

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

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

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» на кафедрі фізики металів.

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор,
член-кореспондент НАН України
Сидоренко Сергій Іванович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»,
проректор з міжнародних зв'язків

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Панарін Валентин Євгенович,
Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
провідний науковий співробітник

доктор фізико-математичних наук, професор
Чорноус Анатолій Миколайович,
Сумський державний університет,
проректор з наукової роботи

Захист відбудеться 11 травня 2021 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корпус № 9, ауд. 101.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий 8 квітня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



О.В. Степанов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Графен (або моноатомний шар вуглецю) характеризується унікальним комплексом механічних, електричних, оптичних та інших властивостей, що дозволяє вважати його перспективним матеріалом для виробництва пристроїв наноприладобудування. В той же час 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 структурно-фазових змін на межах розділу за умов термічної обробки.

Ще одним з прикладів можливого застосування графену є сонячна енергетика. І тут графен розглядається як 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 "графен-метал" та "метал-кремній", зокрема, і на атомному рівні.

Вирішення таких складних задач можливе тільки за умов комплексного застосування теоретичних і експериментальних підходів, методик комп'ютерного моделювання – для одержання результатів, що можуть мати проривне значення для формування наукових основ нових високих технологій.

В напрямку експериментальних досліджень нанорозмірних систем "метал-кремній" відомі роботи таких вчених як: Кінг-Нінг Ту, Шиям Мюрарка, Івен Колган, Джефрі Камбіно, Франческо Пріоло, Ганс фон Кьонел. Роботи в цьому напрямку виконувались і вченими кафедри фізики металів – Макогоном Ю.М., Павловою О.П., Вербицькою Т.І., Владимирським І.А.

Що стосується систем "графен-метал", то їх експериментальні дослідження поки що стикаються із значними труднощами, повязаними як з технологічними особливостями виготовлення графену, так і швидким його руйнуванням без відповідного захисту. Тому на сьогодні основна увага зосереджена на теоретичних дослідженнях, хоча вони поки що не мають систематичного характеру.

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.

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).

Мета і задачі дослідження. 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'єкт дослідження – структурно-фазові перетворення і особливості масоперенесення на межах розділу різного типу.

Предмет дослідження – закономірності структурно-фазових змін на межах розділу наночаруватих 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.

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 дифузantu, 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 (Ll_0 -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 Ll_0 -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.

Практичне значення одержаних результатів. На основі встановлених у роботі закономірностей запропоновано критерії стабільності меж розділу "графен-метал". Оскільки графен деформується на будь-яких металевих поверхнях без руйнування структури, то ці критерії стосуються вибору металу, а саме: якщо параметри кристалічних ґраток металу та графену близькі – необхідно обирати металеві грані з максимальною щільністю пакування та/або гексагональною симетрією; для випадку коли параметри кристалічних ґраток графену та металу суттєво відрізняються – слід обирати металеві грані з меншою щільністю пакування для забезпечення можливості їх поверхневої реконструкції з релаксацією напружень.

Встановлені уявлення щодо перебігу структурно-фазових перетворень у шаруватих системах "Mn-Si", "Fe-Pt/Si" є основою для оперування виробництвом нанофазних матеріалів з геометричною формою структурних елементів – плоскою, циліндричною.

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 pp.).

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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, висвітлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, а також зв'язок з науковими темами.

У **першому розділі** проаналізовано наукові джерела за тематикою дисертаційної роботи. 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. Особливу увагу присвячено аналізу особливостей дифузійного фазоутворення в системах "плівка металу – монокристалічний кремній", в яких товщина плівки металу складає 200 – 300 нм. Показано, що системи з надтонкими металевими шарами (< 50 нм) досліджені недостатньо, а саме такі системи є перспективними матеріалами мікроприладобудування. Доведено необхідність використання методів мультимасштабного комп'ютерного моделювання для вирішення задач, поставлених у даній роботі.

У **другому розділі** розглядаються методичні аспекти роботи.

З метою дослідження закономірностей структурно-фазових перетворень на межах розділу "графен-метал" та "метал-кремній" обґрунтовано вибір методів моделювання на різних масштабних рівнях в комбінації з сучасними фізичними методами досліджень – мас-спектрометрією вторинних йонів, рентгенівською дифрактометрією, трансмісійною електронною мікроскопією, резистометрією, тощо.

Для першого типу меж розділу обрані метали із різним типом кристалічної ґратки – ОЦК Fe, ГЦК Pt, ГЦП Ti. По-друге, обрані метали мають 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 (Mn, Fe, Pt), силіциди та інтерметаліди яких є на сьогодні найбільш застосовуваними матеріалами в мікроприладобудуванні. Стосовно силіцидів особлива увага зверталась на можливість епітаксiального зростання для забезпечення гладкої морфології сформованого нанорозмірного силіцидного шару та нанесення графену під час створення більш складних гібридних функціональних систем "графен-метал-Si".

У цьому ж розділі продемонстровано переваги методу молекулярної динаміки для досліджень атомної структури нанорозмірних тонкоплівкових композицій, особливостей процесів релаксації та реконструкції металевої поверхні (які неможливо встановити експериментальним шляхом), розрахунків кількісних параметрів процесів масоперенесення в чистих металах або інтерметалідах.

В **третьому розділі «Структурні перетворення на межах розділу "графен - метал" за даними комп'ютерного експерименту»** наведено результати моделювання процесів структурної релаксації та реконструкції на межах розділу систем "графен - монокристал металу (Fe, Pt, Ti) з різною кристалографічною орієнтацією поверхні" та визначено вплив температурного фактору. Моделювання виконано методом класичної молекулярної динаміки за допомогою програмного забезпечення LAMMPS із використанням потенціалу Fe-C¹. Для перевірки придатності потенціалу обраховувались рівноважні параметри ґраток та коефіцієнти лінійного теплового розширення. Одержані теоретичні значення цих параметрів відрізнялись від літературних даних не більше ніж на 0,5 %.

Досліджувалось 12 модельних випадків для кожної системи "графен - Fe, Pt, Ti" (приклад – табл. 1). В залежності від щільності пакування різних металевих граней ((001), (011), (111) – для ОЦК Fe і ГЦК Pt, та (0001), (1 $\bar{1}$ 00), (11 $\bar{2}$ 0) – для ГЦП Ti) і температури (300 та 400 K) розраховувались:

¹ K. O. E. Henriksson, C. Bjorkas, K. Nordlund, J. Phys.: Condens. Matter, 25: 445401 (2013).

- повна, кінетична та потенціальна енергії системи;
- зміна міжплощинних відстаней вздовж напрямку нормалі до поверхні відносно об'ємних значень;
- розподіл атомів металу та вуглецю за нормаллю до поверхні;
- пошарові функції радіального атомного розподілу.

Таблиця 1. Модельні системи "графен - Fe"
(поверхня знаходиться в площині XY)

Модель	Орієнтація кристалу Fe			Температура, К
	вісь X	вісь Y	вісь Z	
1	100	010	001	300
2	110	-110	001	300
3	100	01-1	011	300
4	11-1	-21-1	011	300
5	01-1	-211	111	300
6	-211	0-11	111	300
7	100	010	001	400
8	110	-110	001	400
9	100	01-1	011	400
10	11-1	-21-1	011	400
11	01-1	-211	111	400
12	-211	0-11	111	400

Для визначення внеску, індукованого нанесенням графену, аналогічні розрахунки проводились для чистих металів. Функція радіального розподілу визначалась також для вільного графену.

Усього проаналізовано більше 70 різних модельних систем. Модельна комірка представляла собою: моношар графену / n - періодів "активного" металу / k - періодів "замороженого" металу (рис. 1). За напрямками X та Y задавалися періодичні граничні умови. Вздовж осі Z – фіксовані границі з вільним простором з боку поверхні металу і графену. Періоди

"замороженого" металу з рівноважними об'ємними параметрами ґратки додавалися для запобігання виникненню другої вільної поверхні, їх кількість обиралась у відповідності до радіусу енергії обрізання, який, наприклад, для Fe дорівнював 2 періодам. Кількість "активних" шарів обиралась більшою за глибину впливу вільної поверхні та визначалась окремо для кожного випадку.

Під поверхневою релаксацією розуміється модифікація (перебудова) приповерхневих шарів кристалу, за якої їх атомна структура залишається аналогічною відповідним атомним площинам в об'ємі, але відстань між цими площинами або їх взаємне положення змінюються. На рис. 2, в якості прикладу, представлено відхилення значення міжплощинної відстані Δd від рівноважного стану (значення в об'ємі) для грані Fe (111) до та після нанесення графену за різних температур.

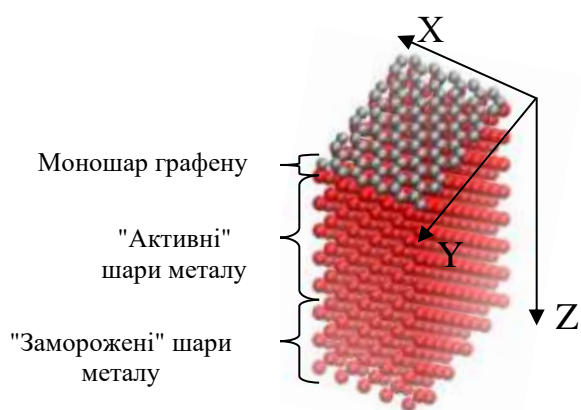


Рисунок 1 – Комірка, що моделювалася методом молекулярної динаміки

У порівнянні з гранями (001) та (011), грань Fe (111) характеризується найменшими значеннями щільності пакування атомів і міжплощинної відстані d_{ij} (де i та j – номери площин). Для цієї грані істотні зміни значень параметру d_{ij} спостерігаються для перших 8 міжплощинних відстаней від поверхні (рис. 2, а). 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 Å. Оскільки знак релаксації міжплощинного простору змінюється за глибиною поверхневого шару, а величина її поступово зменшується, то можна стверджувати, що релаксація має осцилюючий затухаючий характер. Нанесення графену на грань Fe (111) 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 (011), зміна температури від 300 до 400 К впливає на характер поверхневої релаксації системи "графен - Fe (111)". 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, 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 Å до 0,8267 Å обумовлює збільшення кількості кристалографічних площин, задіяних у процесі поверхневої релаксації від 1 до 8 (рис. 3). Нанесення графену не змінює кількість цих площин, але у всіх розглянутих випадках від'ємне значення Δd_{12} змінюється на додатне. При цьому максимальне відхилення Δd_{max} збільшується від 1,31% до 16% в послідовності (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111), тобто залежить від щільності пакування та відповідного значення Δd_V . Аналогічні дослідження проведені і для інших граней заліза.

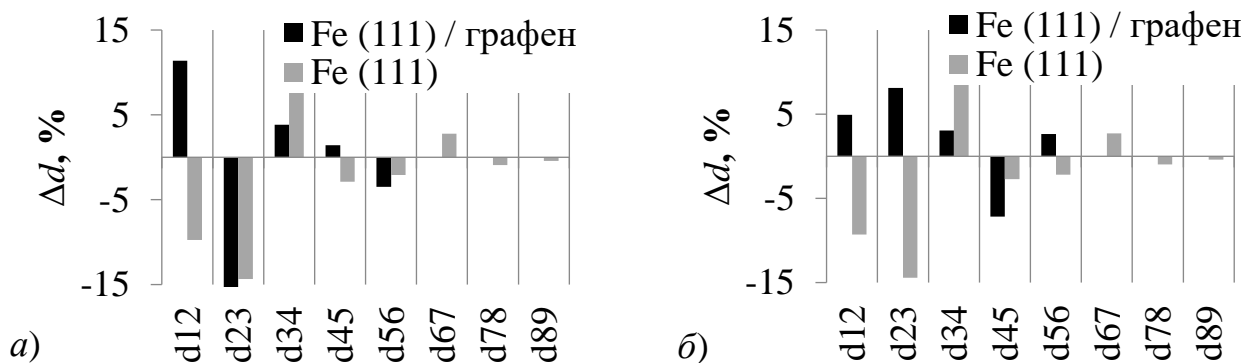


Рисунок 2 – Відхилення значення міжплощинної відстані Δd для грані Fe (111) до та після нанесення графену за температур 300 К (а) та 400 К (б)

Аналіз процесу релаксації для всіх досліджуваних систем "графен - Fe, Pt, Ti" показав, що:

- ступінь релаксації поверхневих шарів розглянутих граней Fe, Pt, Ti залежить від рівня виникаючих напружень під впливом вільної поверхні. Із зменшенням щільності пакування кристалографічних площин (для ОЦК гратки 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 напружень, але збільшується кількість кристалографічних площин (рис. 3), задіяних у процесі поверхневої релаксації (для грані (111) Fe – це 8 атомних шарів, для (011) Fe, (111) Pt, (0001) Ti – моношар);

- із збільшенням кількості кристалографічних площин, задіяних у процесі релаксації, вона набуває осцилюючого характеру – додатні відхилення значень поверхневих міжплощинних відстаней періодично змінюються на від'ємні.

Найбільш структурно та термічно стабільними виявилися грані з максимальною щільністю пакування: для ОЦК Fe – (011), для ГЦК Pt – грань (111), для ГЦП Ti – грань (0001).

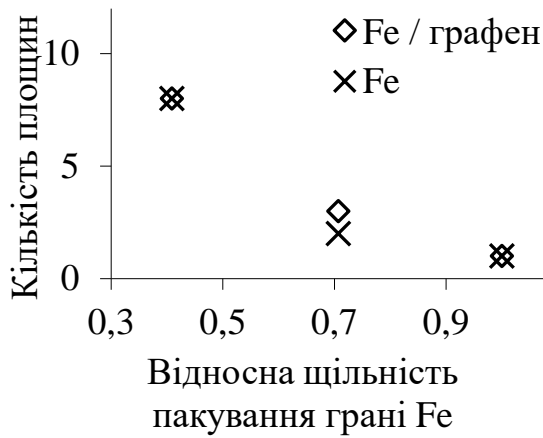


Рисунок 3 – Залежність кількості площин, що задіяні до процесу поверхневої релаксації, від щільності пакування граней Fe, до та після нанесення графену

Нанесення графену практично не змінює кількості площин, задіяних до процесу поверхневої релаксації, але абсолютні значення відхилень поверхневих значень міжплощинних відстаней від рівноважного значення в об'ємі $-\Delta d_v$ – суттєво змінюються (навіть з від'ємного значення на додатне). При цьому максимальне відхилення Δd_{max} для Fe та Ti збільшується приблизно на 15 %, а для Pt – на 12,5 % із зменшенням щільності пакування кристалографічних площин. Виявлено пряму кореляцію між значеннями відхилень об'ємних та поверхневих міжплощинних відстаней

Δd_v та Δd_{max} : зменшення Δd_v (у 1.5–2 рази) обумовлює збільшення Δd_{max} (у ~2–10 разів).

Окрім процесів поверхневої релаксації в досліджуваних системах зафіксований процес реконструкції поверхневих шарів, за якого поверхневі атоми кристалу змінюють свої стійкі положення (порівняно з тими, що характерні для об'єму зразка) таким чином, що утворюється нова структура, яка відрізняється від об'ємної періодичністю та/або типом симетрії.

Для дослідження процесів реконструкції аналізувались функції радіального розподілу атомів в поверхневих шарах металу (рис. 4) та графену (рис. 5), а також розподіл атомів по глибині (рис. 6).

Для прикладу, з трьох розглянутих граней Fe найменш термічно стабільною виявилася грань (111). Як показує розподіл кількості атомів вздовж нормалі до поверхні за температури 300 K (рис. 6), атоми C в графені (перший пік) на грані (111) Fe розташовуються в межах $\Delta l_1^{300} \approx 1,4 \text{ \AA}$, а вже за 400 K (рис. 6) цей інтервал збільшується до $\Delta l_1^{400} \approx 2 \text{ \AA}$. При цьому цей пік подвоюється, тобто з'являються дві переважні позиції розташування атомів C. Також змінюється відстань між графеном та першим шаром Fe з 1,92 \AA при 300 K до 1,65 \AA при 400 K та "розмиваються" положення атомів Fe в першому шарі. Однак, навіть за такого розкиду положень атомів C вздовж напрямку нормалі до поверхні структура графену залишається стабільною. Функція радіального розподілу $g(r)$ атомів C на грані (111) показує найвищу стабільність (серед усіх розглянутих випадків) за температури 300 K (рис. 5). Зменшення інтенсивності, розмиття та зміщення у бік більших значень r , характерні для всіх піків функції $g(r)$ системи з графеном за температури 400 K, свідчать про нерівномірний розтяг шару графену на грані (111) Fe. За температур 300 K та 400 K середнє значення відстані між найближчими атомами C після нанесення графену на Fe (111) складає $r_{C-C}^{300-Fe} = 1,47 \text{ \AA}$ та $r_{C-C}^{400-Fe} = 1,5 \text{ \AA}$ і незначно збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{C-C}^{300} = 1,46 \text{ \AA}$ (рис. 5) та $r_{C-C}^{400} = 1,47 \text{ \AA}$.

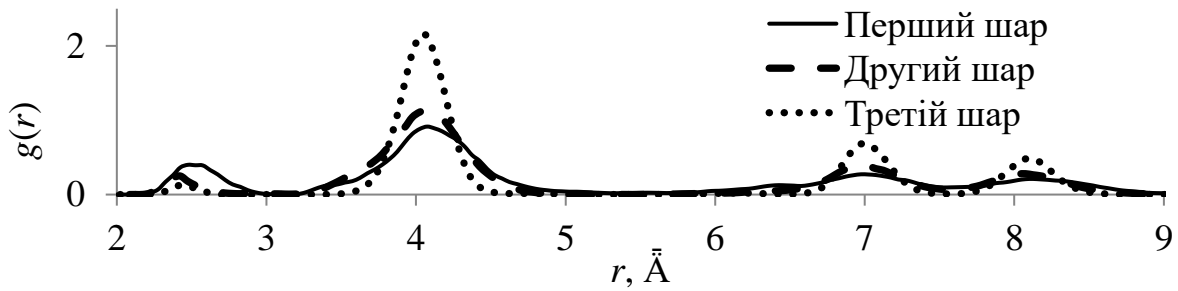


Рисунок 4 – Функція радіального розподілу ($g(r)$) атомів Fe в приповерхневих шарах системи "графен-Fe (111)"

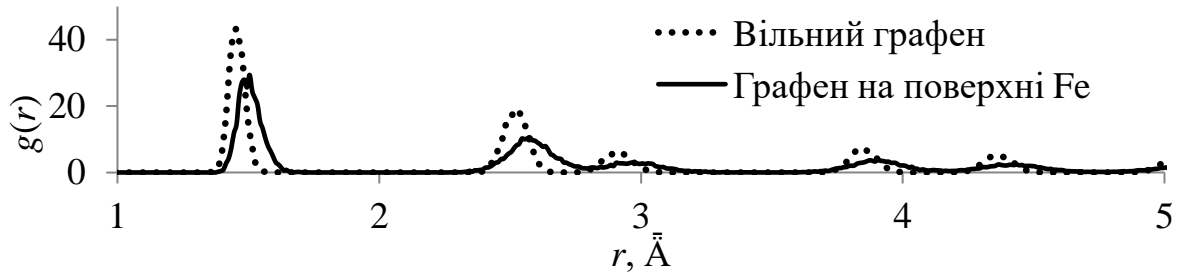


Рисунок 5 – Функція радіального розподілу ($g(r)$) для атомів C у вільному графені та у графені на поверхні (111) Fe



Рисунок 6 – Розподіл атомів по нормалі до поверхні в системі "графен-Fe (111)" (перший пік від поверхні – атоми C, далі атоми Fe) та Fe (111)

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 графену та металу (рис. 7).

Кут взаємної орієнтації графену та поверхневої площини металу суттєво не впливає на процеси релаксації та реконструкції: цей вплив 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 (рис. 7).

Процес структурної реконструкції для систем "графен-метал" відбувається тільки для певних кристалографічних площин деяких металів для найменш щільно спактованих площин за підвищеної температури, зокрема під дією графену спостерігається часткова реконструкція (близько 37 %) першого поверхневого шару виключно для найменш щільно спактованої грані (11 $\bar{2}$ 0) Ti (рис. 8).

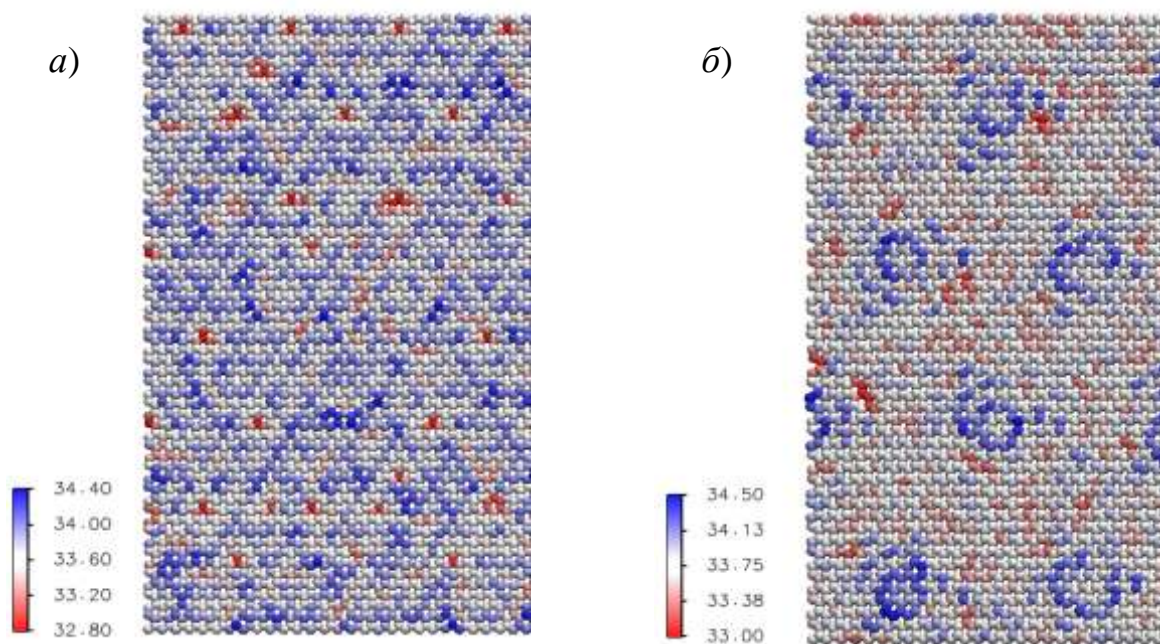
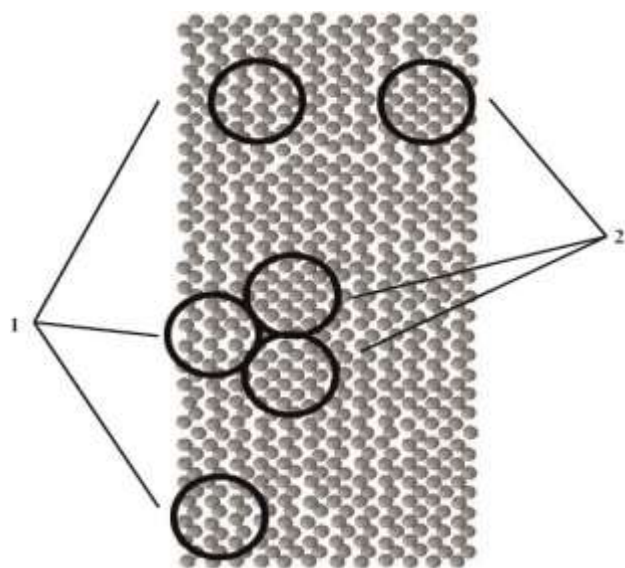


Рисунок 7 – Мапи атомного розподілу за нормаллю до поверхні в системі "графен - Fe (111)" для атомів вуглецю при 300 К за умови різної взаємної кристалографічної орієнтації (*a* – модель 5, *б* – модель 6 див. табл.1) ґраток Fe та графену (розмірність Å)

З підвищенням температури характер структурної реконструкції не змінюється, а загальний об'єм реконструйованої області збільшується на $\sim 50\%$.



- 1 – кластери із структурою, яка характерна для грані $(11\bar{2}0)$
 2 – кластери з реконструйованою структурою

Рисунок 8 – Розташування атомів у першому шарі грані $(11\bar{2}0)$ Ti після нанесення графену за температури 400 К

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

Часткова (близько 3 %) реконструкція графену (без втрати його суцільності) проявляється виключно для найменш щільно спаккованої 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.

Відмінністю процесу реконструкції в системах "графен-метал" від класичних прикладів, є формування у поверхневих шарах металу окремих фрагментарних областей з нехарактерною для площин, що аналізуються, симетрією (рис. 8), зокрема, на гранях Fe (011) та Fe (001) з'являються кластери з розташуванням атомів на відстані близько 3,29 Å (не притаманній жодній з граней), а на грані (111) – кластери зі структурою грані (011). Для

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.

На основі встановлених закономірностей запропоновані наступні практичні рекомендації для забезпечення структурної та термічної стабільності інтерфейсів "графен-метал". Вибір металу для нанесення графену повинен у першу чергу ґрунтуватися на максимальному співпадінні параметрів їх кристалічних ґраток. 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 суттєво відрізняються, перевагу слід надавати граням із меншою щільністю пакування, оскільки під дією графену відбувається реконструкція поверхні металу з релаксацією напружень і така композиція "графен-метал" буде мати цілком задовільну структурну та термічну стабільність для подальших практичних застосувань.

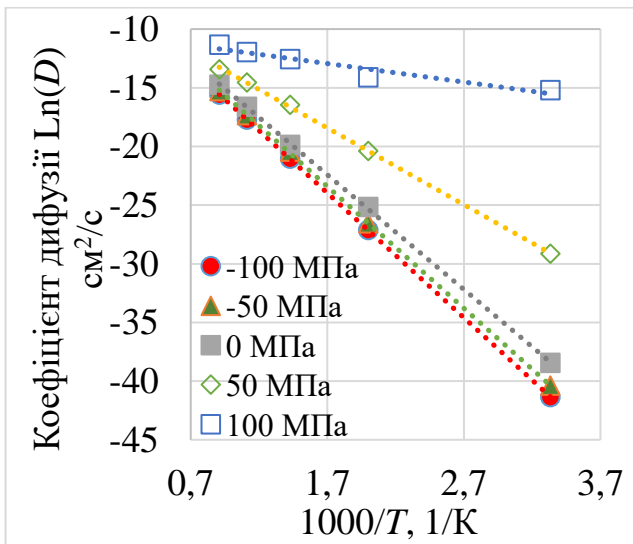


Рисунок 9 – Залежність коефіцієнту самодифузії за вакансійним механізмом від температури та тиску в координатах Ареніуса

прикладених напружень продемонстровані на рис. 9. Стискаючі напруження суттєво збільшують значення коефіцієнтів дифузії, але з підвищенням температури цей вплив практично нівелюється.

Використовуючи отримані значення тензорів напружень для поверхневих шарів граней Ti (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (1 $\bar{1}$ 00) та залежність коефіцієнту самодифузії Ti від напружень (рис. 9), проаналізовано анізотропію коефіцієнтів дифузії. В якості прикладу на рис. 10 представлено дані для поверхневих площин Ti (1 $\bar{1}$ 00), які свідчать, що коефіцієнти самодифузії Ti в поверхневих шарах для різних напрямків можуть відрізнятися більш ніж на 10 порядків. Для усіх досліджених граней Ti (0001), (11 $\bar{2}$ 0), (1 $\bar{1}$ 00) виконується певна закономірність – коефіцієнти самодифузії в напрямках паралельних поверхні мають більші значення, а в перпендикулярних напрямках – менші значення.

Напруження, які виникають у поверхневих шарах Fe, Ti, Pt в залежності від кристалографічної орієнтації поверхні та температури за наявності графену або без нього, впливають на рівноважну концентрацію точкових дефектів (вакансій і міжвузлових атомів) і відповідно на параметри самодифузії атомів металу. Методом молекулярної динаміки досліджено характеристики самодифузії у бездефектному матеріалі та за наявності вакансій під дією напружень різного знаку за температур 300 K, 500 K, 700 K, 900 K, 1100 K.

Зміни параметрів самодифузії Ti в залежності від величини та знаку

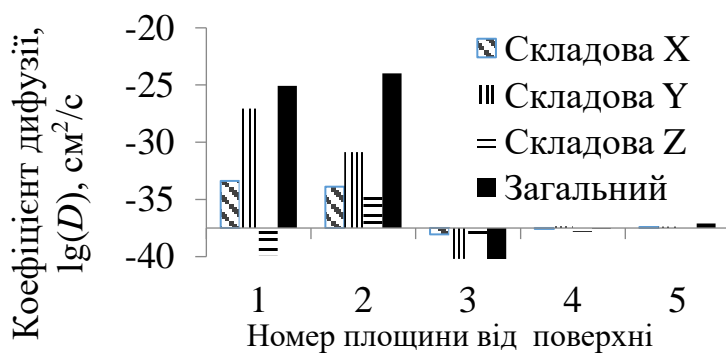


Рисунок 10 – Відхилення значень коефіцієнту дифузії від об'ємних для поверхневих площин $Ti(1\bar{1}00)$

Розділ 4 «Термоіндуковані структурно-фазові перетворення на межах розділу нанорозмірних систем "метал-кремній"»

присвячений теоретичному розгляду задач дифузії в новій постановці, зокрема, для випадку ансамблю частинок нової фази циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузанта, а також порівнянню даних моделювання на

різних масштабних рівнях з результатами експериментальних досліджень технічно актуальних систем "шар металу (Fe, Pt, Mn) до 25 нм - Si (100)".

Запропоновані теоретичні моделі для опису дифузійного формування ансамблю включень нової фази плоскої та циліндричної форми в рамках континуального підходу враховують, що формування включення нової фази проходить в складі ансамблю частинок, які статистично рівномірно розподілені в об'ємі пересиченого твердого розчину, і це є принциповою відмінністю від класичних моделей для зростання поодинокого включення. Тобто в нашому випадку кожна частинка росте в деякій достатньо малій ізольованій дифузійній області. Геометрична форма цієї частинки вважається плоскою або циліндричною.

Постановка задачі для випадку циліндричних включень представлена на рис. 11. Якщо частинка і область її підживлення є циліндричними з радіусами відповідно $r_\phi(t) \geq 0$ і R , то визначення динаміки зростання частинки нової γ – фази $r = r_\phi(t)$ і концентрації речовини в α – фазі $C = C(r, t)$ зводиться до знаходження розв'язку такої одномірної задачі (рис. 11):

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

Одержані розв'язки поставлених задач дозволяють 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.

Можливість практичного використання отриманих розв'язків дифузійних задач показана на прикладі нанорозмірних систем "метал-кремній". Для цього використані результати експериментальних досліджень кінетики росту включень силіцидної фази Mn_4Si_7 під час відпалу нанорозмірних композицій $Mn/Si(001)$ та систем $Mn+Si/Si(001)$, одержаних співосадженням марганцю та кремнію на монокристал Si. Система $Mn(100 \text{ нм})/Si(001)$ одержувалась електронно-променевим осадженням

шару марганцю за кімнатної температури підкладки, а надалі піддавалась відпалу у вакуумі 10^{-3} Па за температур від 670 К до 1070 К упродовж 10–60 хвилин.

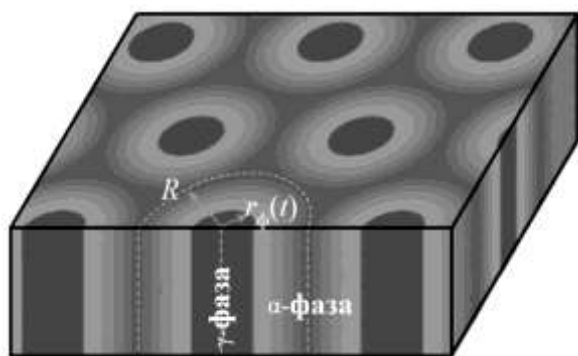


Рисунок 11 – Схема процесу формування ансамблю включень нової фази циліндричної форми

У вихідному стані за даними електронної мікроскопії формується планарний шар марганцю, товщина якого відповідає 100 нм, а на межі розділу з кремнієм простежується тонкий (декілька нм) аморфний прошарок (рис. 12, а). Твердофазні реакції розпочинаються за температури 570 К. Після 10 хвилин відпалу за температури 670 К (рис. 12, б) на межі розділу Mn/Si утворюється силіцид MnSi, а в приповерхневій області – силіцид збагачений на марганець Mn_5Si_3 , на поверхні

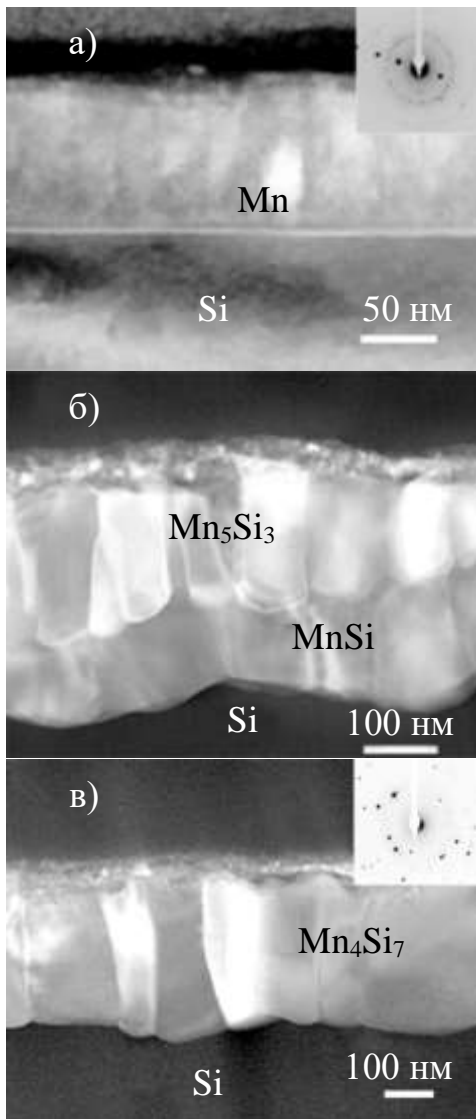
зберігається деяка кількість Mn у вигляді тонкого прошарку. Загальна товщина шару силіцидних фаз збільшується порівняно із вихідним станом і досягає 300 нм за рахунок споживання кремнію підкладки під час твердофазних реакцій. Зерна силіциду Mn_5Si_3 мають циліндричну форму із середніми розмірами приблизно 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. 12, в) спостерігається формування однофазного шару силіциду Mn_4Si_7 товщиною до 400 нм. Стосовно морфології цього шару, то радіус циліндричних включень збільшується до 200 нм, а межа розділу силіциду Mn_4Si_7 з кремнієм стає більш планарною. Шар силіциду Mn_4Si_7 в нанорозмірній системі Mn(100 нм)/Si(001) можна сформувати і за більш високих температур – за температури 870 К для цього достатньо 10 хвилин відпалу.

Вимірювання питомого електроопору проводилось на різних стадіях відпалу за температури 870 К і одержані результати (рис. 13) свідчать про поступове збільшення його значення, після години відпалу це значення зростає практично вдвічі. Такий результат обумовлюється суттєвою різницею питомого електроопору силіцидів MnSi ($220 \div 260$ мкОм·см) та Mn_4Si_7 ($450 \div 500$ мкОм·см).

Таким чином взаємна дифузія атомів Mn та Si 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 або за температури 870 К упродовж 10 хвилин.

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, а концентрація марганцю варіювалась від 24 до 30 ат.%.



а) після осадження

б) відпал за температури 670 К упродовж 10 хвилин

в) відпал за температури 770 К упродовж 30 хвилин

Рисунок 12 – Формування шару силіцидної фази Mn_4Si_7 на межі розділу Mn/Si за даними трансмісійної електронної мікроскопії

Таким чином була сформована серія зразків $[Mn + Si]/Si(001)$ 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. Але морфологія зерен цієї фази за даними "cross-section" суттєво залежить від концентрації Mn. Якщо вона складає 24 ат. %, то зерна мають форму близьку до циліндричної з діаметром приблизно 100 нм і 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. Товщина силіцидного шару Mn_4Si_7 за різних концентрацій Mn дорівнює приблизно 200-250 нм.

В сучасних високих технологіях наноелектроніки також може виникати потреба термічно-індукованого формування нанорозмірних шарів інтерметалідів 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 спінтроники та носіїв магнітного запису інформації з надвисокою щільністю. При цьому термічна обробка є невід'ємною складовою формування цього класу матеріалів.

Одним з найбільш розповсюджених методів формування плівкового матеріалу на основі фази $L1_0$ -FePt є відпал вихідних двошарових композицій Pt/Fe/Si. Аморфний тонкий прошарок SiO_2 на поверхні підкладки виконує функцію дифузійного бар'єру між металевими шарами і Si, що забезпечує можливість формування саме інтерметалідної фази на межах розділу металевих шарів. У четвертому розділі

представлені результати досліджень термічно-індукованих структурно-фазових перетворень у багатошарових плівкових композиціях Pt(15 нм)/Tb(10 нм)/Fe(15 нм), отриманих методом магнетронного осадження на монокристалічну підкладку Si(001) з підшаром SiO₂ товщиною 100 нм. Проміжний шар Tb використано у якості каталізатору твердофазної реакції з огляду на високу спорідненість даного рідкісноземельного металу до кисню.

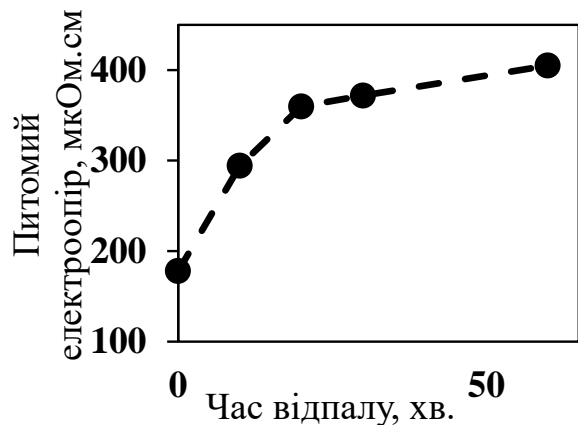


Рисунок 13 – Залежність питомого електроопору від тривалості відпалу системи Mn(100 нм)/Si(001) за температури 870 К

розмірами його зерен. Пошарові концентраційні розподіли хімічних елементів після осадження плівкової композиції, отримані методом електронної Оже-спектроскопії, засвідчили наявність чіткої границі поділу між шарами Fe і Tb. Між шарами Pt і Tb чіткої межі розділу не спостерігається, формується острівцева структура. Формування неупорядкованої фази A₁-FePt з ГЦК ґраткою після часткового проникнення Pt до шару Fe спостерігається за температури відпалу 553 К. З підвищенням температури до 823 К на дифрактограмі плівкової композиції з'являється дифракційний надструктурний рефлекс (001), що свідчить про формування впорядкованої фази L1₀-FePt з гранецентрованим тетрагональним типом кристалічної ґратки. Спостерігається повне дифузійне перемішування атомів Fe і Pt (рис. 14, е, з). Аналіз мап розподілу хімічного складу дозволяє зробити висновок щодо несущільної острівцевої морфології сегрегаційного шару Tb на вільній поверхні та формування зерен фази FePt витягнутої форми близької до циліндричної (рис. 14, з). Таким чином взаємна дифузія між металевими компонентами композиції Pt/Tb/Fe відбувається з формуванням відносно планарного шару нової фази L1₀-FePt.

Визначені експериментально особливості дифузійного масопереносу у досліджуваних в роботі системах були застосовані для проведення розрахунків кількісних параметрів за розв'язками задач дифузії в новій постановці та із застосуванням методів молекулярної динаміки.

Комп'ютерне моделювання кінетики росту включень силіцидної фази Mn₄Si₇ в процесі співосадження марганцю та кремнію за умови формування на початкових етапах дифузії пересиченого твердого розчину Mn-Si з концентрацією Mn 24 ат.% проведено за допомогою розробленого алгоритму чисельно-аналітичного розв'язку дифузійної задачі у новій постановці (континуальний підхід), запропонованій у даному розділі. Середній радіус циліндричних включень та відстань між ними (розмір дифузійної області) визначались за даними електронної мікроскопії (табл. 2).

На рис. 14 представлено електронно-мікроскопічні зображення поперечного зрізу плівкової композиції Pt/Tb/Fe у вихідному стані. Розмір зерен Fe та Pt знаходиться у межах 5 нм – 15 нм, Tb – до 3 нм.

На дифрактограмі досліджуваної композиції у вихідному стані (рис. 15) наявні дифракційні максимуми лише від шару Pt з ГЦК ґраткою і шару Fe з ОЦК ґраткою, а Tb знаходиться в рентгеноаморфному стані. Це пояснюється, як виявлено методом електронної мікроскопії, ультрамалими

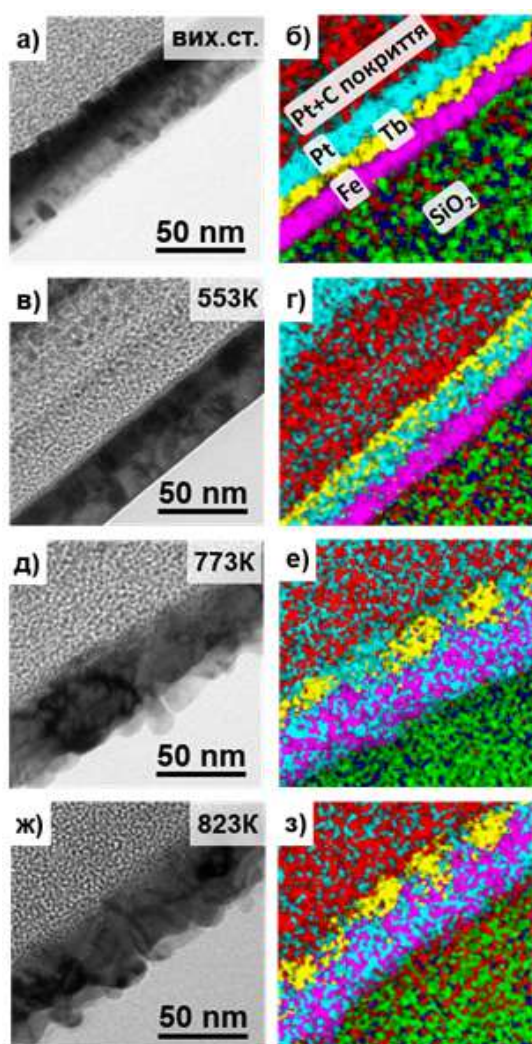


Рисунок 14 – Електронно-мікроскопічні зображення і відповідні мапи розподілу хімічного складу пліткових композицій Pt/Tb/Fe після осадження (а, б) і відпалу за різних температур: 553 К (в, г), 773 К (д, е), 823 К (ж, з)

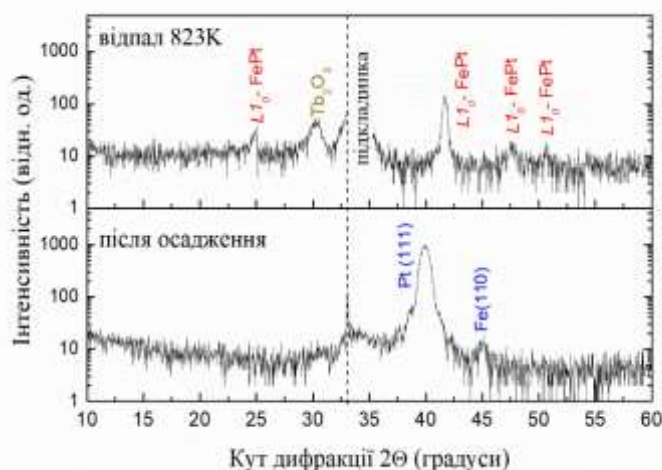


Рисунок 15 – Результати рентгеноструктурного фазового аналізу пліткових композицій Pt/Tb/Fe після осадження і відпалу за температури 823 К

Одержані дані представлені на рис. 16-19. Із збільшенням часу дифузії відносна концентрація марганцю в пересиченому твердому розчині наближується до нуля, а радіус включення силіцидної фази – до свого максимального значення. Якщо використовувати точні розв'язки такої дифузійної задачі для напівпростору, то радіус циліндричного включення росте необмежено, що не відповідає реальним даним. Таким чином врахування адекватних граничних умов дозволяє збільшити точність знаходження дифузійних параметрів. Так розраховане значення радіусу включень фази Mn_4Si_7 – $r \cong 31$ нм – добре узгоджується з експериментом.

Таблиця 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 – r/R , від. од.	0,78
Концентрація Mn 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

Для визначення температурної залежності енергії формування вакансій, енергії активації дифузії, енергії міграції атомів Fe і Pt та інших характеристик дифузійного масопереносу в інтерметаліді $L1_0$ -FePt застосовано метод молекулярної динаміки. 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 за різних температур, представлені в табл. 3 (\parallel – паралельно, а \perp – перпендикулярно осі тетрагонального спотворення кристалічної ґратки с).

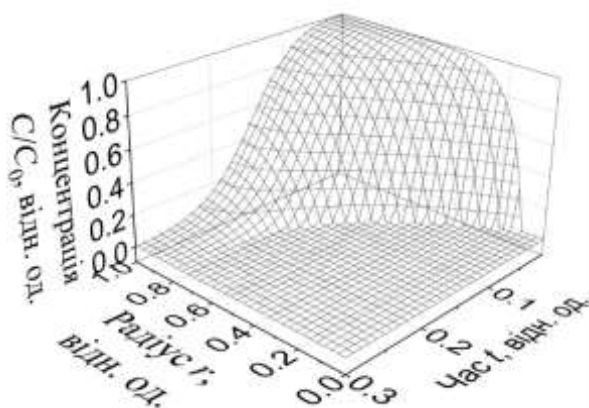


Рисунок 16 – Зміни концентрації дифузанта в залежності від часу відпалу та радіусу включення

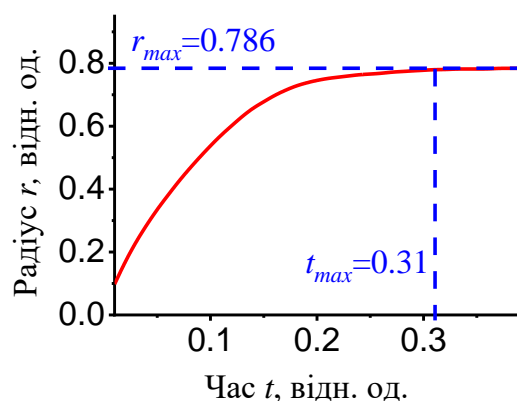


Рисунок 17 – Динаміка росту циліндричного включення

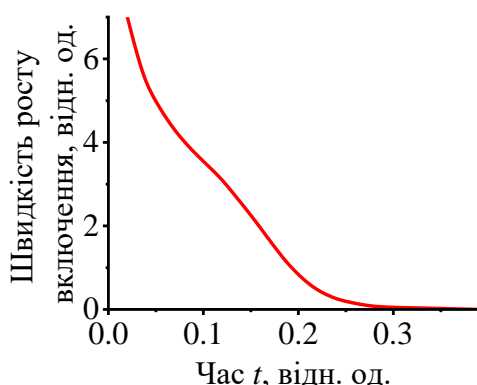


Рисунок 18 – Залежність швидкості росту включень від часу

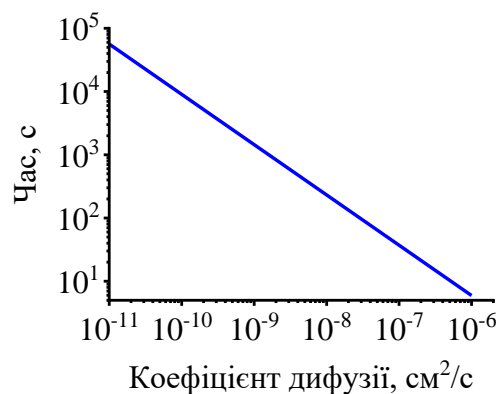


Рисунок 19 – Залежність часу росту включень від коефіцієнту дифузії

Таблиця 3 – Коефіцієнти дифузії за методом молекулярної динаміки

$T, ^\circ\text{C}$	$D_{Fe}^\perp, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{Fe}^\parallel, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{Pt}^\perp, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{Pt}^\parallel, \text{м}^2/\text{с}$
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	$(5,2 \pm 1,2) \times 10^{-18}$	$(1,0 \pm 1,2) \times 10^{-18}$	$(3,3 \pm 1,2) \times 10^{-18}$	$(0,5 \pm 1,2) \times 10^{-18}$

Аналіз відповідних залежностей Арреніуса дозволив розрахувати наступні значення енергій активації $Q_X^{\perp(\parallel)}$ дифузії атомів Fe та Pt в обох розглянутих кристалографічних напрямках: $Q_{Fe}^\perp = 4,09 \pm 0,3$ еВ, $Q_{Fe}^\parallel = 4,06 \pm 0,3$ еВ та $Q_{Pt}^\perp = 4,67 \pm 0,4$ еВ, $Q_{Pt}^\parallel = 4,69 \pm 0,3$ еВ.

Хоча отримані в результаті моделювання методом МД значення коефіцієнтів дифузії атомів Fe і Pt у фазі $L1_0\text{-FePt}$ за обраної температури мають однаковий порядок величини, при цьому значення D_{Fe} завжди перевищує 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 уздовж цього напрямку.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

Із застосуванням методів комп'ютерного моделювання та експериментальних методів дослідження встановлено закономірності структурно-фазових перетворень

на межах розділу наночаруватих 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), (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 температур 300 K і 400 K;

закономірності полягають в наступному:

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

- 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 K має місце часткова реконструкція (до 37 %) першого поверхневого шару – виключно для найменш щільно спакованої грані (11 $\bar{2}$ 0) Ti, з підвищенням температури до 400 K 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 K 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 (Ll_0 -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.

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 Ll_0 -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 наночастинчатих 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.

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. / входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus.

Автором проведено перевірку придатності потенціалу міжатомної взаємодії Fe-C, сформовано 72 моделі та здійснене моделювання методом молекулярної динаміки, автор брав участь в оформленні, інтерпретації та узагальненні одержаних результатів, написанні статті, аналізі літературних джерел.

2. Self-diffusion of Fe and Pt in L10-ordered FePt: molecular dynamics simulation / R. Kozubski, M. Albrecht, I. A. Vladymyrskyi, **S. I. Konorev**. // Computational Materials Science. – 2021. / **закордоне видання** входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus.

Автором проведено перевірку придатності потенціалу міжатомної взаємодії Fe-Pt, здійснене моделювання процесу самодифузії методом молекулярної динаміки.

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 / **закордоне видання** входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus.

Автор проводив термічну обробку зразків та досліджував структурні перетворення на межах розділу компонентів, брав участь в описанні морфології включень у дифузійній зоні.

4. S. I. Sidorenko, S. O. Zamulko, **S. I. Konorev**. /Algorithm of engineering materials design // Electronic Modeling. – 2014. – №4. – С. 25–32.

Автор брав участь у розробці алгоритму інженерного конструювання нових матеріалів, перевіряв дієвість цього алгоритму для вирішення практичних задач металознавства, формував текст статті.

5. Дифузійний ріст включень силіцидної фази Mn_4Si_7 циліндричної форми в тонкоплівковій системі Mn-Si / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, **С. І. Конорев** та ін. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2010. – № 2. – С. 93-99.

Автор проводив електронно-мікроскопічні дослідження, аналізував морфологію включень силіцидної фази, моделював процес формування включень нової фази циліндричної форми, порівнював результати розрахунків з експериментальними даними, брав участь в інтерпретації, узагальненні та оформленні результатів.

6. Математическая модель роста цилиндрических включений новой фазы в жаропрочных сплавах / [С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, **С. И. Конорев** и др.]. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – № 3. / входить до міжнародних наукометричних баз даних Scopus.

Автор брав участь у математичній постановці (вибір диференційного рівняння, опис початкових, граничних умов та умов спряження) та розв'язанні дифузійної задачі, проводив комп'ютерне моделювання процесу утворення і зростання циліндричних включень нової фази, як ансамблю, перевіряв достовірність отриманих результатів, брав участь в інтерпретації, узагальненні та оформленні результатів.

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.

Автором запропоновано модель масопереносу в плоскошаровій системі з врахуванням суттєвої різниці коефіцієнтів дифузії речовини у контактуючих шарах, проведено комп'ютерні розрахунки, брав участь в інтерпретації, узагальненні та оформленні результатів.

8. Теоретичний аналіз процесів складного масопереносу при формуванні включень нових фаз різної геометричної форми. І. Рост плоских включень нової фази / [С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, **С. І. Конорев** та ін.]. // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2002. – № 5 (25). – С. 90–93.

Здобувачем поставлено дифузійну задачу (здійснено вибір диференційного

рівняння, опис початкових, граничних умов та умов спряження) з рухливою межею для опису процесу утворення включень нової фази плоскої форми, створено алгоритм числової реалізації дифузійної задачі, проведено комп'ютерне моделювання.

9. V. V. Gavryluk, I. A. Vladymyrskyi, **S. I. Konorev** / Lattice diffusion coefficients in Fe-Pt system calculated by molecular dynamics simulation // 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. Марепа В. В. Структурні зміни в поверхневих шарах Pt під впливом графену / В. В. Марепа, **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. А. О. Гривнак, **С. І. Конорев** / Багатошарова релаксація поверхні Ti // 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 Tecnologies 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 Tecnologies 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 enviroment of supersaturated solid solution / **S. Konorev**. // II International Students and Post-graduates conference «To High Tecnologies 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.

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)".

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 із застосуванням методу молекулярної динаміки; запропоновані критерії для забезпечення структурної стабільності меж розділу "графен-метал".

Поєднання комп'ютерного моделювання з сучасними експериментальними методами досліджень дозволило визначити закономірності структурно-фазових перетворень на межах розділу нанорозмірних композицій "метал-кремній". Встановлено, що особливістю структурно-фазових перетворень 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 прогнозуються одержаними розв'язками дифузійних задач у новій постановці – зародження та росту частинок нової фази (як ансамблю) циліндричної та плоскої форми, що виростають в області з вичерпним джерелом дифузанта.

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

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.

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.

- there are just structural modifications (expansion up to 3%) without reconstruction of graphene at metal surfaces at temperatures below 400 K;
- relaxation and reconstruction rates of surface layer decrease with increase of its crystallographic packing density, and increase with a rise of the temperature.

Based on these regularities, the following criteria were proposed for a first time in order to provide structural stability of the "graphene-metal" interfaces:

- 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;

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 ($L1_0\text{-FePt}$) 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 $L1_0\text{-FePt}$ 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.

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