti-C and Fe-Ti-N ternary systems / H. K. Kim, W. S. Jung, B. J. Lee. // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol.57. – P. 3140–3147..
197. Albe K. Modeling the metal-semiconductor interaction: Analytical bond-order potential for platinum-carbon / K. Albe, K. Nordlund, R. S. Averback. // *Phys. Rev. B*. – 2002. – №65. – P. 195124.
198. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide (Ed.). — 90th edition. — CRC Press; Taylor and Francis, 2009. — 2828 p.
199. Cohen E. R. AIP Physics Desk Reference / E. R. Cohen, D. R. Lide, G. L. Trigg. – New York: Springer-Verlag New York, Inc., 2003. – 826 p.
200. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide. – Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2008. – P. 12 – 200.
201. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. Hoboken / Kittel. – NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2005. – P. 50.
202. Kaxiras E. Atomic and Electronic Structure of Solids / Kaxiras. – Cambridge: Cambridge University Press, 2003. – 198 p.
203. Waseda D. HighTemp.-High Pressures / D. Waseda, K. Hirata, M. Ohtani., 1975. – P. 221.
204. Lide D. CRC Handbook of Chemistry and Physics / David Lide. – Florida: Taylor & Francis Group, 2008. – 201 p.
205. Kittel C. Introduction to Solid State Physics / Kittel. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. – 675 p.

206. Fuchs J. Introduction to the Physical Properties of Graphene / J. Fuchs, M. O. Goerbig, 2008.

207. Einstein A. Zur Elektrodynamik bewegter Körper / Einstein. // Annalen der Physik. – 1905. – Vol.322. – P. 891–921.

208. Smoluchowski M. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen / Smoluchowski. // Annalen der Physik. – 1906. – Vol.326. – P. 756–780.

209. Murch G. E. Diffusion in Crystalline Solids / Murch. – Orlando: Academic Press, 1984. – 482 p.

210. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов: Учебно-методическое пособие по спецпрактикуму “Физика полупроводниковых материалов и приборов” для студентов физического факультета / Н. А. Поклонський, С. С. Белявський, С. А. Вирко, Т. М. Лапчук. – Минск: Белгосуниверситет, 1998. – 46 с.

211. Холявко В. В. Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів [текст]: навчальний посібник для студентів галузі знань 13 – Механічна інженерія спеціальності 132 – Матеріалознавство денної та заочної форм навчання / В. В. Холявко, І. А. Владимирський, О. О. Жабинська. – Київ: Центр учбової літератури, 2016. – 156 с.

212. Времяпролетная вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) – Режим доступа: <http://www.issp.ac.ru/lsts/ru/methods/sims> – Дата доступа: 10.10.2019. – Назва з екрану.

213. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – Москва: Техносфера, 2006. – 256 с.

214. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.

215. Дифузійний ріст включень силіцидної фази Mn_4Si_7 циліндричної форми в тонкоплівковій системі Mn-Si / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко,

О. П. Павлова, С. И. Конорев. // Научные вестники НТУУ “КПІ”. – 2010. – № 2. – С. 93–99.

216. Математическая модель роста цилиндрических включений новой фазы в жаропрочных сплавах / [С. И. Сидоренко, С. А. Березовский, С. М. Волошко, С. И. Конорев и др.]. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т. 25, № 3. – С. 397–407.

217. Дифузія в пластину з розчину обмеженого об’єму / С. І. Сидоренко, Л. М. Березовська, С. М. Волошко, С. І. Конорев. // Научные вестники НТУУ “КПІ”. – 2003. – № 4 (30).

218. Теоретичний аналіз процесів складного масопереносу при формуванні включень нових фаз різної геометричної форми. I. Ріст плоских включень нової фази / [С. І. Сидоренко, С. А. Березовський, С. М. Волошко, С. І. Конорев, С. О. Замулко]. // Научные вестники НТУУ “КПІ”. – 2002. – № 5 (25).

219. W. Gong, Z. Guo, S. Sydorenko, S. Konorev, S. Voloshko. Molecular dynamics study of structural transformation in Pt surface layers induced by the presence of graphene // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting. Warsaw (Poland), September 2018. - F6.12.

220. W. Gong, Z. Guo, S. Sidorenko, S. Konorev, S. Voloshko. Surface relaxation and stress on Ti/Graphene systems // E-MRS 2017 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Poland). September 18 to 21, 2017. Symposium W: Stress, structure, and stoichiometry effects on the properties of nanomaterials IV (WP.6) - P. 1436.

221. W. Gong, Z. Guo, S. Sidorenko, S. Konorev, S. Voloshko. MD Simulation of the Sub-Surface Ti Layers Structural Transformation Induced by the Presence of Graphene // 2017 E-MRS Spring Meeting and Exhibit will be held in the extended and modernized Convention Centre of Strasbourg (France), from May 22 to 26, 2017 Symposium E - W3VI3.

222. Sidorenko S. I. Algorithm of engineering materials design / S. I. Sidorenko, S. O. Zamulko, S. I. Konorev. // Electronic Modeling. – 2014. – №4. – P. 25–32.

223. Введение в физику поверхности / [К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др.]. – Москва: Наука, 2006. – 490 с.
224. Low-energy electron diffraction analysis of clean Fe (001) / K. O.Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus. // J. Phys. C. – 1977. – Vol.10. – P. 937.
225. Atomic structure of Fe {111} / H. D.Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus. // Surface Sci. – 1981. – Vol.104. – P. 39–46.
226. Kato S. LEED study of iron single crystal surfaces / S. Kato, H. Kobayashi. // Surface Scien. – 1971. – Vol.27. – P. 625–634.
227. Коноплянко Ю. В. Формування силіцидної фази Mn_4Si_7 при реакційній дифузії в системі Mn-Si / Ю. В. Коноплянко, С. І. Конорев. // V International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 02-06.12.2010 p. – С. 75.
228. Використання методики ВІМС для аналізу реакційної дифузії в багатошарових тонких плівках / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, В. Г. Костюченко, С. І. Конорев. // Науково-технічна конференція "Сучасні досягнення теорії і практики у металургії і металознавстві", Київ, Україна, 16-17.04.2007. – С.45-46.
229. Mendeleev M. I. Molecular dynamics study of self-diffusion in bcc Fe / M. I. Mendeleev, Y. Mishin. // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol.80. – P. 144111.
230. Cross diffusion-stresses effects / [B. Bokstein, A. Epishin, V. Esin et al.]. // Defect Diffus. Forum. – 2007. – Vol.264. – P. 79–89.
231. Mendeleev M. I. Molecular dynamics study of self-diffusion in Z / M. I. Mendeleev, B. S. Bokstein. // Philos. Mag. – 2010. – Vol.90. – P. 637–654.
232. Burton J. J. Vacancy-formation entropy in cubic metals / Burton. // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol.5. – P. 2948.
233. Del Popolo M. G. On the Structure and Dynamics of Ionic Liquids / M. G. Popolo, G. A. Del Popolo. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol.108. – P. 1744–1752.

234. Schröder T. B. Solid-like mean-square displacement in glass-forming liquids / T. B. Schröder, J. C. Dyre. // *J. Chem. Phys.* – 2020. – Vol.152. – P. 141101.
235. Self-diffusion and “order-order” kinetics in B2-ordering AB binary systems with a tendency for triple defect formation: Monte Carlo simulation / [P. Sowa, R. Kozubski, A. Biborski et al.]. // *Philos. Mag.* – 2013. – Vol.93. – P. 1987–1998.
236. Kushida A. Chemical diffusion in L10-ordered FePt / A. Kushida, K. Tanaka, H. Numakura. // *Mater. Trans.* – 2003. – Vol.44. – P. 59–62.
237. Tracer diffusion of Fe and Pd in FePt and FePt₃ / [Y. Nosé, T. Ikeda, H. Nakajima et al.]. // *Defect Diffus. Forum.* – 2005. – Vol.237. – P. 450–455.
238. Self-diffusion of iron in L10-ordered FePt thin films / [R. Rennhofer, B. Sepiol, M. Sladeczek et al.]. // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol.74. – P. 104301.
239. Anisotropic diffusion in FePt thin films / [F. Gröstlinger, M. Rennhofer, M. Leitner et al.]. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol.85. – P. 134302.
240. Dong H. Point defects in L10 FePt studied by molecular dynamics simulations based on an analytic bond-order potential / H. Dong, X. Shu, R. Wang. // *Sci. China Phys. Mech. Astron.* – 2011. – Vol.54. – P. 1429–1432.
241. Point defects in L10 phase FePt alloy: a first principle study / [Y. Sui, Z. Y. Chen, X. L. Shu et al.]. // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – Vol.561. – P. 1923–1926.
242. The effect of vacancy created by ion irradiation on the ordering of FePt: A first-principle study / [X.L. Shu, Z.Y. Chen, Q. Chen, et al.]. // *Nucl. Instrum. Meth. B.* – 2009. – Vol.267. – P. 3271–3273.
243. Analysis of semi-empirical interatomic potentials appropriate for simulation of crystalline and liquid Al and Cu / M. I.Mendelev, M. J. Kramer, C. A. Becker, M. Asta. // *Philos. Mag.* – 2008. – Vol.88. – P. 1723–1750.
244. A theoretical study of thermal vacancy formation enthalpy of disordered FePt doped by Cu, Zn and Ag / H. B.Luo, J. Du, A. R. Yan, J. P. Liu. // *Comput. Mater.* – 2018. – Vol.144. – P. 120–125.

ДОДАТКИ

Перелік опублікованих праць за матеріалами дисертації:

1. Структурна трансформація поверхневих шарів Fe, індукована наявністю графену / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, **С. І. Конорев**, С. І. Гонг. // Металофізика і новітні технології. – 2020. – т. 42, № 5. – С. 669–694.
2. Self-diffusion of Fe and Pt in *L10*-ordered FePt: molecular dynamics simulation / R. Kozubski, M. Albrecht, I. A. Vladymyrskiy, **S. I. Konorev**. // Computational Materials Science. – 2021.
3. Thermally-induced phase transitions in Pt/Tb/Fe trilayers / [I. O. Kruhlov, O. V. Shamis, N. Y. Schmidt, **S. I. Konorev** et.al]. // Thin Solid Films. – 2020. – № 709. – 138134.
4. Sidorenko S. I. Algorithm of engineering materials design / S. I. Sidorenko, S. O. Zamulko, **S. I. Konorev**. // Electronic Modeling. – 2014. – №4. – С. 25–32.
5. Дифузійний ріст включень силіцидної фази Mn_4Si_7 циліндричної форми в тонкоплівковій системі Mn-Si / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, О. П. Павлова, **С. І. Конорев**. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2010. – № 2. – С. 93-99.
6. Математическая модель роста цилиндрических включений новой фазы в жаропрочных сплавах / [С. И. Сидоренко, С. А. Березовский, С. М. Волошко, **С. І. Конорев** и др.]. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – № 3.
7. Дифузія в пластину з розчину обмеженого об’єму / С. І. Сидоренко, Л. М. Березовська, С. М. Волошко, **С. І. Конорев**. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2003. – № 4 (30). – С. 144-148.
8. Теоретичний аналіз процесів складного масопереносу при формуванні включень нових фаз різної геометричної форми. І. Ріст плоских включень нової фази / [С. І. Сидоренко, С. А. Березовський, С. М. Волошко, **С. І. Конорев** та ін.]. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2002. – № 5 (25). – С. 90–93.

9. Gavryluk V. V. Lattice diffusion coefficients in Fe-Pt system calculated by molecular dynamics simulation / V. V. Gavryluk, I. A. Vladymyrskyi, **S. I. Konorev**. // XII International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 18-19.04.2019. – С. 216.
10. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sydorenko, **S. Konorev**, S.Voloshko. Molecular dynamics study of structural transformation in Pt surface layers induced by the presence of graphene // Abstracts of the E-MRS 2018 Fall Meeting. Warsaw (Poland), September 2018. - F6.12.
11. Sergii Sidorenko, Weiping Gong, Zhaohui Guo, Weidong Xie, Min Liu, **S. Konorev**, M. Fedorov, S.M. Voloshko. Prediction of Suitable Material for Ag/Me/Graphene Interface as Front Contact for Solar Cells, 2018-Sustainable Industrial Processing Summit Monreal, Canada. – Flogen Star Outreach, 2018 (352 p.). – V.4. – P. 337-338. <https://www.flogen.org/sips2018/paper-4-181.html>
12. Магера В. В. Структурні зміни в поверхневих шарах Pt під впливом графену / В. В. Магера, **С. І. Конорев**. // XI International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 19.04.2018. – С. 250.
13. Богомаз Р. Д. Вплив напруженого стану на дифузійні характеристики в поверхневих шарах Fe та Pt / Р. Д. Богомаз, **С. І. Конорев**. // XI International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 19.04.2018. – 2018. – С. 238-239.
14. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sidorenko, **S. Konorev**, S.Voloshko. Surface relaxation and stress on Ti/Graphene systems // E-MRS 2017 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Poland). September 18 to 21, 2017. Symposium

W: Stress, structure, and stoichiometry effects on the properties of nanomaterials IV (WP.6) - P. 1436.

15. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sidorenko, **S. Konorev**, S. Voloshko. MD Simulation of the Sub-Surface Ti Layers Structural Transformation Induced by the Presence of Graphene // 2017 E-MRS Spring Meeting and Exhibit will be held in the extended and modernized Convention Centre of Strasbourg (France), from May 22 to 26, 2017 Symposium E - W3VI3.

16. Гривнак А. О. Методика побудови моделей плоскошарових структур для дослідження методами МД / А. О. Гривнак, **С. І. Конорев**. // X International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, – 2017. – С. 269-270.

17. Гривнак А. О. Багатошарова релаксація поверхні Ti / А. О. Гривнак, **С. І. Конорев**. // X International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, – 2017. – С. 271.

18. Weiping Gong, Zhaohui Guo, S. Sydorenko, **S. Konorev**, S. Voloshko. Multilayer Relaxation of the Sub-Surface Fe Layers Induced by the Presence of Graphene. Symposium A // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Poland). September 19 to 21, 2016.- AP.2.2.

19. Weiping Gong, Yajie Li, Jinxiang Song, M. Fedorov, S. Zamulko, **S. Konorev**, S. Voloshko, S.I. Sydorenko. Interpolation Approach to the Computer Material Design of the Thin-Film Contacts of the New Generation Solar Cells. Symposium C // E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw University of Technology (Poland). September 19 to 21, 2016. - CP.2.12.

20. Коноплянко Ю. В. Формування силіцидної фази Mn_4Si_7 при реакційній дифузії в системі Mn-Si / Ю. В. Коноплянко, **С. І. Конорев**. // V International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference «Perspective

technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design», Kyiv, Ukraine, 02-06.12.2010 p. – С. 75.

21. Computer Simulation Approach in Modern Material Science / [S. M. Voloshko, G. D. Kholmska, S. O. Zamulko, **S. Konorev** et.al.]. // Third International Students and Post-graduates conference «To High Technologies on the Base of Advanced Physical Materials Science Research and Computer Modeling, Kyiv, Ukraine, 30.09-05.10.2008. – P. 60.

22. Using Material Science Databases and Databanks for Studies and Scientific Research / [G. D. Kholmska, S. O. Zamulko, A. I. Oleshkevych, **S. Konorev** et.al.]. // III International Students and Post-graduates conference «To High Technologies on the Base of Advanced Physical Materials Science Research and Computer Modeling, Kyiv, Ukraine, 30.09-05.10.2008. – P. 70-71.

23. **Konorev S.** Inclusions diffusive growth of new phase with a different geometrical form in the volumetric environment of supersaturated solid solution / **S. Konorev**. // II International Students and Post-graduates conference «To High Technologies on the Base of Advanced Physical Materials Science Research and Computer Modeling, Kyiv, Ukraine, 11-13.12.2007. – С. 78–79.

24. **Конорев С. І.** Диффузионное формирование включений силицидных фаз цилиндрической формы в системах металл-Si(001) / **С. І. Конорев**. // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2007", 25-26.04.2007, Київ, Україна. – С.31-32.

25. Використання методики ВІМС для аналізу реакційної дифузії в багатошарових тонких плівках / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, В. Г. Костюченко, С. І. Конорев. // Науково-технічна конференція "Сучасні досягнення теорії і практики у металургії і металознавстві", Київ, Україна, 16-17.04.2007. – С.45-47