

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Плечистий Валерій Станіславович**

УДК538.9

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ НА МЕЖІ РІДИНА-**  
**КРИСТАЛ В НАНОКОМПОЗИТАХ З МЕТАЛЕВОЮ МАТРИЦЕЮ**

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання  
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на  
відповідне джерело. \_\_\_\_\_ В. С. Плечистий

Науковий керівник: Мудрий Степан Іванович,  
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів–2023

## АНОТАЦІЯ

***Плечистий В. С.* Вивчення процесів фазоутворення на межі рідина-кристал в нанокompозитах з металевою матрицею. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія” (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Робота присвячена дослідженню структури, атомного складу, процесів плавлення та дифузії, а також обчисленню деяких поверхневих та міжфазних властивостей одно- та двокомпонентних систем на основі кремнію, золота, міді та алюмінію.

Розвиток сучасних технологій пов’язаний з дослідженням матеріалів на наномасштабному рівні у випадку нуль-, одно- та двовимірних об’єктів. Такі наноматеріали завдяки своїм унікальним властивостям можуть змінювати властивості об’ємних матеріалів у які вони уведені. У цьому випадку йдеться про композитні матеріали у тому числі й з металевою матрицею. Особливої уваги заслуговують дослідження взаємодії та рівноважного або нерівноважного співіснування наноматеріалів з об’ємною матрицею, що є основою сучасного матеріалознавства композитних матеріалів. Взаємодія та співіснування двох фаз (рідкої та кристалічної) відіграє важливу роль також у випадку вирощування монокристалів та отримання тонких плівок методами епітаксії та інших технологічних процесах.

Стабільність границі між фазами у випадку одно- та багатокомпонентних систем залежить головно від атомного складу та термодинамічних параметрів, які характерні для матеріалу. Зрозуміло, що основними параметрами в цьому випадку є температура та тиск. Зважаючи на те, що за звичайних умов синтезу та використання нанокompозитів всі технологічні процеси відбуваються за атмосферного тиску, то досліджуючи такі матеріали основну увагу зосереджують на залежності структури та

властивостей від атомного складу та температури матеріалу. Основною проблемою вивчення наноматеріалів в реальному часі є відсутність прямих експериментальних методик для таких досліджень на атомному рівні. Тому, значної популярності у цьому випадку набули методи комп'ютерного моделювання, які дають змогу вивчити як атомну структуру, так і властивості наноматеріалів будь-якої розмірності.

Дана робота стосується вивчення структури та деяких властивостей міжфазної границі в однокомпонентних та двокомпонентних системах методом молекулярної динаміки (МД). Для моделювання застосовували класичний метод МД з використанням пакету LAMMPS. Взаємодію між атомами задавали за допомогою потенціалів отриманих використовуючи метод зануреного атома або модифікований метод зануреного атома. Результати моделювання аналізували з використанням вже наявних та власних комп'ютерних алгоритмів та програм.

Використовуючи результати моделювання та їхнього аналізу проведено дослідження структури тонких шарів в області міжфазної границі досліджених матеріалів з використанням тривимірних та двовимірних парних кореляційних функцій, а також параметрів отриманих на їхній основі. Аналіз міжфазної границі здійснено з використанням так званих профілю атомної густини та атомної концентрації для двокомпонентних систем. Для однокомпонентних матеріалів обчислено поверхневу енергію, а також запропоновано метод обчислення коефіцієнта температуропровідності та теплопровідності. Для досліджень було вибрано матеріали які найчастіше використовують в сучасних технологіях, зокрема мідь, алюміній, золото та кремній, а також двокомпонентну комбінацію вказаних металів та кремнію.

У випадку однокомпонентних матеріалів показано, що процес їхнього плавлення починається на поверхні за температур нижчих за рівноважну. Залежності міжатомних відстаней від відстані до поверхні свідчить про слабке впорядкування поверхневих атомів порівняно з об'ємом, а також їхню стрибкоподібну зміну при досягненні температури плавлення.

Крім парних кореляційних функцій для аналізу атомної конфігурації поверхневих шарів однокомпонентних матеріалів було використано розподіл координаційних чисел та залежності вільного об'єму від температури та відстані атомного шару до поверхні. Зокрема, показано що загальною рисою залежності вільного об'єму міді від відстані до поверхні є досить великі значення цієї величини в поверхневих шарах та його зменшення в напрямі до центру модельної комірки. На великих відстанях від поверхні значення вільного об'єму є співмірними з відповідною величиною для кристалічної міді. Подібні результати було отримано і для інших матеріалів. Такі великі значення вільного об'єму на поверхні сприяє інтенсифікації поверхневої дифузії, що стає більш важливим у випадку двокомпонентних та багатоконпонентних систем.

Виявлено самоорганізацію атомів золота на поверхні кремнію та формування кластерів золота як у випадку невеликого покриття кремнієвої підкладки, так і у випадку рівномірного заповнення поверхні кремнію атомами золота. Встановлено, що для випадку неповністю заповненої атомами золота поверхні кремнію підвищення температури призводить до збільшення кількості зміщень атомів золота, які співмірні з розміром атома кремнію. Показано, що температурна стабільність кластерів золота зменшується зі зменшенням кількості атомів золота в кластері. Розрахунок енергії активації, яка необхідна для одного стрибка атома золота на поверхні кремнію дав змогу встановити, що вона зростає зі зменшенням кількості атомів в кластері.

Дослідження взаємодії золота, міді та алюмінію з кремнієм показало істотний вплив евтектичних реакцій в цих системах на процес дифузійного перемішування. Встановлено, що нагрівання систем метал-кремній в цих дослідженнях веде до контактного плавлення на межі розділу фаз при наближенні температури до точки плавлення сплаву евтектичної концентрації.

Встановлено, що евтектична реакція при взаємодії декількох атомних моношарів золота з кремнієм відіграє вирішальну роль у процесі змішування золота та кремнію. При температурах як нижче евтектичної точки, так і вище від неї виявлено наявність упорядкованих атомних шарів на межі Au-Si. Показано, що реакція кремній-золото починається вже на початку формування межі розділу, а для початку реакції не потрібна критична товщина шару металу.

Для випадку системи золото-кремній виявлено дві температурні області в яких суттєво відрізняються механізми дифузії. В діапазоні температур 425K-625 K процес дифузії відбувається відповідно до вакансійного механізму. В інтервалі більш високих температур (625K – 925K) дифузія атомів відбувається інтенсивніше, тому можна вважати, що основну роль у процесі дифузії відіграє колективний механізм, який пов'язаний з рухом груп атомів. Зважаючи на те, що такий механізм дифузії характерний для розплавів, можемо вважати що вище температури 625K верхня частина системи золото-кремній є розплавленою.

Моделювання дифузійної взаємодії міді та кремнію показало, що у випадку розміщення двох, трьох і чотирьох атомних шарів міді на поверхні кремнію вже через 0,5-1 нс формується рівноважний стабільний розчин після чого не спостерігається зміни товщини дифузійного шару. У випадку семи та десяти атомних шарів міді на кремнії відбувається формування квазірівноважного розчину. Показано, що початковий відпал системи мідь-кремній веде до формування атомних областей з вмістом компонент близьким до сполуки  $Cu_3Si$ , яка є одною з компонент евтектики з найнижчою температурою плавлення. Подальше нагрівання призводить до плавлення міжфазної області яке починається в інтервалі температур 750-850 °C, що узгоджується з положенням лінії солідусу на фазовій діаграмі. Частка рідкої фази коливається від 15 до 75 відсотків залежно від температури та кількості шарів міді. Аналіз профілю густини дозволив встановити температуру

плавлення межі розділу мідь-кремній та визначити ширину розплавленої області.

Аналогічними методами та з використанням подібних залежностей було досліджено систему на основі кремнію з алюмінієм. Показано, що взаємодія кількох (2; 4; 7 та 10) моношарів алюмінію з кремнієм узгоджується з рівноважною діаграмою стану цієї системи. За температури вище 600К відбувається плавлення дифузійної зони, а перехідний шар між рідкою та кристалічною фазами є твердим розчином алюмінію в кремнії. У цьому випадку детально вивчено ефект контактного плавлення на межі розділення алюміній-кремній. Показано, що за температури, близької до евтектичної, на початковому етапі контактного плавлення утворюється атомний розчин кремнію в алюмінії, тоді як на межі розділу замість двовимірних блоків атомів кремнію виявлено двовимірні нанокластери алюмінію. У зв'язку з цим можна говорити про острівний характер контактного плавлення на початковому етапі.

В роботі здійснено розрахунок коефіцієнта теплопровідності міжфазної області та поверхневої енергії для однокомпонентних систем. Обчислення коефіцієнта теплопровідності виконано на основі зіставлення розв'язку рівняння теплопровідності з отриманим за допомогою методу моделювання розподілом температури вздовж неоднорідно нагрітого стрижня. Показано, що запропонованим в роботі методом можна досить точно оцінити коефіцієнт теплопровідності межі розділу фаз для золота та кремнію за температур вище 700К, а для алюмінію та міді за температур нижче 700К. Для обчислення поверхневої енергії на межі розділу фаз було використано метод капілярних флуктуацій. Отримані значення міжфазової енергії задовільно узгоджуються з експериментальними даними та засвідчують зростання в ряді  $Al \rightarrow Au \rightarrow Cu \rightarrow Si$ .

**Ключові слова:** композитні матеріали, напівобмежені метали, шар металу, розплав, моделювання, наносистеми, атомна структура, дифузія, хімічна неоднорідність, профіль густини, фазова стабільність, фазовий склад.

## ABSTRACT

***Plechystyy V. S. Study of phase formation processes at the liquid-crystal interface in metal matrix nanocomposites.*** –Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, specialty 104 “ Physics and astronomy” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The work is devoted to the study of the structure, atomic composition, melting and diffusion processes, as well as the calculation of some surface and interphase properties of one- and two-component systems based on silicon, gold, copper and aluminum.

Development of modern technologies is related to the study of materials at the nanoscale level in the case of zero-, one- and two-dimensional objects. Due to their unique properties, such nanomaterials can change the properties of bulk materials into which they are introduced. In this case, we are talking about composite materials, including those with a metal matrix. Research on the interaction and equilibrium or non-equilibrium coexistence of nanomaterials with a bulk matrix deserves special attention, which is the basis of modern materials science of composite materials. The interaction and coexistence of two phases (liquid and crystalline) plays an important role also in the case of growing single crystals and obtaining thin films by epitaxy methods and other technological processes.

The stability of the boundary between phases in the case of single- and multi-component systems depends mainly on the atomic composition and thermodynamic parameters that are characteristic of the material. It is clear that the main parameters in this case are temperature and pressure. Taking into account the fact that under normal conditions of synthesis and use of nanocomposites, all technological processes take place at atmospheric pressure, when studying such materials, the main attention is focused on the dependence of structure and properties on the atomic composition and temperature of the material. The main problem of studying nanomaterials in real time is the lack of direct experimental

methods for such studies at the atomic level. Therefore, in this case, computer modeling methods have gained considerable popularity, which make it possible to study both the atomic structure and the properties of nanomaterials of any size.

This work concerns the study of the structure and some properties of the interphase boundary in one-component and two-component systems by the molecular dynamics (MD) method. The classic MD method using the LAMMPS package was used for simulation. The interaction between atoms was specified using potentials obtained using the embedded atom method or the modified embedded atom method. The simulation results were analyzed using existing and our own computer algorithms and programs.

Using the results of modeling and their analysis, a study of the structure of thin layers in the area of the interphase boundary of the studied materials was carried out using three-dimensional and two-dimensional pair correlation functions, as well as parameters obtained on their basis. The analysis of the interphase boundary was carried out using the so-called atomic density and atomic concentration profiles for two-component systems. For single-component materials, the surface energy is calculated, and a method for calculating the coefficient of thermal conductivity is also proposed. Materials most often used in modern technologies were selected for research, including copper, aluminum, gold, and silicon, as well as a two-component combination of these metals with silicon.

In the case of single-component materials, it is shown that the process of their melting begins on the surface at temperatures lower than equilibrium. The dependence of interatomic distances on the distance to the surface indicates a weak arrangement of surface atoms compared to the volume, as well as their abrupt change when the melting temperature is reached.

In addition to pair correlation functions, the distribution of coordination numbers and the dependence of the free volume on temperature and the distance of the atomic layer to the surface were used to analyze the atomic configuration of the surface layers of single-component materials. In particular, it is shown that the general feature of the dependence of the free volume of copper on the distance to



the surface is rather large values of this value in the surface layers and its decrease in the direction towards the center of the model cell. At large distances from the surface, the values of the free volume are commensurate with the corresponding value for crystalline copper. Similar results were obtained for other materials. Such large values of the free volume on the surface contribute to the intensification of surface diffusion, which becomes more important in the case of two-component and multi-component systems.

The self-organization of gold atoms on the silicon surface and the formation of gold clusters were revealed both in the case of a small coating of the silicon substrate and in the case of uniform filling of the silicon surface with gold atoms. It was established that for the case of a silicon surface incompletely filled with gold atoms, an increase in temperature leads to an increase in the number of displacements of gold atoms, which are proportional to the size of the silicon atom. It is shown that the temperature stability of gold clusters decreases as the number of gold atoms in the cluster decreases. Calculation of the activation energy required for one jump of a gold atom on the silicon surface made it possible to establish that it increases as the number of atoms in the cluster decreases.

The study of the interaction of gold, copper and aluminum with silicon showed a significant influence of eutectic reactions in these systems on the process of diffusion mixing. It was established that the heating of metal-silicon systems in these studies leads to contact melting at the phase interface when the temperature approaches the melting point of the eutectic concentration alloy.

It was established that the eutectic reaction during the interaction of several atomic monolayers of gold with silicon plays a decisive role in the process of mixing gold and silicon. At temperatures both below the eutectic point and above it, the presence of ordered atomic layers at the Au-Si interface was revealed. It is shown that the silicon-gold reaction begins already at the beginning of the formation of the interface, and the critical thickness of the metal layer is not required for the reaction to begin.

For the case of the gold-silicon system, two temperature regions were identified in which the diffusion mechanisms are significantly different. In the temperature range of 425K-625 K, the diffusion process occurs according to the vacancy mechanism. In the range of higher temperatures (625K - 925K), diffusion of atoms occurs more intensively, so it can be assumed that the main role in the diffusion process is played by a collective mechanism associated with the movement of groups of atoms. Taking into account the fact that such a diffusion mechanism is characteristic of melts, we can assume that above the temperature of 625K the upper part of the gold-silicon system is molten.

Modeling of the diffusion interaction of copper and silicon showed that in the case of placing two, three, and four atomic layers of copper on the silicon surface, an equilibrium stable solution is formed after 0.5-1 ns, after which no change in the thickness of the diffusion layer is observed. In the case of seven and ten atomic layers of copper on silicon, a quasi-equilibrium solution is formed. It is shown that the initial annealing of the copper-silicon system leads to the formation of atomic regions with a content of components close to the  $\text{Cu}_3\text{Si}$  compound, which is one of the eutectic components with the lowest melting temperature. Further heating leads to melting of the interphase region, which begins in the temperature range of 750-850 °C, which is consistent with the position of the solidus line on the phase diagram. The proportion of the liquid phase varies from 15 to 75 percent, depending on the temperature and the number of copper layers. Analysis of the density profile made it possible to establish the melting temperature of the copper-silicon interface and determine the width of the molten region.

A system based on silicon with aluminum was studied by similar methods and using similar dependencies. It is shown that the interaction of several (2; 4; 7 and 10) monolayers of aluminum with silicon is consistent with the equilibrium phase diagram of this system. At temperatures above 600K, the diffusion zone melts, and the transition layer between the liquid and crystalline phases is a solid solution of aluminum in silicon. In this case, the effect of contact melting at the

aluminum-silicon interface was studied in detail. It is shown that at a temperature close to the eutectic, at the initial stage of contact melting, an atomic solution of silicon in aluminum is formed, while two-dimensional nanoclusters of aluminum are found at the interface instead of two-dimensional blocks of silicon atoms. In this regard, we can talk about the island nature of contact melting at the initial stage.

In the work, the coefficient of thermal conductivity of the interphase region and the surface energy for single-component systems are calculated. The thermal conductivity coefficient was calculated based on the comparison of the solution of the thermal conductivity equation with the temperature distribution along the nonuniformly heated rod obtained by modeling the method. It is shown that the thermal conductivity coefficient of the phase interface can be fairly accurately estimated by the method proposed in the work for gold and silicon at temperatures above 700K, and for aluminum and copper at temperatures below 700K. The method of capillary fluctuations was used to calculate the surface energy at the phase interface. The calculated values of the interfacial energy agree satisfactorily with the experimental data and show growth in the series Al→Au→Cu→Si.

**Keywords:** composite materials, semi-infinite metals, metal layer, melt, modeling, nanosystems, atomic structure, diffusion, chemical heterogeneity, density profile, phase stability, phase composition.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації*

*Статті у закордонних виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science*

1. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Short-range order structure and free volume distribution in liquid bismuth: X-ray diffraction and computer simulations studies // *Philosophical Magazine*. -2020. -V. 100(17). -P. 2165-2182. (Q2 )

DOI: <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1756500>

2. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Surface diffusion and cluster formation of gold on the silicon (111) // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. -2020. -V. 101(2). -P. 49 - 59. (Q3)

DOI: 10.5604/01.3001.0014.4920

3. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Structure of the interlayer between Au thin film and Si-substrate: Molecular Dynamics simulations // *Materials Research Express* -2020. -V. 7(2). -P. 026553. (Q2)

DOI: 10.1088/2053-1591/ab5e76

4. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, S. Winczewski, K. Rybacki, B. Tsizh, S. Mudry, J. Rybicki. Effect of heat treatment on the diffusion intermixing and structure of the Cu thin film on Si (111) substrate: a molecular dynamics simulation study// *Molecular Simulation*. -2021. -V. 47(17). -P. 1381-1390. (Q3)

DOI: <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1974433>

5. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, B. Tsizh, S. Mudry, Rybicki J. Atomic Composition and Structure Evolution of the Solid-Liquid Boundary in Al-Si System During Interfacial Diffusion and Contact Melting // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. -2022. -V. 43. -P. 256-265. (Q2)

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00955-8>

*Статті у вітчизняних наукових фахових виданнях*

6. I. Shtablavyi, **V. Plechystyy**, B. Tsizh, S. Mudry, Structure and free volume distribution in Bi-Zn liquid alloys // Journal of Physical Studies. -2020. -V. 24(4). -P. 4601 – 4609. (Scopus, Q4)

DOI: 10.30970/JPS.24.4601

7. I. Shtablavyi, O. Kovalskyi, **V. Plechystyy**, Yu. Pashko, S. Mudry. Modification of the atomic structure of liquid Al<sub>0.973</sub>Ni<sub>0.027</sub> eutectic alloy by carbon nanotubes // Фізика і хімія твердого тіла. -2020. -V. 21(2). -P. 204-210. (Scopus, Q4)

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.204-210>

8. **В. Плечистий**, С. Мудрий, М. Дуфанець, І. Штаблавий. Метод капілярних флуктуацій та поверхнева енергія на межі рідина кристал // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. -2022. -В. 34-35. -С. 46-50.

DOI: <https://doi.org/10.15407/fmmit2022.34-35.046>

*Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

9. Плечистий В. Штаблавий І. Дослідження структури рідкого вісмуту методом молекулярної динаміки // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2017 Львів, 16-18 травня С. А-17

10. Shtablayvi I. Mudry S., Rybicki J., Plechysty V., Winczewski S. Molecular Dynamic Simulations of Solid-Liquid Interface in Bi-Ni System // Joint conferences on advanced materials and technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17 25–29 September 2017 Lviv & Yaremche, Ukraine P 144
11. Shtablayvi I. Plechysty V., Mudry S. et all. Temperature-induced changes of the structure and free volume of liquid bismuth // International Conference PLMMP-2018 Kyiv May 18-22 2018 P. 64.
12. V. Plechysty, I. Shtablayvi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Phase formation and structure of the Cu thin film interlayer on Si(111) substrate: a molecular dynamics simulation study // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" 27-30 August 2019 Lviv, Ukraine, P. 164.
13. V. Plechysty, I. Shtablayvi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Molecular dynamics simulations of interlayer structure between Au thin film and Si-substrate // The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'19, 31 August–7 September 2019 Athens and Agri Teodori, Greece P. 64.
14. V. Plechysty, I. Shtablayvi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Molecular dynamic simulations of silicides formation at the interlayer boundary of Cu-Si system // XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, September 22-26, 2019, P. 9.
15. І. Штаблавий, Б. Соколюк, В. Плечистий, С. Мудрий Структура рідкометалевих композитів на основі евтектики  $Al_{0,973}Ni_{0,027}$  з вуглецевими нанотрубками // Матеріали VI міжнародної наукової конференції “Фізика неупорядкованих систем”. – Львів, Україна. – 16 жовтня 2018р. – с. 2998-8.
16. Shtablayvi I. Plechysty V., Mudry S. Molecular dynamic simulations of the interlayer structure at the boundary of metal-silicon system // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – June 17-19, 2020 Lviv, Ukraine – P.

17. Shtablavyi I. Plechystyy V., Tsizh B., Mudry S. Free volume distribution in Bi-Zn liquid alloys // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – June 17-19, 2020 Lviv, Ukraine – P. 81.
18. Plechystyy V., Shtablavyi I., Winczewski S., Rybacki K., Mudry S., Rybicki J. Evolution of the atomic composition and structure of the interfacial boundary in the aluminum-silicon system // XVII INTERNATIONAL FREIK CONFERENCE ON PHYSICS AND TECHNOLOGY OF THIN FILMS AND NANOSYSTEMS Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021 P. 111

## Зміст

<b>Вступ.....</b>	<b>18</b>
<b>Розділ 1. Структура та властивості поверхневих та міжфазних атомних шарів і методи їхнього дослідження.....</b>	<b>25</b>
1.1. Структура та фізичні властивості нанорозмірних міжфазних шарів металів та напівпровідників.....	25
1.2.Опис моделей міжфазної границі в рамках континуального підходу.....	27
1.2.1. Основні концепції опису структури міжфазної границі рідина-кристал.....	27
1.2.2. Структура міжфазної області та дифузія атомів.....	34
1.3. Комп'ютерні методи моделювання атомно-молекулярних систем.....	38
1.3.1. Фізичні основи методу молекулярної динаміки.....	38
1.3.2. Опис міжатомних взаємодій для моделювання структури та властивостей матеріалів.....	40
1.3.3. Аналіз відмінностей міжатомних потенціалів використаних в роботі.....	43
1.3.4. Методи опису структури та фазового складу поверхневих шарів конденсованих систем.....	46
Висновки до розділу 1.....	49
<b>Розділ 2. Методи комп'ютерного моделювання структури та властивостей матеріалів.....</b>	<b>50</b>
2.1. Використання пакету LAMMPS для моделювання матеріалів методом молекулярної динаміки.....	50
2.2. Початкові конфігурації та типові параметри моделювання.....	51
2.3. Результати моделювання та їх обробка.....	54
2.4. Інструменти візуалізації ovito, gnuplot.....	55
2.5. Алгоритм читання дамп-файлу.....	56
2.6. Алгоритм для розрахунку двовимірних парних кореляційних функцій.....	57
2.7. Алгоритм обчислення профілю густини.....	61
2.8. Алгоритм обчислення часу стрибка атома.....	61
2.9. Загальні та типові параметри реалізації процесу моделювання.....	61
Висновки до розділу 2.....	62
<b>Розділ 3. Структура та властивості поверхневих шарів розплавів.....</b>	<b>63</b>
3.1. Структура поверхні рідкого кремнію .....	63



3.2. Структура вільної поверхні та міжфазної границі золота за температур близьких до точки плавлення.....	73
3.3. Дослідження структури поверхневих шарів міді за температур в околі точки плавлення.....	78
3.4. Вивчення структури поверхні та міжфазної границі алюмінію біля температури плавлення.....	84
Висновки до розділу 3.....	89
<b>Розділ 4. Структура та міжфазна взаємодія в системах метал-кремній.....</b>	<b>90</b>
4.1. Вивчення процесу самоорганізації атомів золота на поверхні кремнію.....	90
4.2. Структура дифузійного шару на межі золота та кремнію.....	107
4.3. Еволюція атомного складу та структури міжфазної межі в системі алюміній-кремній у процесі контактного плавлення .....	123
4.4. Формування міжфазної границі в системі мідь-кремній в процесі нагрівання .....	137
Висновки до розділу 4.....	151
<b>Розділ 5. Дослідження теплофізичних властивостей на межі двох фаз методом молекулярної динаміки.....</b>	<b>152</b>
5.1. Обчислення коефіцієнта теплопровідності на межі двох фаз.....	152
5.2. Розрахунок міжфазної енергії для досліджуваних матеріалів на нанорівні.....	172
Висновки до розділу 5.....	180
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....</b>	<b>181</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>183</b>
<b>ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ.....</b>	<b>195</b>
<b>ДОДАТОК Б.....</b>	<b>199</b>

## Вступ

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Технологічні досягнення останніх десятиліть і зокрема розвиток нанотехнологій відкрили цікаві фундаментальні напрямки досліджень, спрямовані на нові методи виробництва функціональних матеріалів з комплексом необхідних властивостей, які можна контрольованим способом створювати, протягом певного часу підтримувати або змінювати. Композитні матеріали із заданими властивостями, як окремий клас таких матеріалів користуються великим попитом у якості конструкційних матеріалів для елементів приладів та машин, а також для виробництва пристроїв функціональної електроніки.

Найбільш перспективними матеріалами з точки зору керування їх властивостями є композитні системи з металевою матрицею. Останнім часом досить широко досліджуються композити з силіцидами, карбідами та нітридами. В результаті цих досліджень розроблено багато методів отримання та гомогенізації таких композитів та вивчено їхні властивості. Водночас існує багато проблем, які не дають змоги встановити фізико-хімічні основи синтезу композитів з металевою матрицею та закономірностей формування їхніх властивостей. Зокрема, до цих проблем належать питання взаємодії матриці з наповнювачем як під час синтезу, так і практичного використання композитів. У зв'язку з цим, подальше вивчення нового класу матеріалів – композитів з металевою матрицею та неметалевими нанонаповнювачами є актуальним оскільки сприятиме поглибленню знань про фізику наносистем і створить можливості для вирішення складного фундаментального та прикладного завдання – формування властивостей нанокомпозитів на атомному рівні під час їхнього синтезу.

На жаль на сьогодні, мало досліджено кінетику процесів, що відбуваються на межі рідкої та кристалічної фаз під час синтезу таких композитів. Процеси фазоутворення у цьому випадку є досить швидкими, а значить і далекими від рівноважних, що зумовлює їх складність для вивчення. Експериментальні методи дають змогу встановити лише кінцевий

результат процесу взаємодії рідкої та кристалічної фаз і не дають інформації про особливості цієї взаємодії в різні моменти часу. Також не існує узагальнених теоретичних методів, які були б ефективними для розв'язання цієї проблеми. З цієї причини, механізм та кінетику формування фаз в композитах на межі рідка матриця-кристалічна частинка, потрібно додатково досліджувати методами комп'ютерного моделювання, що дало б змогу отримати інформацію про закономірності протікання реакцій та дифузійні процеси на міжфазній границі.

Комп'ютерні методи дослідження мають значну перевагу порівняно з експериментальними з тієї причини, що у випадку комп'ютерних моделей можна створити ідеалізовані умови та відокремити вплив зовнішніх чинників від фізичних процесів та явищ, які необхідно дослідити. Найбільш універсальним методом моделювання структури та властивостей матеріалів є метод молекулярної динаміки, який на сьогоднішній час зазнав чи не найбільшого розвитку. Це пов'язано насамперед як зі значним підвищенням швидкодії та обчислювальних потужностей сучасної комп'ютерної техніки, так і з розробкою нових теоретичних підходів до розрахунку потенціалів міжатомної взаємодії та нових алгоритмів моделювання.

Як показано в багатьох дослідженнях в яких було використано метод молекулярної динаміки, цей метод є достатньо точним і дає можливість отримати інформацію про структуру та властивості як об'ємних матеріалів, так і наносистем. Особливо цінним є метод молекулярної динаміки у випадку дослідження нанорозмірних матеріалів на атомному рівні та нанокомпозитів зокрема.

Зважаючи на це, в даній роботі проведено дослідження структури та деяких властивостей межі розділу напівпровідникових та металевих матеріалів, а також процесів дифузійного змішування та фазоутворення в околі межі розділу.

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

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямками досліджень

кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем:

1. «Нові сплави з аморфними та нанокристалічними фазами для припоїв з широким температурним інтервалом використання» (2019 – 2021 р.р. № державної реєстрації 0119U002204),
2. «Синтез, структура та властивості нанокompозитних матеріалів на основі легких високоентропійних сплавів» (2021-2022 р.р. № державної реєстрації 0121U109730),
3. «Оптимізація фізичних властивостей нанокompозитів на основі металевих евтектик для безсвинцевих припоїв» (2022-2023 рр., № держреєстрації 0122U001521)

#### **Мета і завдання дослідження.**

Вивчити структуру тонких шарів металевих та напівпровідникових матеріалів, а також кінетику формування міжфазової границі між ними методами комп'ютерного моделювання. На основі комп'ютерних моделей дослідити кінетику дифузійної взаємодії в системах метал-напівпровідник. Для деяких з досліджених систем обчислити поверхневі фізичні властивості та властивості на міжфазній границі.

Для досягнення поставленої мети, розв'язано такі задачі:

1. Досліджено структуру поверхні рідких металів (алюміній, мідь, золото) та кремнію використовуючи формалізм поверхневих парних кореляційних функцій та здійснено її порівняння зі структурою об'ємних матеріалів;
2. Вивчено процес дифузійної взаємодії на межі розділу метал-напівпровідник та встановлено термодинамічні особливості формування рівноважної атомної міжфазної границі;
3. На основі аналізу профілів концентрації та густини на границі фаз вивчено кінетику міжфазної взаємодії в системах Au-Si, Cu-Si та Al-Si;
4. Досліджено кінетику формування кластерів золота на поверхні кремнію залежно від температури та кількості атомів золота;

5. Вивчено поверхневу енергію, енергію міжфазової взаємодії та коефіцієнт теплопровідності на межі фаз за різних температур.

Ці задачі визначили основні дослідження, які використали для досягнення поставленої мети.

**Об'єкт дослідження** – формування структури та властивостей поверхневих шарів та міжфазної границі у системах метал-напівпровідник.

**Предмет дослідження** – структурні параметри, профілі концентрації та густини, розподіли парціальних координаційних чисел, поверхнева енергія, коефіцієнт теплопровідності поверхневих шарів металевих та напівпровідникових матеріалів за різних температур.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Розширено уявлення про термодинамічні умови формування структури, а також фізичних властивостей поверхневих та міжфазних областей товщиною до декількох десятків атомних шарів однокомпонентних та двокомпонентних систем в рідкому і кристалічному станах.

Вперше :

1. систематично досліджено структуру поверхневих та міжфазних границь метал-напівпровідник та оцінено її відхилення від структури об'ємних матеріалів;
2. вивчено процес самоорганізації кластерів золота на поверхні кремнію залежно від кількості атомів золота та температури;
3. досліджено атомний розподіл та профіль густини на межі золото (мідь, алюміній)-кремній та встановлено взаємозалежність між розмірами дифузійних та рідких зон поблизу границі розділу;
4. показано, що процес дифузійної взаємодії на межі розділу метал-кремній може бути описаний в рамках теорії контактного плавлення бінарних систем;

5. вивчено поверхневі властивості золота, міді, алюмінію та кремнію, а також міжфазні властивості на межі метал-напівпровідник за різних температур.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в роботі наукові результати і встановлені фізичні закономірності становлять практичний інтерес при створенні наноконструкцій та конструкцій на їхній основі, а також інтелектуальних матеріалів з властивостями, які можна контролювати змінювати. Важливий аспект використання результатів роботи з практичної точки зору полягає в тому, що отримані моделі дозволяють обрати оптимальні режими отримання матеріалів у лабораторних умовах.

**Особистий внесок здобувача.** Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором С. І. Мудрим. Результати роботи були отримані автором особисто, а їхній аналіз здійснювався за участі наукового керівника та співавторів публікацій. Автор роботи самостійно працював над написанням програм для кількісного аналізу результатів моделювання.

В праці [1] автор здійснив моделювання структури вісмуту і на його прикладі було розроблено методики обробки результатів моделювання для подальших досліджень. У праці [2] провів моделювання поведінки та самоорганізації атомів золота на поверхні кремнію, а також провів статистичний аналіз отриманих результатів. В роботах [3, 4, 5] автором дисертаційної роботи здійснено моделювання міжфазової границі у двокомпонентних матеріалах, а також проведено обчислення та аналіз профілів густини та концентрації, функцій радіального розподілу і параметрів отриманих за їхньою допомогою. В роботі [6] автором разом зі співавторами було розроблено та апробовано методики обчислення вільного об'єму в розплавах. В роботі [7] автор брав участь в синтезі зразків, отриманні експериментальних результатів, обчисленні функцій радіального

розподілу атомів та їхньому аналізі. У праці [8] автор дисертаційної роботи здійснив моделювання міжфазової границі та розрахунок поверхневої енергії.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертації було апробовано на звітних конференціях фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, наукових семінарах кафедри фізики металів та на міжнародних семінарах і конференціях:

За результатами роботи опубліковано загалом 8 статей, з яких 7 у журналах, що індексуються в наукометричних базах даних “Scopus” та/або “Web of Science.

**Структура та об’єм роботи.** Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. Робота містить 121 рисунок, 3 таблиці, 2 додатки.

У першому розділі наведено літературні дані щодо дослідження структури границі між рідкою та кристалічною фазами. Описано також методи вивчення міжфазної границі. В цьому розділі наведено основи методу молекулярної динаміки та подано інформацію про потенціали міжатомної взаємодії, які використано для моделювання.

У другому розділі описано методику моделювання одно- та двофазних систем методом молекулярної динаміки та подано основні параметри, які використано для моделювання з допомогою пакету LAMMPS. Крім того, подано алгоритми, які було використано для обробки результатів моделювання.

Третій розділ присвячений дослідженню поверхневих шарів та границі між рідкою та кристалічною фазами для деяких щільно упакованих металів (Au, Cu, Al) та кремнію методом молекулярної динаміки. Моделювання здійснювали за температур поблизу точки плавлення. Аналіз отриманих результатів здійснювали за допомогою двовимірних та тривимірних парних кореляційних функцій, а також параметрів, отриманих на їхній основі.

В четвертому розділі вивчено процеси плавлення, дифузії та фазоутворення у двокомпонентних системах Au-Si, Al-Si та Cu-Si.

Моделювання виконано для різного співвідношення між компонентами та за різних температур. Використовуючи профілі густини та концентрації прослідковано кінетику формування міжфазної границі за різних умов.

П'ятий розділ роботи стосується обчислення деяких властивостей границі між рідкою та кристалічною фазами. Зокрема здійснено розрахунок коефіцієнта теплопровідності міжфазної границі, а також поверхневої енергії. Для розрахунку поверхневої енергії границі розділу було використано метод капілярних флуктуацій.



## **Розділ 1. Структура та властивості поверхневих та міжфазних атомних шарів і методи їхнього дослідження.**

### **1.1. Структура та фізичні властивості нанорозмірних міжфазних шарів металів та напівпровідників.**

Залежність властивостей матеріалу на наномасштабному рівні від його розмірів сприяло появі нової галузі досліджень – нанонауки, яка зараз швидко розвивається. Водночас вимоги сучасних технологій та технічний прогрес ставить перед матеріалознавством проблеми пов'язані зі створенням матеріалів з незвичайними комбінаціями механічних, оптичних, термодинамічних та електронних властивостей. Поєднання нанотехнологій і матеріалознавства дає нам потужні інструменти для отримання нових, матеріалів для авіонавтики, космонавтики та електроніки.

Відомо, що завдання нанотехнологій полягає в створенні низькорозмірних систем з розміром структурних елементів від частин до майже десятків нанометрів. Це стосується як окремих наночастинок із зазначеним діаметром, так і двовимірних (наприклад, тонких плівок). У зв'язку з тим, що поверхневі шари реального кристалічного матеріалу мають складну структуру, їх можна розглядати як багатошарові системи, які по суті є наноструктурами. [1]

З середини минулого століття ведуться інтенсивні дослідження формування міжфазних шарів різнорідних матеріалів. В роботі [2] вперше було представлено перспективну технологію формування міжфазної межі двох матеріалів за наявності рідкої фази. Ця технологія є однією з базових при утворенні інтерметалевих сполук у композитах для бінарних міжфазних систем відповідно до дифузійно-реакційного механізму. В цьому випадку, один з компонентів сполуки має високу температуру плавлення, інший – низьку. Останній нагрівають до розплавленого стану і приводять у контакт з твердим компонентом. Це веде до створення міжфазних шарів на межі поділу, що своєю чергою створює нові властивості таких матеріалів.

Під терміном «поверхня» або «межа між шарами» зазвичай розуміють шар речовини скінченної товщини, що розділяє об'ємні фази. Її товщина зазвичай становить кілька атомних шарів. Якщо кількість речовини на поверхні та в об'ємі стають порівнянними, роль поверхні як більш активного компонента значно зростає. Властивості тонких атомних шарів речовини можуть сильно відрізнятись від властивостей об'ємного матеріалу, особливо якщо товщина шару дуже мала. Ці відмінності зумовлені специфічною структурою тонких шарів, яка, очевидно, зумовлена процесами, що відбуваються при їхньому утворенні [3], [4]. Зокрема, температура фазового переходу значною мірою визначається поверхневою енергією. Багато інших фізичних властивостей матеріалів також залежать від особливостей їхньої поверхні. Ці факти спонукають дослідження тонких шарів матеріалів на поверхні або на межі їхнього контакту та дифузійного перемішування.

Літературні дані свідчать про те, що існує багато відмінностей між тонкими шарами та об'ємними матеріалами, які потребують з'ясування. Відомо, що існують значні відмінності в механічних властивостях на межі між шарами кристалічного матеріалу в результаті наявності дифузної області. [5], [6], [7], [8] Багато робіт свідчать про існування можливості контролювати фізичні властивості матеріалів шляхом зміни товщини плівок. [9]

Попри значні досягнення в експериментальних дослідженнях тонких плівок та міжфазних шарів, на даний час існує багато проблем, які не можна вирішити лише цими методами. Зокрема, це пов'язано з тим, що процеси фазоутворення поверхневих шарів протікають досить швидко і, відповідно, є складними для дослідження. Експериментальні методи дозволяють визначити лише результат взаємодії рідкої та кристалічної фаз і не дають інформації про особливості цієї взаємодії в різний момент часу. Крім того, не існує узагальнених теоретичних методів, які були б ефективними для розв'язання проблеми. У зв'язку з цим механізм і кінетику фазоутворення тонких плівок на межі розділу з кристалом слід додатково досліджувати методами

комп'ютерного моделювання, що дозволить отримати інформацію про закономірності реакцій і дифузійних процесів в області розділу.

Існує порівняно невелика кількість робіт, в яких детально вивчена кінетика фазоутворення на міжшаровій границі. Тому, основною метою цієї роботи є вивчення структурних змін в процесі взаємодії твердої та рідкої фаз в однокомпонентних та бінарних системах і нанокompозитах та їхньої залежності від зовнішніх умов.

В даному дослідженні зроблено спробу вдосконалити існуючі алгоритми структурного аналізу та запропонувати нові. Отримані результати комп'ютерного моделювання порівнювали з експериментальними даними та запропоновано механізм утворення металевих наноструктур на напівпровідникових підкладках.

Результати комп'ютерного моделювання в рамках даної роботи дозволять розробити рекомендації для подальших експериментальних досліджень у галузі синтезу наноструктур на поверхнях напівпровідників. Зокрема, запропоновано оптимальні режими товщини та термічної обробки для отримання організованих систем із заданим розподілом розмірів і форми тонких шарів матеріалу. Розроблені алгоритми та методи аналізу атомної структури міжфазної межі можуть бути використані в інших дослідженнях на подібну тематику.

## **1.2. Опис моделей міжфазної границі в рамках континуального підходу.**

### **1.2.1. Основні концепції опису структури міжфазної границі рідина-кристал.**

Інформацію про структуру рідини та про те, як на неї може впливати межа розділу з твердим тілом, дуже важко отримати експериментальними методами. Історично склалося так, що більшість досліджень поверхні розділу рідина-тверде тіло (Рисунок. 1.1) ґрунтувалися або на чисельних, або на феноменологічно теоретичних міркуваннях. Основною складністю, при

вивченні поверхні розділу між твердим тілом і його розплавом, у ранніх моделях була відсутність детальних знань про структуру розплаву.

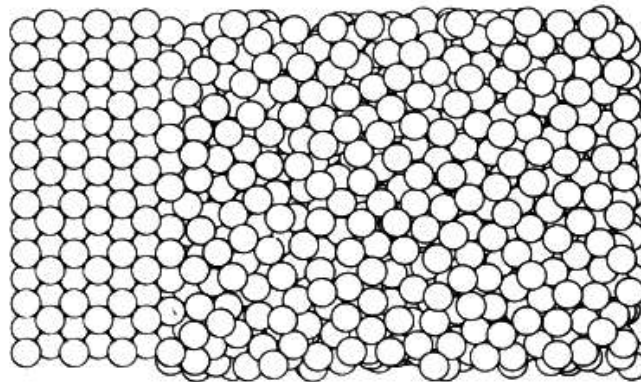


Рисунок. 1.1. Поперечний переріз моделі границі розділу кристал-розплав. Кристал має ГЦК структуру, а межа розділу паралельна напрямку (001). [10]

З теоретичної точки зору можливі два підходи – феноменологічний (аналітичний) і чисельний (атомістичний). В обох підходах простий опис кожної з двох об'ємних фаз є недостатнім, і теорія повинна включати можливість існування перехідної фази, тобто фази, яка не є ні твердою, ні рідкою, а знаходиться десь посередині між ними. Найбільш ранні теоретичні моделі, розроблені для вивчення границі між твердим тілом та його розплавом [11], [12] просто ігнорували третій компонент, припускаючи, що рідина залишається незмінною до поверхні розділу. Це призводило до того, що властивості та структура границі була подібною до структури та властивостей границі зерен з великим кутом нахилу – що суперечить експериментальним фактам.

Одну з перших спроб врахувати структуру рідини на межі поділу фаз зробив Тернбулл [13], [14], [15]. У цій моделі рідині було дозволено підлаштовуватися до поверхні кристала Рисунок 1.2, а зменшення ентропії, що при цьому відбувається, використовувалося для оцінки енергії границі. Однак ця модель ґрунтувалася на припущенні що рідина є простим випадковим упакуванням атомів.

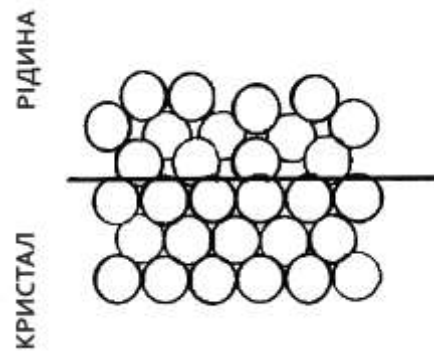
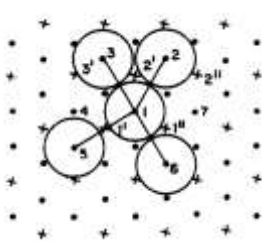


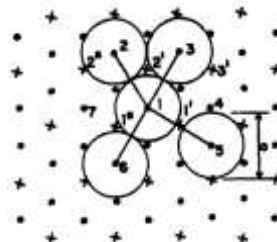
Рисунок 1.2. Схематичне зображення структури міжфазної границі

Дослідження рідкого та аморфного стану речовини призвело до розвитку структурних моделей для аморфних і рідких систем, шляхом екстраполяції. Зокрема, щільне випадкове пакування твердих сфер, розроблене Берналом та його колегами [16], [17], [18] виявилось особливо цінним.

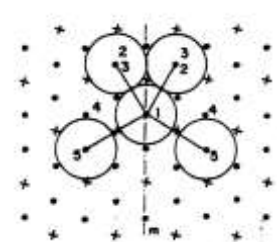
Спаєпен [19] розширив цей підхід, включивши деяку структурну інформацію про рідину Рисунок 1.3.



Побудова найближчого сусіднього оточення атома А-типу.



Побудова найближчого сусіднього оточення атома В-типу.



Побудова найближчого сусіднього оточення атома С-типу.

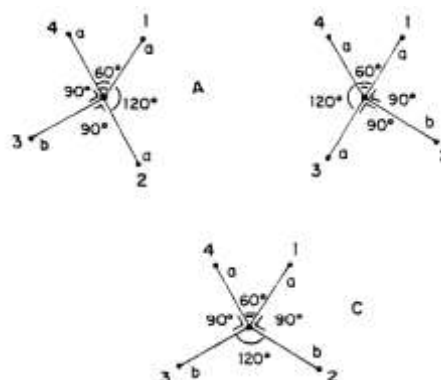


Рисунок 1.3. Довжини і кути, пов'язані з трьома типами атомів у першому шарі міжфазної границі [19].

У межах статистичних коливань, нескінченна мережа атомів максимальної густини, що утворює перший міжфазний шар, містить однакову кількість атомів А, атомів В, атомів С, трикутників, прямокутників та п'ятикутників. Дане припущення використовував Спаєпен [19] для характеристики структури першого шару границі розділу фаз (Рисунок 1.4).

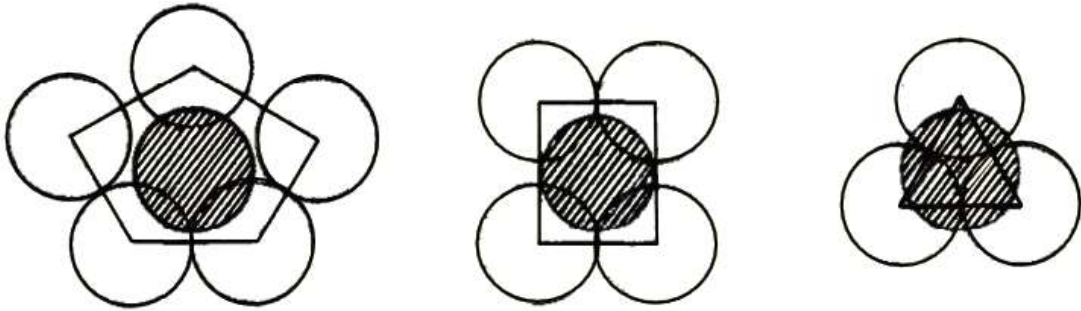


Рисунок 1.4 Шаблони укладання для атомів другого шару міжфазної границі [19]

Коли другий шар осаджується поверх першого, то позиції атомів повинні бути обрані таким чином, щоб густина була максимальною, а це означає, що вони повинні бути якомога ближче до початкової кристалічної площини, наскільки це можливо. Це означає, що єдиними доступними позиціями є ті, що знаходяться над центрами багатокутників Рисунок 1.5.

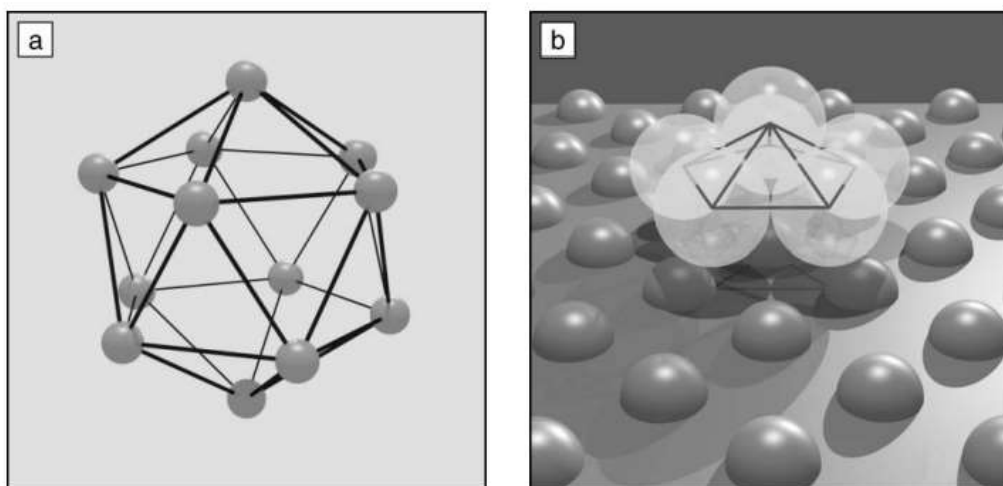


Рисунок 1.5. (а) Область ікосаедричного впорядкування в рідині. (б) Верхня половина ікосаедра поблизу границі розділу фаз, що утворює п'ятикутну одиницю. [20]

Найцікавішою особливістю цієї моделі є виявлення шаруватої структури що згасає для профілю густини рідини на межі розділу фаз. Крім того, було виявлено, що кількість атомів у першому міжфазному шарі Рисунок 1.6 становить три чверті від кількості атомів у кристалічній площині кристала, тобто перший шар має фракцію пакування не менше 75% від фракції пакування об'ємного кристала.

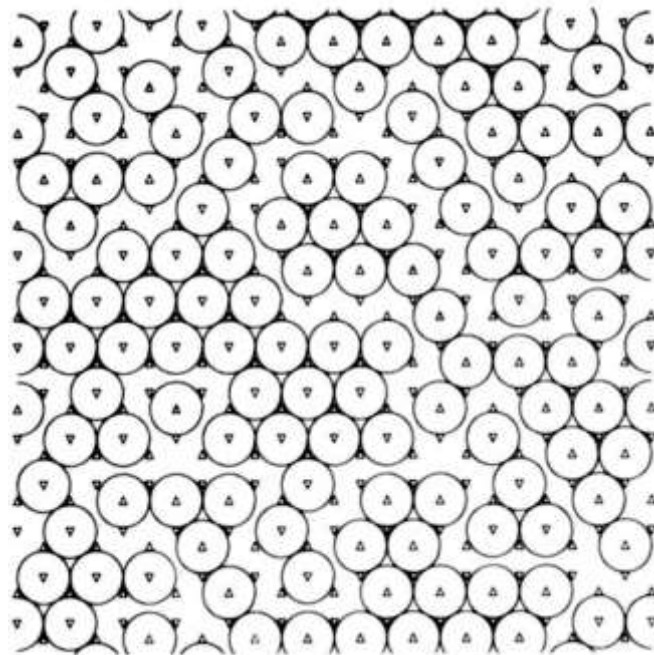


Рисунок 1.6. Структура першого шару рідини, що контактує з кристалом, отримана Спаєном [19]. Два типи трикутників  $\Delta$  і  $\nabla$  вказують дві взаємопроникні підґратки ділянок [21]

Крім того, густина в кожній з фаз залишається постійною аж до поверхні поділу; іншими словами, об'ємна густина шарів є постійною, і отже, немає дефіциту густини на межі поділу фаз. Боніссент і Мутафчієв [21] підтвердили ці результати в іншому дослідженні такого ж характеру, в якому вони використовували випадковий щільно упакований масив твердих сфер для моделювання поверхні розділу тверде тіло-рідина. Однак ці дослідники виявили, що густина рідини поблизу межі поділу фаз нижча, ніж густина об'ємної рідини, тобто існує ненульовий дефіцит густини. Ця розбіжність у

густині рідини в безпосередній околиці границі розділу фаз пов'язана з тим, що в моделі не враховано релаксацію.

Одну з перших спроб розв'язати проблему рідини, що контактує з кристалом, зробили Хендерсон та ін. [22] в аналітичній формі. Вони використали рівняння Орнштейна-Церніке для бінарної суміші рідини, щоб отримати пряму кореляційну функцію (ПКФ) для рідини з твердою сферою, що контактує з твердою безструктурною стінкою. ПКФ вказувала на певний ступінь впорядкованості рідини поблизу стінки. Пізніше цю задачу адаптували Абрахам і Сінгх [23], [24] які розглядали рідину з твердою сферою, що контактувала з м'якою відштовхувальною безструктурною стінкою Рисунок 1.7.

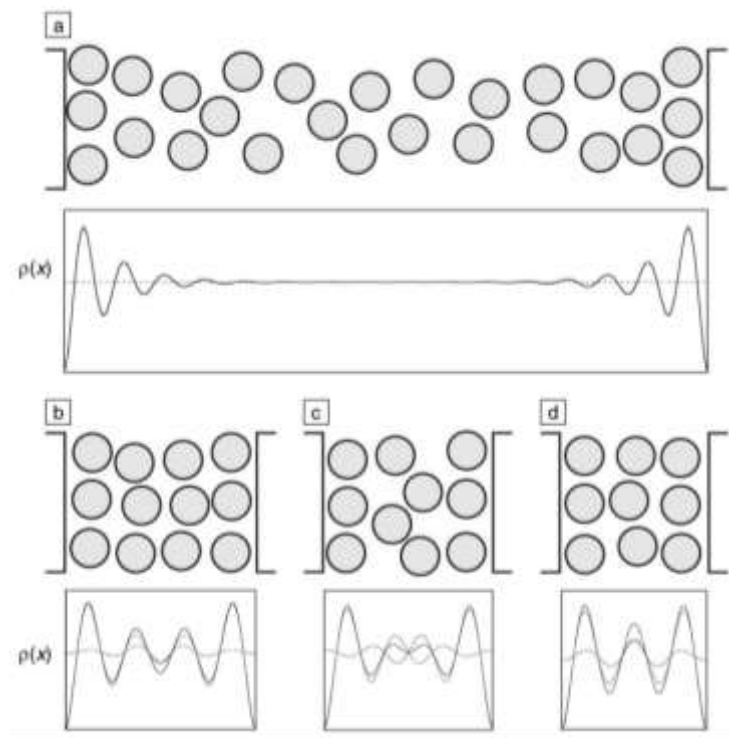


Рисунок 1.7. (а) Схематична структура замкненої рідини з великим відривом стінок і відповідний профіль густини  $\rho(x)$ . (b)-(d) Моделі структури і відповідні профілі густини для зменшення відриву стінок. Штрихові криві задають профілі густини для окремої поверхні розділу тверде тіло-рідина, суцільні криві задають їх суму. [25]

Вони використовували збурення великого канонічного потенціалу, припускаючи, що він є функцією фактора Больцмана  $\exp(-\beta\varphi_\omega)$ , де  $\varphi_\omega(z)$  -



потенціал взаємодії між рідиною і стінкою. Профіль густини рідини біля стінки показав що рідина розшарована з густиною, яка спадає з відстанню  $z$  від стінки. Основний результат полягає в тому, що розшарування рідини біля стінки досить сильно залежить як від відштовхувальної, так і від притягальної частин взаємодії рідини зі стінкою.

У роботі Каплана і Кауффманна [26] припускалося, що тверда стінка має постійний потенціал, і не бралось до уваги періодичний потенціал, який очікується на межі розділу з кристалом. Боніссент та Абрахам [27] застосували теорію збурень Абрахама-Сінга до випадку інтерфейсу між гранецентрованим кубічним кристалом (ГЦК) та його розплавом. При цьому враховано структуру твердої підкладки, завдяки чому взаємодія між атомом рідини та атомами в стінці приймається як середнє значення від взаємодій з окремими атомами, що складають кожен з кристалічних площин. Це призводить до різних величин потенціалів різних кристалічних поверхонь. Профілі густини, отримані для систем ОЦК (111) і (100), показали яскраво виражені збурення густини (шаруватість), що затухають з віддаленням від стінки (див. рисунок 1.8).

Таразона і Віценте [28] вивчали форму загасання осциляцій густини.

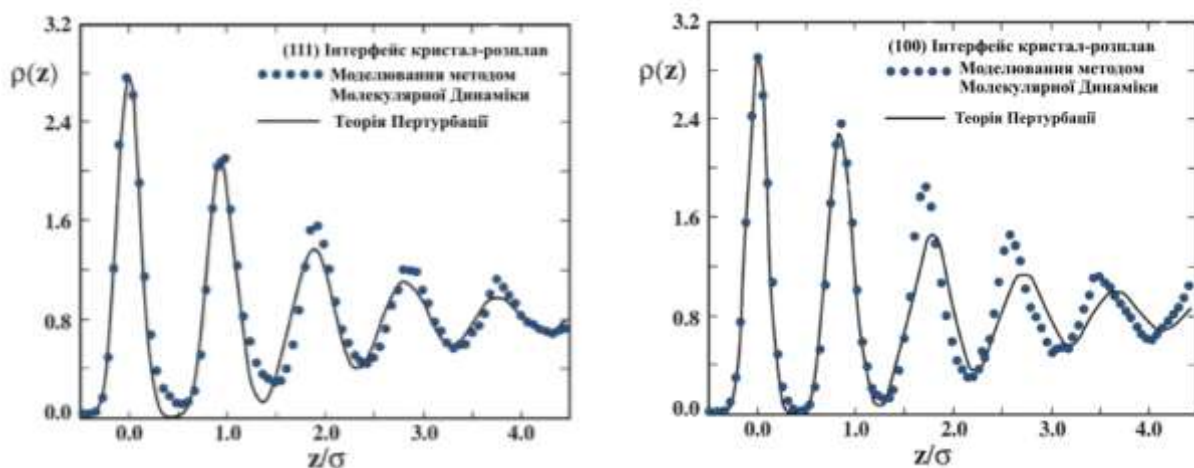


Рисунок 1.8 Профілі густини, отримані з різними наближеннями для взаємодії стінки з рідиною [27]

Вони виявили, що осциляції густини загасають експоненціально з відстанню від гладкої твердої стінки, з довжиною спаду  $\xi$ , пов'язаною з першим піком структурного фактора об'ємної рідкої фази. Це свідчить про те, що впорядкування в рідині невід'ємно пов'язане з властивостями об'ємної рідини, а присутність твердого тіла виступає своєрідним каталізатором упорядкування.

### 1.2.2. Структура міжфазної області та дифузія атомів.

Профіль густини як синглетна функція густини містить лише обмежену інформацію про рівноважну структуру інтерфейсу. Повний опис межі розділу фаз вимагав би обчислення та представлення набору функцій розподілу  $n$  тіл, але в неоднорідній системі це є надто складним завданням, навіть для парної функції розподілу. Тому в цьому випадку обчислюють деякі додаткові одночастинкові середні, які відповідають сучасним теоретичним моделям.

Середній вільний пробіг атома в заданому напрямку можна визначити як відношення середньої компоненти швидкості до відповідної частоти обертання, тобто

$$\lambda = (kT/m)^{1/2} f^{-1} \quad (1.1)$$

де  $f$  - частота реверсії цієї компоненти швидкості. Було обчислено усереднене за шарами середнє значення вільного пробігу, і було виявлено, що не існує помітної різниці між паралельними та перпендикулярними компонентами. Спостерігається незначне посилення  $z$ -компонента ( $\approx 2\%$ ) через розширення кристала в напрямку  $z$ , але це було проігноровано, і середній вільний пробіг,  $\lambda$ , кожного шару був прийнятий як середнє значення трьох компонент .

$$\lambda = \frac{1}{3}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z) \quad (1.2)$$

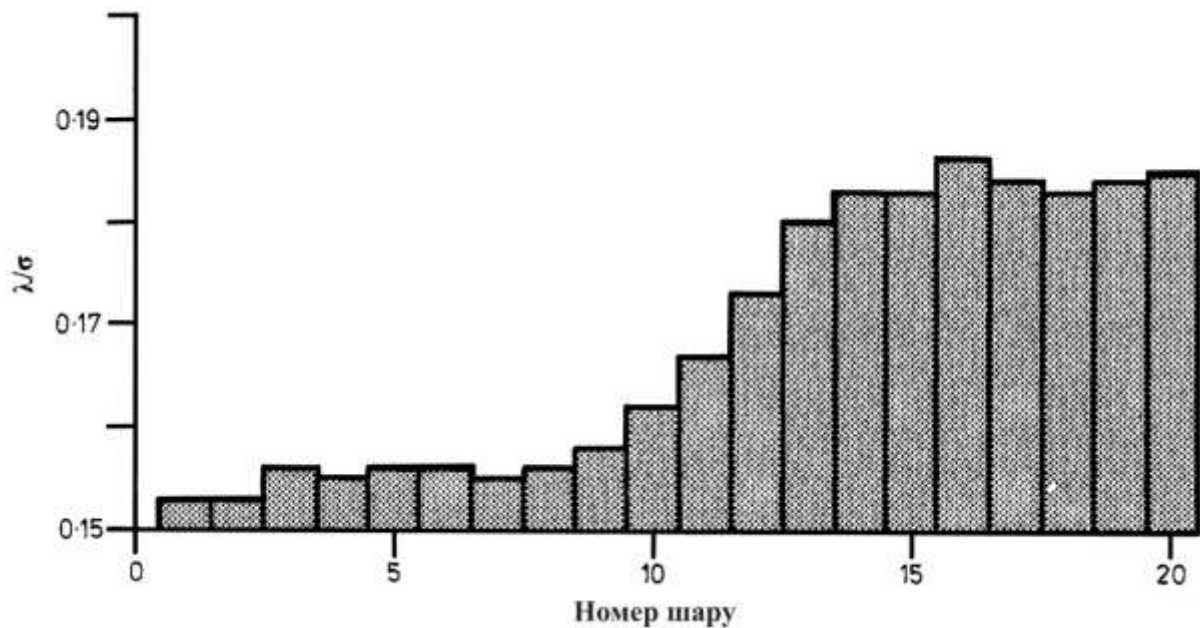


Рисунок 1.9. Середній вільний пробіг атомів у кожному шарі.

Середній вільний пробіг кожного шару (рис. 1.9) плавно зростає в широкій міжфазній області (шари 9-15) від значення  $0,156\sigma$  в об'ємному кристалі до  $0,184\sigma$  в об'ємній рідині.

Ентропію системи можна розділити на конфігураційний (вільний об'єм) та на колективний внесок [29], які іноді помилково називають коливною та конфігураційною ентропіями відповідно. Загальна ентропія – це колективна властивість всієї системи, і тому немає сенсу обговорювати колективну ентропію атомів або міжфазних шарів. Конфігураційна частина за визначенням Кірквуда є статичним середнім ансамблевим значенням, яке можна приблизно пов'язати з середнім вільним об'ємом на атом [30]

$$S \approx Nk \ln v_f \quad (1.3)$$

$\ln(v_f/v_c)$  де  $v_f/v_c$  - відношення вільного об'єму шару до об'єму кристалу,

Цей внесок вільного об'єму в ентропію синтезу показано на рисунку 1.10

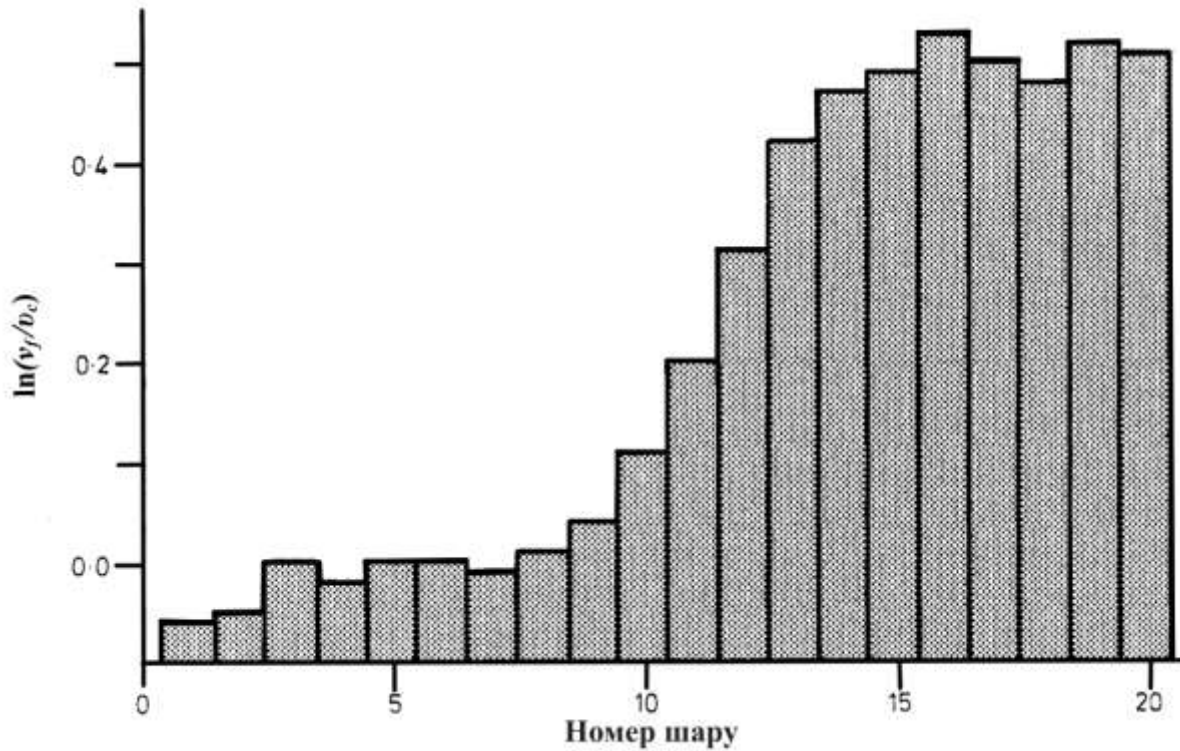


Рисунок 1.10. Надлишковий вільний об'єм атомів у кожному шарі.

$$v_f/v_c = (\lambda/\lambda_c)^3 \quad (1.4)$$

Зміна вільного об'єму є поступовою, що знову підкреслює дифузійність межі поділу; чистий внесок в ентропію синтезу становить  $0.5 Nk$ , що добре узгоджується з попередніми оцінками [30]. Повна ентропія синтезу становить приблизно  $1.5 Nk$ .

Ступінь, з яким рідка частина границі розділу описується періодичним потенціалом кристала, є важливим при розробці моделей границі розділу. У цих розрахунках рівень опису рахується за середньоквадратичним зміщенням у площині  $xu$  атомів у кожному шарі від їхнього найближчого місця в ґратці, яке визначалося шляхом екстраполяції геометрії статичної ґратки на систему,

$$\Delta = \frac{1}{N_L a} \left\langle \sum_{i=1}^{N_L} \Delta_i^2 \right\rangle \quad (1.5)$$

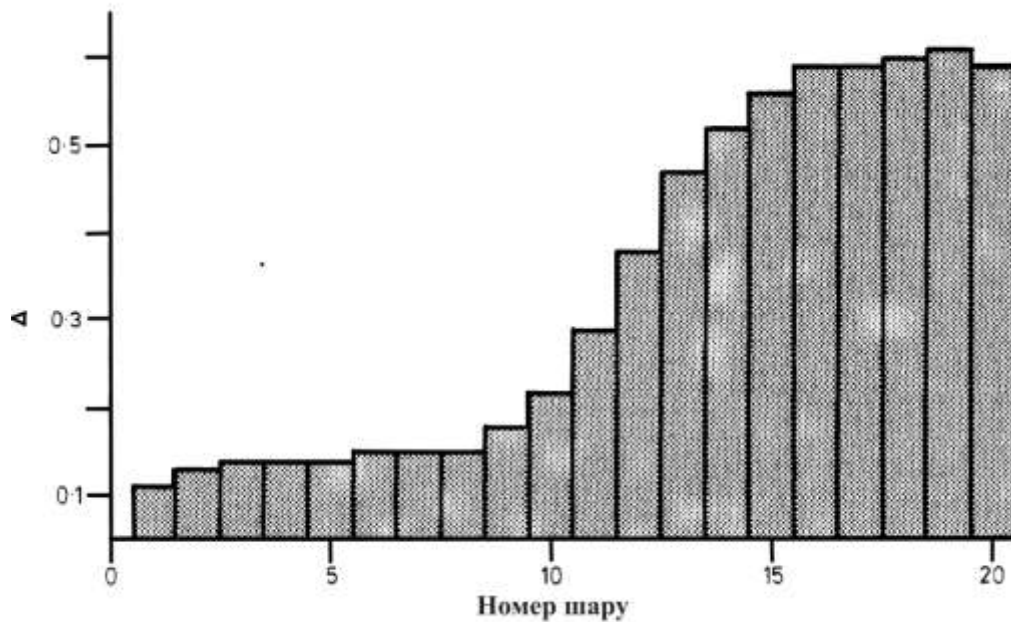


Рисунок 1.11. Ступінь опису кожного шару:  $\Delta$  - середньоквадратичне зміщення атомів від найближчого до них вузла ґратки в одиницях відстані між вузлами ґратки ( $0,798 \sigma$ ).

де  $a$  - міжплощинна відстань ( $0,798 \sigma$ ),  $\Delta_i^2$  - середньоквадратичне зміщення атома  $i$  від його найближчого вузла ґратки.  $\Delta$  приймає значення 0 для моноатомного кристалу при 0 К, приблизно 0,14-0,15 для кристала при температурі плавлення і  $\sqrt{3}/3$  ( $\approx 0,58$ ) для ізотропної рідини. Ступінь опису кожного шару показано на рисунку 1.11, і видно, що помітно реєструється рідкий бік границі розділу; ізотропне значення  $\Delta$  не досягається до 16-го шару від статичної ґратки, але плавлення починається на 9-му або 10-му шарі.

На рисунку 1.12 показано значення, отримані для двовимірної дифузійної здатності атомів у межах кожного шару, що визначається як

$$D = \frac{1}{2N_L} \left\langle \sum_{i=1}^{N_L} \int_0^{\tau} [v_x^{(i)}(t)v_x^{(i)}(0) + v_y^{(i)}(t)v_y^{(i)}(0)] dt \right\rangle \quad (1.6)$$

де  $\tau$  більше за час трансляційної релаксації.

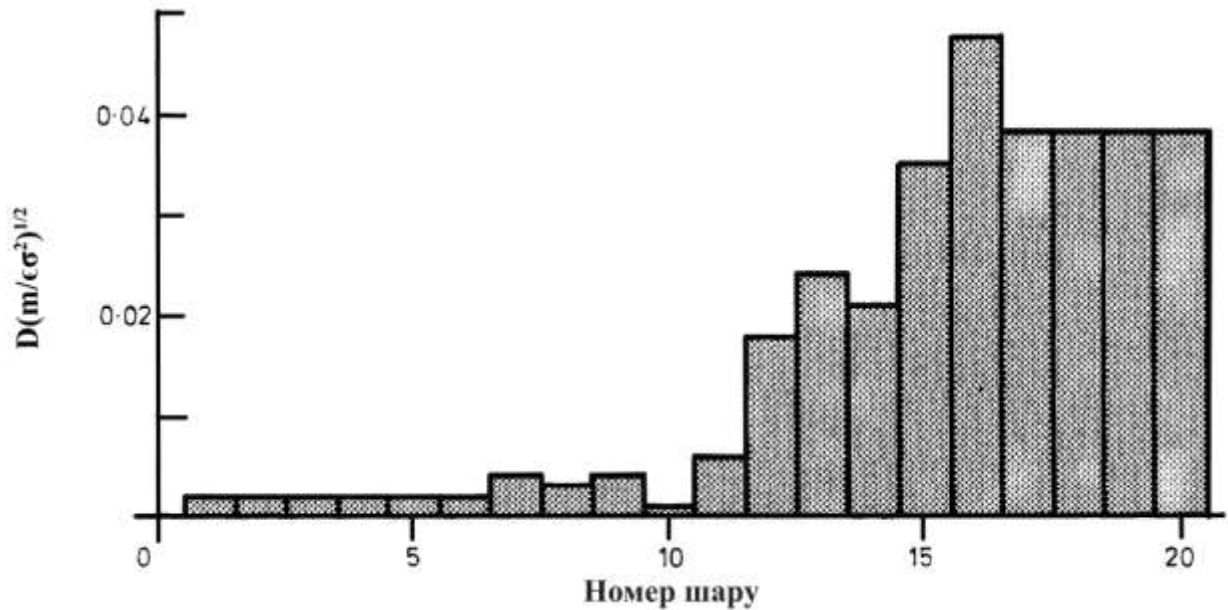


Рисунок 1.12. Паралельний коефіцієнт дифузії атомів у кожному шарі.

Значення  $D$  для проміжних шарів мають точність до 20 %, але значення об'ємної фази були отримані шляхом усереднення по декількох шарах, і, отже, є більш точними. Поділ інтеграла в рівнянні вносить невеликі похибки в  $D$ , що призводить до ненульового значення в об'ємному кристалі, де відомо, що дифузія не відбулася. Коефіцієнт паралельної дифузії зростає поступово, від незначного значення в кристалі до значення, характерного для рідини в потрібній точці ( $\approx 2 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для аргону). Таким чином, не тільки профіль густини поступово змінюється через межу поділу, але й рухливість атомів у міжфазній області також поступово змінюється [31].

### 1.3. Комп'ютерні методи моделювання атомно-молекулярних систем.

#### 1.3.1. Фізичні основи методу молекулярної динаміки.

Методом молекулярної динаміки (МД) називають метод моделювання, який полягає в розрахунку еволюції системи частинок які зазнають взаємодії (атомів, молекул) шляхом інтегрування рівнянь їхнього руху. МД може бути

класичним або квантовим. У класичному методі МД розв'язується система рівнянь II закону Ньютона.

Головний сенс використання методу полягає в тому, що генерується сукупність конфігурацій атомів, розподілених за певними законами розподілу, тобто статистичний ансамбль. Прикладами таких ансамблів є мікроканонічний ансамбль, який відповідає розподілу ймовірностей в фазовому просторі, що забезпечує збереження енергії, або канонічний ансамбль, в якому не змінюється температура. Траєкторія, отримана методом МД, дає таку сукупність конфігурацій. Таким чином, вимірювання будь-якої фізичної величини шляхом моделювання зводиться до усереднення різних миттєвих значень, яких набуває ця величина в різні послідовні моменти часу.

Статистична фізика є сполучною ланкою між мікроскопічною поведінкою і термодинамікою. У межах дуже великих проміжків часу моделювання можна очікувати, що всі точки фазового простору системою будуть відвідані відповідно до їхніх імовірностей, і тоді усереднення призведе до термодинамічних величин. На практиці, однак, моделювання методом МД проводиться в обмеженому часовому інтервалі, тому такий розрахунок повинен бути зроблений з обережністю, з аналізом чи досягнуто рівноважний стан системи, чи ні. Таким чином за допомогою МД визначаються рівноважні термодинамічні величини й вивчається, скажімо, фазова діаграма рівноваги матеріалів. Крім цього, за допомогою МД вивчаються також нерівноважні процеси, як, наприклад, дифузія. І, нарешті, МД може бути використана для визначення рівноважних структур, причому в багатьох випадках МД дозволяє долати локальні мінімуми й знаходити глобальний мінімум.

### 1.3.2. Опис міжатомних взаємодій для моделювання структури та властивостей матеріалів.

Моделювання досліджуваної системи методом молекулярної динаміки можливо проводити з використанням потенціалів отриманих на основі методології MEAM (модифікований метод втіленого атома), розробленої Баскесом [32]. Як метод він подібний до вихідного потенціалу EAM (метод втіленого атома), який додає кутові сили фонові електронної густини. У формулюванні MEAM повна енергія  $E$  системи атомів визначається як:

$$E = \sum_i \{F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij})\}$$

де  $F$  – енергія втілення, яка є функцією атомної електронної густини  $\rho$ , а  $\phi$  – енергія парної потенціальної взаємодії. Парна взаємодія підсумовується за всіма сусідами  $j$  атома  $i$  в межах сфери обрізання. Як і у випадку з EAM, багаточастинкова природа потенціалу MEAM є результатом енергетичного члена втілення. Деталі формалізму MEAM добре описані в літературі [32].

Перші потенціали, які використано в роботі були запропоновані Рю і Кай [33] та Куо і Кленсі [34]. На жаль, ці потенціали параметризовані для специфічних цілей, перший з яких відповідає подвійній фазовій діаграмі, другий – для опису структурних властивостей.

Слінек та інші [35] створили потенціал для системи Al, Si, Mg, Cu та Fe, параметризований енергіями утворення дефектів, рівноважними об'ємами, модулями пружності та теплотою утворення для кількох бінарних сполук.

Вищезгадані потенціали мають дещо інший опис. Обидва мають такий вигляд рівняння повної енергії:

$$E = \sum_{i=1}^N \{F(\bar{\rho}_i) + \sum_{i \neq j}^N S_{ij} \phi_{ij}(r_{ij})\}$$



де  $S_{ij}$  коефіцієнт екранування. Функція втілення  $F_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_i^0 \bar{\rho}_i \ln \bar{\rho}_i$  де  $E_i^0$  енергія когезії атома  $i$  в еталонній структурі,  $A_i$  параметр, що підлаштовується. Фонові електронні густини визначаються як:

$$\bar{\rho}_i = \frac{\bar{\rho}_i^{(0)}}{\rho_i^{(0)}} \frac{2}{1 + \exp(-\Gamma_i)} \text{ для Si,}$$

$$\bar{\rho}_i = \frac{\bar{\rho}_i^{(0)}}{\rho_i^{(0)}} \sqrt{1 + \Gamma_i} \text{ для Au,}$$

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left( \frac{\bar{\rho}_i^{(k)}}{\bar{\rho}_i^{(0)}} \right)^2$$

де  $\Gamma_i$  кутова залежність,  $k = 0 - 3$  що відповідає симетрії s, p, d, f,  $\bar{\rho}_i^{(k)}$  часткові електронні густини,  $t_i^{(k)}$  це середні вагові коефіцієнти для парціальної електронної густини,  $\rho_i^{(0)}$  є залежним від складу коефіцієнтом електронного масштабування для атома  $i$ .

Обмежуючи взаємодію лише найближчими сусідами, парний потенціал для чистих елементів (Au–Au або Si–Si та Cu–Cu) можна записати як

$$\phi_{ii} = (2/Z_i) \{E_i^u(R) - F_i(\bar{\rho}_i^{(0)}(R)/Z_i)\}$$

де  $Z_i$  кількість найближчих сусідів і  $E_i^u(R)$  загальна енергія еталонної структури, коли відстань до найближчого сусіда дорівнює  $R$  і виводиться з універсального рівняння стану, запропонованого Розе та ін. [36]

$$E_i^u(R) = -E_i^0 [1 + a^* + (-att + rep/R)a^{*3}] \exp(-a^*)$$

У рівнянні (7)  $rep$  і  $att$  є параметрами, що регулюються, не показаними в початковому універсальному рівнянні стану. Вони використовуються для регулювання енергій відштовхування та притягання в потенціалі MEAM відповідно до розрахунків LDA;  $a^*$  рахується за допомогою

$$a^* = \alpha_i \left( \frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \text{ with } \alpha_i^2 = \frac{9\Omega_i B_i}{E_i^0}$$

де  $\Omega_i$  атомний об'єм, і  $B_i$  модуль об'ємної пружності  $i$ -го елемента.

Його уявлення використовували Куо і Кленсі, але головна відмінність щодо роботи Рю і Кай полягає в іншій формі енергії Розе:

$$E_i^u(R) = -E_i^0 [1 + a^* + (\gamma/R)a^{*3}] \exp(-a^*)$$

$\gamma$  є регульованим параметром для забезпечення додаткової гнучкості [34].

Для потенціалу МЕАМ, запропонованого Єлінеком та іншими [35] енергія Розе записується як

$$E_R(a^*) = -E_i^0 \left[ 1 + a^* + \delta \frac{\alpha a^{*3}}{\alpha + a^*} \right] \exp(-a^*)$$

для опорної структури кожного окремого елемента та для кожної пари елементів. Для кожного елемента/пари можна вказати два параметри:  $\delta_r$  для негативного і  $\delta_a$  для позитивного  $a^*$ . Тоді,

$$\delta = \begin{cases} \delta_r \text{ for } a^* < 0 \\ \delta_a \text{ for } a^* \geq 0 \end{cases}$$

Для Au–Si перехресний потенціал у структурі B1(NaCl) має вигляд

$$\phi_{ij} = \frac{1}{Z_{ij}^0} \{ 2E_{ij}^u(R) - F_i(\bar{\rho}_j) - F_j(\bar{\rho}_i) \}$$

де  $Z_{ij}^0$  є рівним шести для структури B1, енергія втілення та фонова електронна густина оцінюються в еталонній структурі. Для потенціалу Cu-Si та інших елементів перехресний потенціал має більш складну форму:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \bar{\phi}_{ij}(r_{ij}) S_{ij},$$

$$\bar{\Phi}_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{z_{ij}} \left\{ 2E_{ij}^u(r_{ij}) - F_i \left[ \frac{z_{ij}}{z_i} \rho_j^{a(0)}(r_{ij}) \right] - F_j \left[ \frac{z_{ij}}{z_j} \rho_i^{a(0)}(r_{ij}) \right] \right\},$$

$$E_{ij}^u(r_{ij}) = -E_{ij} [1 + \alpha_{ij}^*(r_{ij})] \exp(-\alpha_{ij}^*(r_{ij})),$$

$$\alpha_{ij}^* = \alpha_{ij} \left( \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1 \right)$$

Де  $E_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ , і  $r_{ij}^0$  є елементно-залежними параметрами,  $Z_{ij}$  залежить від структури системи.

Обидва потенціали для Au-Si мають різні вищезгадані параметри, тому вони дають різний результат на фазовій діаграмі та параметрах структури. Це добре для нас, тому що ми можемо перевірити та оцінити потенціал для наших досліджень.

Потенціал MEAM, запропонований Єлінеком, незалежно від його складності, добре відтворює структурні зміни в сплавах, спостережені експериментально під час нагрівання, що важливо для моделювання. Це дозволяє припустити, що ці потенціали будуть придатними для моделювання систем, які входять до сфери інтересів цієї роботи

### **1.3.3. Аналіз відмінностей міжатомних потенціалів використаних в роботі.**

При атомному моделюванні взаємодія між атомами відповідає силовому полю або міжатомному потенціалу. Для роботи з великомасштабним моделюванням можуть бути використані потенціали методу втіленого атома (EAM) і потенціали модифікованого методу втіленого атома (MEAM), які є основними для великомасштабного моделювання. Потенціали EAM, які використано в цій роботі, є корисним для відтворення парної кореляційної функції, координаційних чисел, структурних факторів та

динамічних властивостей. Вони часто використовуються завдяки своїй математичній простоті та закріпилися в теорії функціоналу густини.

Ми вважаємо, що потенціал ЕАМ також є добрим інструментом для дослідження межі розділу систем кристал-рідина, а також перших етапів взаємодії тонких плівок. [37]

Потенціал отриманий відповідно до формалізму МЕАМ є емпіричним розширенням методу втіленого атома (ЕАМ), який можна застосувати як до металевого, так і до ковалентного зв'язку, включаючи сили залежні від кута [38].

Для систем Au-Si, Cu-Si, Al-Si використовувалися три різні потенціали, оскільки не було єдиного унікального та належного потенціалу для всіх досліджуваних систем. Під час вибору потенціалів найбільшу увагу приділялося енергії зв'язку, температурі плавлення та відтворення фазової діаграми.

Ми використали потенціали: МЕАМ, запропонований Рю і Каєм [39] для системи золото-кремній.

Цей потенціал відтворює температуру плавлення обох елементів, фазова діаграма має невеликі відмінності від експериментальної. І потенціал був підігнаний до фазової діаграми. Що важливо для нашого моделювання

МЕАМ запропонований Єлінеком [35] було використано для мідно-кремнієвих сплавів.

У зв'язку з тим, що для потенціалу Al-Si, створеного Єлінеком при високій температурі, формується нефізична оболонка атомів Al над підкладкою Si, для такої системи було використано потенціал залежний від кута (ADP), запропонований Старіковим [40] для алюмінієво-кремнієвої системи. Цей потенціал гірше узгоджується з експериментальними даними, але для параметрів структури поблизу температури плавлення відтворює експериментальні розподіли атомів в межах першої координаційної сфери і не створює структур, які позбавлені фізичного сенсу.

Потенціал, залежний від кута, базується на методі втіленого атома (EAM), але додатково включає залежність від кутів поміж взаємодіючими атомами.

У методі потенціалу залежного від кута (ADP) повна енергія  $E$  сукупності атомів визначається наступним виразом у декартовій системі координат [41]

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \phi_{S_i S_j}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (\mu_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} (\lambda_i^{\alpha\beta})^2 - \frac{1}{6} \sum_{i,\alpha,\beta} v_i^2$$

Тут  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$  відносяться до декартових напрямків,  $S_i, S_j$  є потенціалом парної взаємодії між атомом  $i$ -го сорту  $S_i$ , розташованим на відстані  $r_i$ , і атомом  $j$  сорту  $S_j$  в положенні  $r_j = r_i + r_{ij}$ . Величини  $\mu_i^\alpha$  і  $\lambda_i^{\alpha\beta}$  можна представити як міри дипольних і квадрупольних спотворень, локального оточення атома  $i$ . Величини  $v_i$  є слідами  $\lambda$ -тензора.

Функція парного потенціалу  $\phi_{ij}(r)$  зазвичай не задається явно. Натомість вона визначається як функція, яка в поєднанні з функцією енергії вбудовування відтворює універсальне рівняння стану (EOS) [39].

Однак параметри, що використовуються в універсальній функції рівняння стану, яка називається ще енергією Розе, для чистих елементів взяті з оригінальної методології MEAM, запропонованої Баскесом [32].

### 1.3.4. Методи опису структури та фазового складу поверхневих шарів конденсованих систем.

Структуру впорядкованих та неупорядкованих систем прийнято описувати використовуючи формалізм парних кореляційних функцій. Загальні парні кореляційні функції можна отримати на основі експериментальних кривих розсіяння X-променів, електронів або нейтронів речовиною. Проте, в цьому випадку не завжди існує можливість отримати парціальні парні кореляційні функції, які б дали змогу інтерпретувати структурні дані враховуючи тип частинок, тобто описати хімічний ближній порядок.

З іншого боку, на основі результатів комп'ютерного моделювання за інформацією про координати атомів можна обчислити як загальні, так і парціальні ПКФ. В цьому випадку існує можливість обчислити тривимірні або двовимірні ПКФ

Тривимірні парні кореляційні функції за результатами комп'ютерного моделювання можна обчислити використовуючи співвідношення (1.7).

$$g(R_n) = \frac{V(L)h_n}{2\pi N(L)^2 R_n^2 \Delta R} \quad (1.7)$$

де  $h_n$  кількість пар атомів (i, j) в n-ій оболонці.

Двовимірні ПКФ визначають подібним чином, за винятком того, що відстані проектуються на площину шару

$$g(R_n) = \frac{A(L)h_n}{\pi N(L)^2 R_n^2 \Delta R} \quad (1.8)$$

де  $A(L)$  - площа шару  $L$  [42].

Дослідження поверхневих та міжфазних шарів конденсованих систем вимагають спеціальних підходів до аналізу атомних конфігурацій залежно від

відстані до поверхні. У зв'язку з цим, для вивчення структури та атомного складу досліджуваних систем в напрямі перпендикулярному до межі розділу, атомні конфігурації було поділено на перпендикулярні до межі розділу зрізи або блоки шириною  $\Delta z$  (Рис. 1.13) і проведено розрахунки для кожного окремої області. При такому способі поділу крім двовимірних парних кореляційних функцій обчислювали профілі густини і концентрації, які дають змогу оцінити зміну густини та концентрації компонент в напрямі перпендикулярному до вільної поверхні. Профіль густини обчислювали відповідно до (1.9), а профіль концентрації до співвідношення (1.10).

$$\rho(z) = \frac{\langle N_z \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (1.9)$$

$$C(z) = \frac{\langle N_z^i \rangle}{\langle N_z \rangle} \quad (1.10)$$

де  $L_x$  та  $L_y$  — розміри  $x$  і  $y$  комірки, відповідно,  $z$  — перпендикуляр до інтерфейсу,  $\Delta z$  — ширина кошика,  $N_z^i$  — кількість частинок  $i$ -го типу, а  $N_z$  — загальна кількість частинок між  $z - \Delta z/2$  та  $z + \Delta z/2$ . Кутові дужки вказують середнє значення за часом.

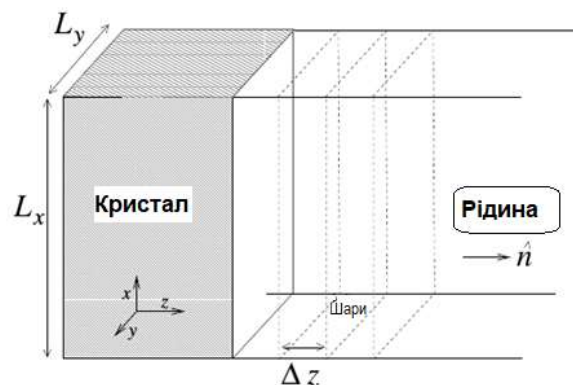


Рис 1.13. Ілюстрація поділу комірки моделювання на зрізи [43].

На основі даних про положення атомів, отриманих за допомогою моделювання методом молекулярної динаміки, можна обчислити коефіцієнт самодифузії для атомів досліджуваних систем. Для обчислення коефіцієнтів самодифузії, середньоквадратичне зміщення атомів  $\langle r(t)^2 \rangle$  використовують як просторову міру випадкових рухів атомів:

$$\langle r(t)^2 \rangle = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (1.11)$$

де кутові дужки вказують середнє значення для всіх частинок в системі,  $r_i(t)$  – це положення  $i$ -ї частинки в момент часу  $t$ , а  $r_i(0)$  – її початкове положення. Коефіцієнт самодифузії  $D$  можна розрахувати за допомогою співвідношення Ейнштейна:

$$\langle r(t)^2 \rangle = 6Dt \quad (1.12)$$

Цей коефіцієнт розраховують за допомогою лінійної регресії залежно від часу

Також розроблений метод аналізу залежності від часу коефіцієнта теплопровідності. Який буде використано для характеристики процесу плавлення в шарі перемішування. Під час взаємодії рідкого і твердого стану для однакових або змішаних елементів. Вищезгадана методика дозволяє дослідити вплив руху центру геометричного перемішування та розтікання оплавленої структури.

Таким чином, зважаючи на викладене можемо стверджувати, що метод молекулярно-динамічного моделювання дає можливість отримати положення атомів у результаті міжатомної взаємодії за певний період часу моделювання. Для їх аналізу можна використовувати такі розрахункові методи, як середнє квадратичне зміщення, що веде до розрахунку дифузії, аналіз профілю концентрації, локального профілю густини та аналізу тривимірних і двовимірних радіальних функцій розподілу. Такі статистичні методи дають



нам привабливі та потужні інструменти для детального опису локальної структури розділу тверде тіло-рідина та їх динамічних властивостей, які доповнюють експериментальні результати. Для роботи з великомасштабним моделюванням можуть бути використані потенціали методу вбудованого атома (EAM) і потенціали модифікованого методу вбудованого атома (MEAM). Потенціал EAM, який використаний тут, може бути корисним для відтворення функції парної кореляції, координаційних чисел, структурних факторів та динамічних властивостей. Ми вважаємо, що цей потенціал (EAM) також буде відповідним інструментом для дослідження межі розділу систем тверде тіло-рідина, а також перших етапів взаємодії тонких плівок. [37]

### **Висновки до розділу 1.**

1. На основі аналізу літературних даних встановлено, що інформація про структуру та властивості міжфазової границі в однокомпонентних та багатокомпонентних матеріалах відіграє важливу роль в сучасних високотехнологічних методиках виробництва.
2. Показано, що на даний час дослідження, які стосуються цієї тематики стосуються в основному однокомпонентних матеріалів без глибокого аналізу структурних особливостей формування міжфазних границь.
3. Метод молекулярної динаміки є одним з найефективніших інструментів для комп'ютерного моделювання границь на атомному рівні. Встановлено, що для отримання достовірних результатів в цьому випадку можна використовувати класичний метод моделювання.
4. Для обчислення сил міжатомної взаємодії рекомендовано використовувати потенціали обчислені відповідно до методу зануреного атома та модифікованого методу зануреного атома.

## **Розділ 2. Методи комп'ютерного моделювання структури та властивостей матеріалів.**

### **2.1. Використання пакету LAMMPS для моделювання матеріалів методом молекулярної динаміки.**

Для моделювання структури та деяких властивостей міжфазової границі однокомпонентних та двокомпонентних систем використано метод молекулярної динаміки (МД). Як вже згадувалося, цей метод моделювання ґрунтується на розрахунку еволюції системи частинок, які зазнають взаємодії, (атомів, молекул динаміки) шляхом інтегрування їх рівнянь руху і може бути класичним або квантовим. В цій роботі використовували класичний метод МД з використанням пакету LAMMPS.

LAMMPS (Великомасштабний атомний/молекулярний паралельний симулятор) – безкоштовний пакет для класичної молекулярної динаміки, який можна використовувати для великомасштабного моделювання. Створено групою вчених у національних лабораторіях Сандія. Його можна використовувати на одно процесорних комп'ютерах або розкласти для паралельного запуску. Для цього пакету реалізована підтримка як парних, так і багаточастинкових короткодійних потенціалів міжатомної взаємодії, є можливість збереження атомних конфігурацій у текстовий файл, а також вбудовані термостати та баростати. Використання пакету LAMMPS вимагає ретельних тестових розрахунків для виявлення відтворення властивостей реальних матеріалів, поведінки змодельованого матеріалу за певних умов, оцінки достовірності потенціалів, використаних у пакеті. У підсумку визначають збіжність результатів при використанні моделей з меншою кількістю частинок, ніж у змодельованих матеріалах.

## 2.2. Початкові конфігурації та типові параметри моделювання.

Для генерування початкових положень атомів двокомпонентних систем, що відповідають змодельованим структурам, було визначено три групи атомів. Першою з них були статичні (закріплені) атоми кремнію розміщені відповідно до структури типу алмазу з параметром ґратки, який відповідає кремнію за кімнатної температури. Друга група атомів – це атоми кремнію, які можуть переміщатися в процесі моделювання; третя група – тонкі шари золота, міді та алюмінію товщиною кілька атомних шарів (Рис. 2.1).

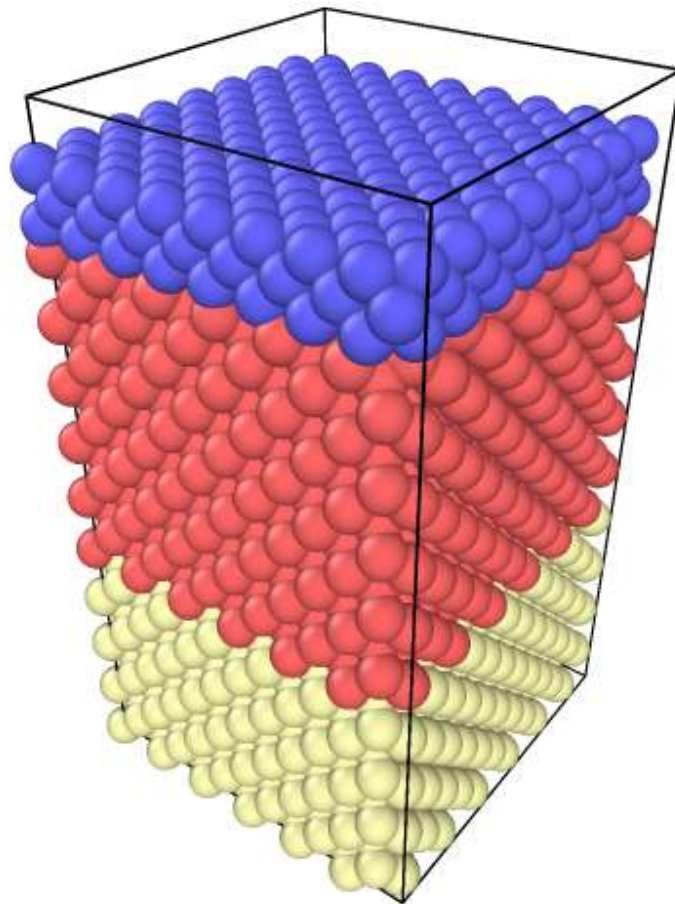


Рис 2.1. Початкове положення атомів. Жовтим кольором позначено статичні атоми Si, червоним — рухомі атоми Si, які взаємодіятимуть з Au, Al або Cu (блакитні частинки).

Початкові швидкості генерувалися для діапазону температур поблизу евтектичної температури досліджуваної системи відповідно до розподілу Максвелла-Больцмана.

Довжина часового кроку інтегрування під час обчислень дорівнювала 1 фс. Моделювання проводили в ізотермічно-ізобарному ансамблі (NPT) з використанням ортогональної комірки моделювання, що містить ~10000-30000 атомів. Постійні температурні умови підтримували за допомогою термостата Носе-Гувера та баростата з параметром амортизації температури 0,1 пс. Просторова конфігурація атомів реєструвалася, як правило, на кожному наступному кроці часу. Тривалість моделювання була рівною  $5 \cdot 10^6$  часових кроків. Під час розрахунків використовувалися періодичні граничні умови у двох вимірах паралельно до вільної поверхні.

Для проведення моделювання структури та властивостей матеріалів з допомогою пакету LAMMPS [44] необхідно було створити вхідний текстовий файл з керуючими командами. Цей файл можна поділити на частини в залежності від групи команд, які потрібні для проведення симуляції.

Перш за все це загальні опис комірки, атомів:

**units metal** - визначає систему одиниць, які використовує програма, наприклад "metal" (у цій системі, енергія в (eV), а відстань в (Å)).

**atom\_style atomic** - визначаємо стиль атомів, значення за замовчуванням, без додаткових параметрів, таких як заряд.

**dimension 3** - визначає кількість вимірів комірки, у цьому випадку комірка тривимірна

**boundary p p p** - умови на краях системи, "p" означає періодичні умови. Тут періодичні умови задаються в напрямку x y z.

У вхідному файлі можемо, впроваджувати додаткові змінні. Було виділено такі змінні як кількість кроків симуляції під час приведення системи до рівноважного стану і основної частини моделювання.

**variable n\_equil equal 200 000**

**variable n\_sample equal 1 000 000**

Автоматизовано зміну температури, для серійних симуляцій

**variable temp\_plus equal 0**

**variable t\_start equal 1337.0**

**variable temper equal  $\{t\_start\} + \{temp\_plus\} * 50$**

Наступні команди встановлювали параметри, які впливають на побудову списків найближчих сусідів. Усі пари атомів у межах граничної

відстані, що дорівнює їх відстані взаємодії плюс відстань оболонки, зберігалися у списку.

```
neighbor    2.0 bin
neigh_modify  delay 5
comm_modify  mode single cutoff 12.0 vel yes
```

Початкові положення атомів створювалися з використанням власних алгоритмів, а під час симуляції LAMMPS завантажував файл, що містить інформацію про початкові положення атомів:

```
read_data    ./AuSi_initialPosition.data
```

Вибір використаного потенціалу в такому випадку потенціал типу MEAM

```
pair_style    meam/c
pair_coeff    * * ./meam_ryu_cai/AuSi_library.meam Au
Si ./meam_ryu_cai/AuSi_ryu_cai.meam Au
```

```
timestep     0.001 – часовий крок у пс.
```

**velocity** all create  $\{\text{temper}\}$  123 dist gaussian - всім атомам задавалася швидкість так, що їхня середня кінетична енергія була такою ж, як при температурі в залежності від параметра temper, число «123» необхідно для генератора випадкових чисел і може бути будь-яким в розподілі Гаусса.

**dump** my\_dump\_equil all custom 5000  $\{\text{dump\_log\_equil}\}$  id type x y z - створює файл із розширенням хуз, який містить інформацію про розташування для "всіх" всіх атомів, "all" - це назва команди, для зберігання даних всіх груп атомів, «5000» означає, що він зберігає інформацію в цьому файлі кожні 5000 часових кроків. Цей файл можна використовувати для візуалізації симуляції, наприклад, за допомогою програми OVITO (безкоштовно, доступно за адресою: <http://www.ovito.org>)

**thermo** 10 - термодинамічна інформація про систему, температура, енергія, об'єм зберігаються у файлі log.lammps і відображаються стан системи кожні 10 часових кроків.

```
fix         my_nvt all nvt temp  $\{\text{temper}\}$   $\{\text{temper}\}$  0.100
```

Команда fix дозволяє задати хід алгоритму моделювання. "my\_nvt" – власна назва алгоритму, "all" - для всіх груп атомів, "nvt" - алгоритм, де об'єм системи, температура стала, тиск змінюється. " temper " - це початкова і кінцева температура, "0,100" - час температурної релаксації в системі в одиницях часу.

**run**  $\{\text{n\_equil}\}$  - визначає кількість кроків часу, за які виконується приведення системи до рівноважного стану.

Коли система досягне рівноважного стану, починається власне етап симуляції, в якому будуть збиратися потрібні дані, що будуть усереднюватися від кількості часових кроків.

*thermo\_style custom step density temp etotal pe ke vol press lx ly lz  
 xy xz yz press[1] press[2]press[3] press[4] press[5] press[6]  
 fix my\_ave\_time all ave/time 1 \${n\_sample} \${n\_sample}  
 density temp etotal pe ke vol press lx ly lz xy xz yz pxx pyy pzz pxy pxz pyz*

Для обчислення функції парціального розподілу (PCF),  $g(r)$ , і координатних чисел для групи частинок використовували

*fix my\_ave\_rdf all ave/time 1 \${n\_sample} \${n\_sample}  
 c\_my\_rdf[\*] file \${rdf\_log} mode vector*

Для моделювання використовувався суперкомп'ютер TRYTON, з кластерною структурою, збудований наприкінці 2014 року. Досі його використовують користувачі CI TASK. Основні параметри суперкомп'ютера наведено у таблиці.

Процесори:	Intel® Xeon® Processor E5 v3 @ 2,3 GHz, 12-core (Haswell)
Акселератори:	Nvidia Ampere, Nvidia Tesla, Intel Xeon Phi, AMD FirePro
Пам'ять:	128/256 GB RAM DDR4 на сервер
Мережа:	InfiniBand FDR 56 Gb/s, топологія fat tree, перемикачі Mellanox
Разом:	1607 серверів, 3214 процесорів, 38568 ядер, 64 акселераторів, 218 TB RAM
Шаф:	44 шт.
Операційна система:	linux
Обчислювана потужність:	1,792 PFLOPS

### 2.3. Результати моделювання та їх обробка.

Прямим результатом моделювання MD є положення атомів в декартовій системі координат та швидкості (або імпульси) всіх частинок, які беруть участь у моделюванні. Ці вихідні дані є мало інформативними та незручними для інтерпретації, тому з цих результатів необхідно отримати усереднену інформацію про структуру та фізичні властивості матеріалу. Протягом часу моделювання отримуємо багато корисних даних на кожному кроці, таких як інформація про структуру, про транспортні властивості такі як середньоквадратичні зміщення, а також тиск, константи пружності,

температуру і об'єм (якщо він не фіксований). За допомогою пакету LAMMPS [44] вибірково можна розрахувати за запитом користувача, наприклад коефіцієнт теплопровідності та коефіцієнти дифузії.

Однак часто виникає необхідність нестандартної інформації про структуру та властивості, такі як двовимірні ПКФ (в площині), або двовимірні (у площині) коефіцієнти дифузії, або профілі густини вздовж заданих напрямків. У таких випадках необхідно розробити та реалізувати оригінальні алгоритми постобробки з використанням вихідних даних моделювання.

В результаті моделювання з LAMMPS пакет записує два файли. Один із них із вибраними термодинамічними параметрами, наприклад крок за часом, температура, повна енергія, кінетична енергія, потенціальна енергія, об'єм, тиск, компоненти тензора тиску, тензора напружень тощо. Другий – так званий дамп файл з положеннями атомів на поточному кроці часу.

Основним завданням в цьому випадку є аналіз отриманих даних. Для вирішення цих завдань були написані власні програми на C++ [45], це було зроблено з двох причин. По-перше, вихідний файл містить дані об'ємом від 2 до 10 гігабайтів пам'яті, а робота над адресами в пам'яті та масивами з індивідуальним використанням пам'яті прискорює аналіз даних. Друга – це наявність бібліотек, які допомагають обробляти дані, наприклад boost [46], `alglib` [47].

#### **2.4. Інструменти візуалізації ovito, gnuplot.**

Для візуалізації та аналізу атомного розподілу використовували інструмент візуалізації структури OVITO [48]. Він має прості інструменти для візуальної обробки дамп-файлів LAMMPS, такі як вибір типу атомів, видалення вибраних атомів, зіставлення поліедричних шаблонів, побудова функцій розподілу, многогранників Вороного та багато інших.

Оскільки розрахунки проводили з використанням операційної системи Linux, і всі програми керувалися інтерпретатором з командного рядка, для

побудови графіків даних було зручно використовувати GNUplot [49]. Крім того, GNUplot добре підходить для швидкого тестування даних і роботи з великими файлами.

## 2.5. Алгоритм читання дамп-файлу.

В будь-якому дамп-файлі, який отримують в результаті моделювання методом молекулярної динаміки крім інформації яка стосується кожного атома, міститься загальна інформація для кожного часового кроку. Перед кожним часовим кроком у файлі міститься 9 рядків інформації про поточний часовий крок, кількість атомів, розміри комірки та періодичні умови в кожному декартовому напрямку.

Частина дамп-файлу LAMMPS містить наступну інформацію:

ITEM: TIMESTEP

0

ITEM: NUMBER OF ATOMS

9120

ITEM: BOX BOUNDS pp pp pp

-1.0000000000000000e-02 1.2239000000000000e+02

-1.0000000000000000e-02 1.6309999999999999e+01

-1.0000000000000000e+00 1.8159000000000000e+02

ITEM: ATOMS id type x y z

3 1 2.04 0 2.04

Для зчитування інформації з файлу було створено таблиці для вершин комірки та координат атомів. Блок-схему алгоритму показано на рисунку 2.2.





Рис. 2.2. Алгоритм зчитування даних з файлу що містить координати атомів.

Динамічно алоковані таблиці, слід звільнити, коли дані в них не потрібні для подальшого використання

Основний алгоритм подальшої обробки даних має кілька частин для зчитування поточного кроку часу та обробки даних. Спочатку зчитується розмір вікна моделювання. Після цього відбувається зчитування положення атомів від ідентифікаційного номера до передостаннього атома. На наступній ітерації циклу програма почне обробку даних і обчислить, наприклад, профіль густини або квазідвовимірної ПКФ (qPCF).

## 2.6. Алгоритм для розрахунку двовимірних парних кореляційних функцій.

Для розрахунку двовимірної парної кореляційної функції qPCF використано дамп-файли з координатами атомів. На першому етапі необхідно зчитувати з файлу положення атомів на кожному кроці за часом. Для цього був створений власний алгоритм читання таких файлів.

У вкладених циклах ми знаходимо атом у плоскому елементі  $dr$  на відстані  $r$  від даного атома, а в двох вимірах — середню кількість атомів у «корзині».

Далі проводиться перевірка періодичних граничних умов і обертання, що використовуються при оцінці міжатомних відстаней. В останній частині

обчислюються  $g(r)$  для поточного часового кроку, після обробки всіх часових кроків  $g(r)$  усереднюється. Блок-схему алгоритму наведено на рисунках 2.3-2.5, а код програми наведено в додатках.

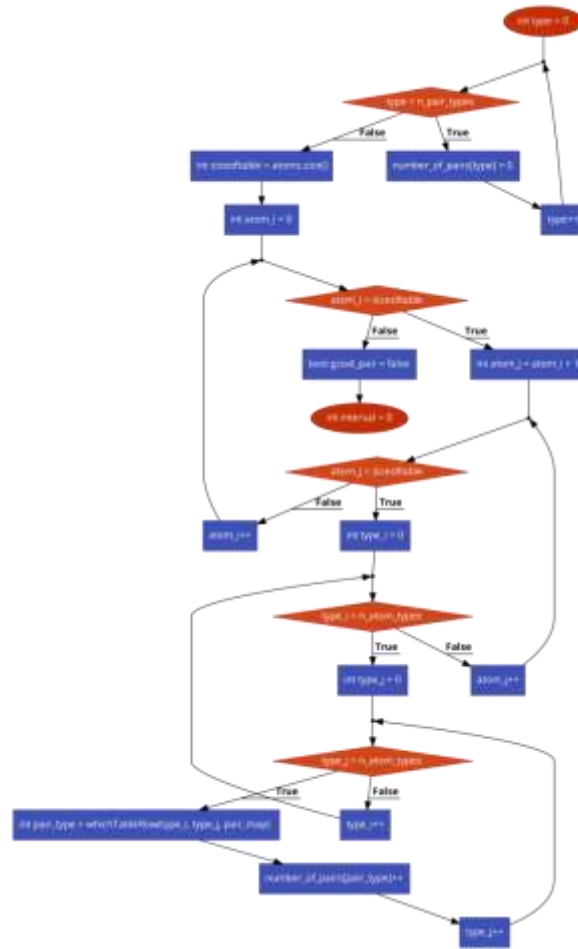


Рис. 2.3. Частина алгоритму для обчислення ПКФ.

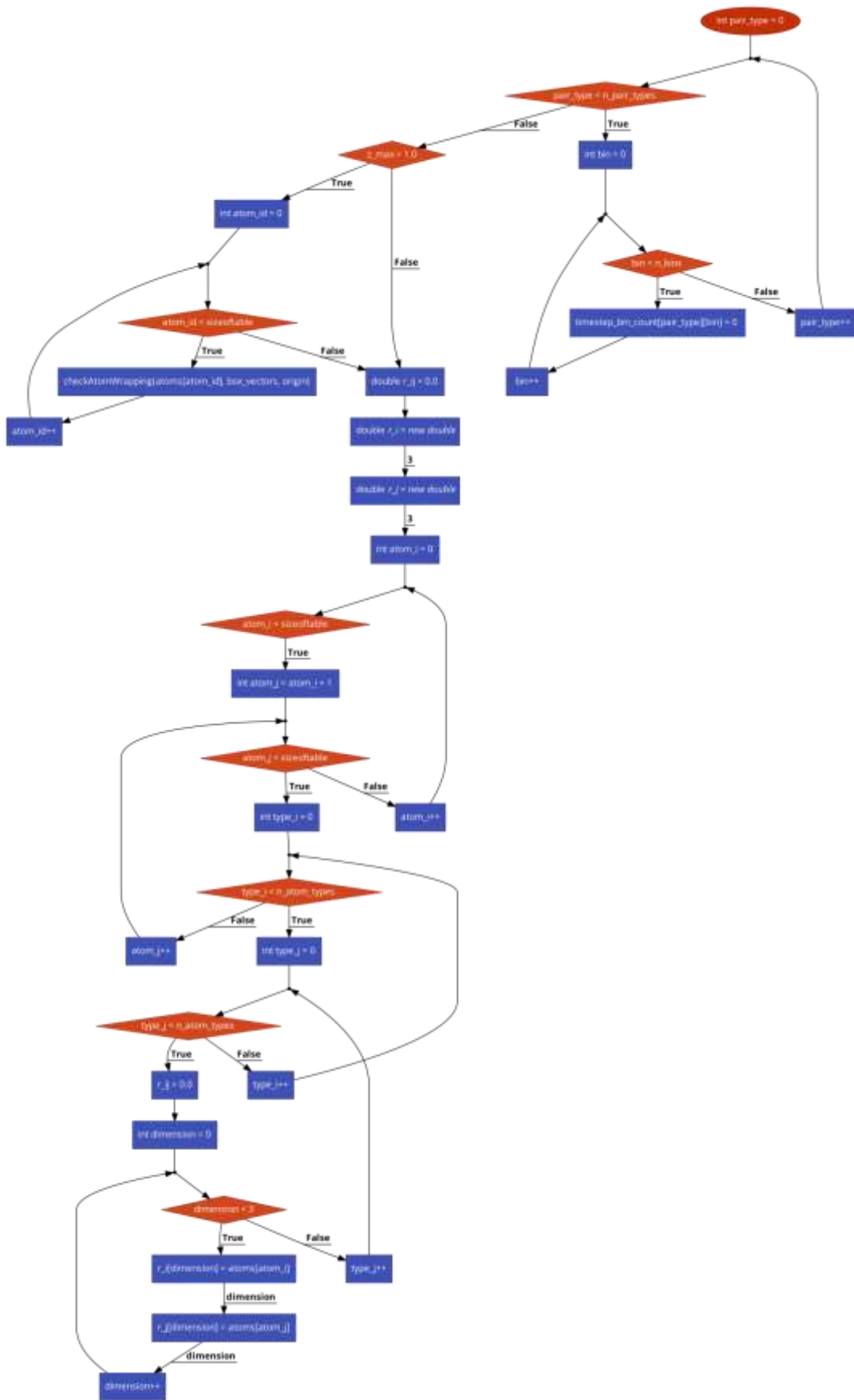


Рис. 2.4. Частина алгоритму для обчислення ПКФ (продовження).

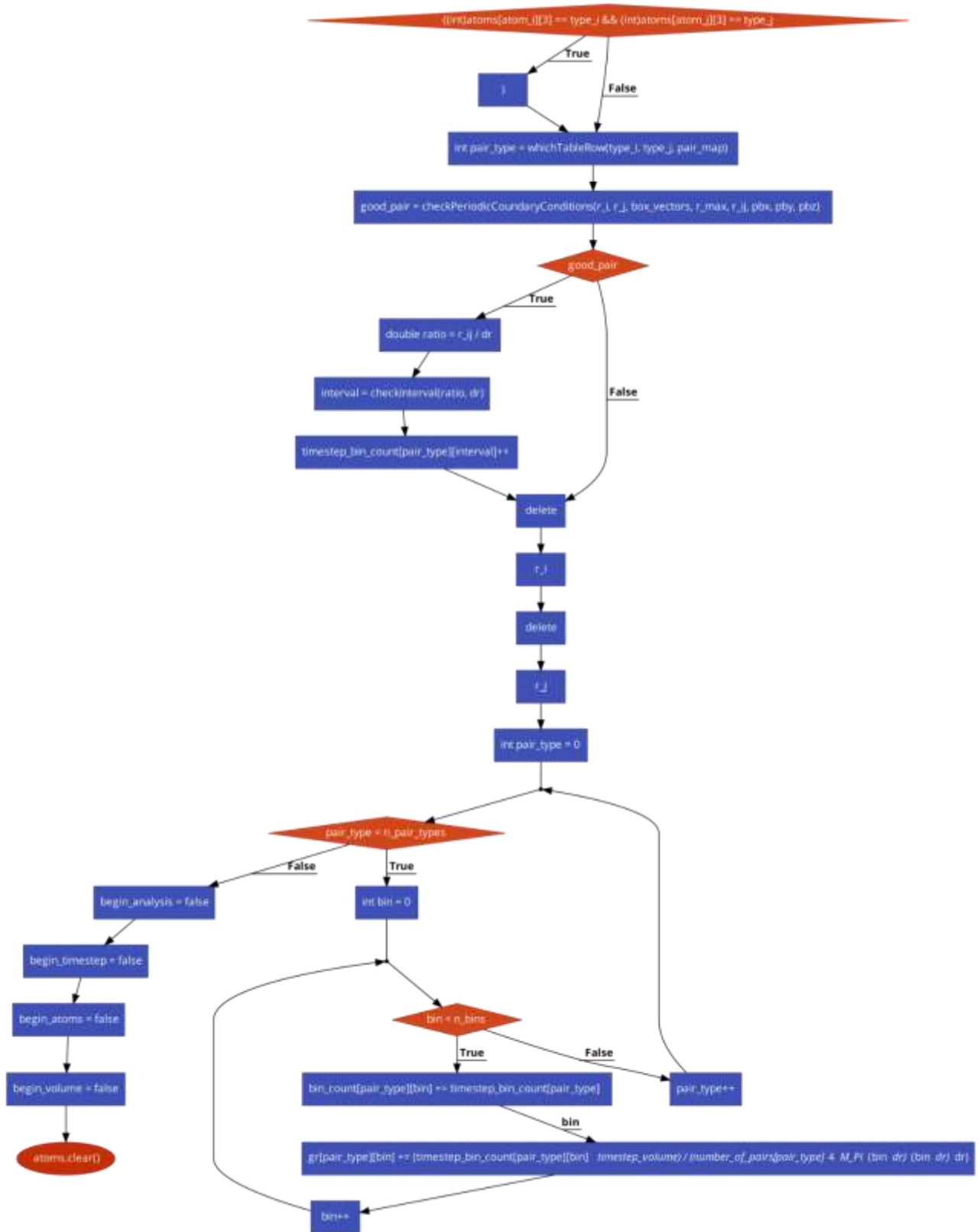


Рис. 2.5. Частина алгоритму для обчислення ПКФ (продовження).

## 2.7. Алгоритм обчислення профілю густини.

Для розрахунку профілів густини був реалізований простий алгоритм. Під час зчитування розмірів комірки для поточного кроку часу обчислюється  $\text{bin}$ ,  $\text{bin}$  — це діапазон відстаней, який ми отримуємо, поділивши вісь  $z$  на кількість атомних шарів. У кожному шарі обчислювали кількість атомів кожного типу та густину у площині та концентрацію певного типу атомів. Такий алгоритм повторювали для наступних часових кроків і в кінці усереднювали дані за всіма часовими кроками (код програми наведено у додатку Б).

## 2.8. Алгоритм обчислення часу стрибка атома.

Для розрахунку часу стрибка атомів при моделюванні поверхневої дифузії спочатку розраховували відстань від початкового до наступного положення атома та обчислювали його середньоквадратичне переміщення (Рис. 2.10-2.12).

На наступному кроці відбувалася перевірка знака відстані між  $i$  та  $i+1$  кроками за часом, якщо інтерпретація знаку зміни відстані відповідає стрибку атома. У векторному контейнері зберігалися зміни координат.

Між збереженими спеціальними координатами розраховувалися відстані. Якщо зміщення атома виявилось більше або дорівнювало 75% діаметра атома Si, це зміщення ми вважали стрибком.

## 2.9. Загальні та типові параметри реалізації процесу моделювання.

Моделювання виконувалося головню в ізотермічно-ізобаричному ансамблі (NPT), але в деяких випадках було використано канонічний ансамбль (NVT) з ортогональною коміркою моделювання, що містить ~8000-30000 атомів. Під час розрахунків були використані періодичні граничні умови. Крім того, для моделювання тонких плівок вздовж осі  $z$  задавали неперіодичні та фіксовані граничні умови. Часовий крок в процесі

моделювання дорівнює 1 фемтосекунді. Термодинамічні змінні зберігаються на кожному часовому кроці. Файли дамів записуються через кожні 1000 часових кроків. Тривалість врівноважуючого етапу моделювання, який використовували для досягнення стану близького до рівноважного, становить 200 000 кроків за часом, для основного етапу моделювання беремо мінімум 400 000 кроків за часом. Тим не менш, для конкретного моделювання вищезгадані параметри змінювали, про що вказано в наступних розділах. Початкові швидкості атомів встановлювали відповідно до розподілу Максвелла–Больцмана з різними ймовірностями, щоб отримати хороші статистичні результати.

## **Висновки до розділу 2.**

1. З метою вивчення границі між фазами для систем метал-кремній було запропоновано алгоритми моделювання атомної структури використовуючи пакет LAMMPS.
2. Для аналізу результатів моделювання використано власні комп'ютерні алгоритми.
3. Для дослідження міжфазної границі використано розподіл атомної густини та концентрації компонент в напрямі перпендикулярному до межі розділення.
4. Для вивчення конфігурації атомів на межі рідкої та кристалічної фаз використано двовимірні та тривимірні парціальні функції розподілу атомів.

## Розділ 3. Структура та властивості поверхневих шарів розплавів.

### 3.1. Структура поверхні рідкого кремнію.

На початку 50-х років минулого століття кремній став основним матеріалом для електроніки та досі, після 70 років, він залишається основним матеріалом, який використовується в напівпровідниковій електроніці, попри значний прогрес у вивченні інших видів матеріалів [50]. Причина цього полягає в тому, що кремній виявляє унікальний набір властивостей, які є стабільними в часі і в широкому діапазоні температур.

Багато технологічних процесів отримання монокристалічного кремнію та напівпровідникових приладів на його основі супроводжується процесами плавлення-кристалізації, в яких важливу роль відіграє межа розділу між рідкою та кристалічною фазами. Детальна інформація про структуру міжфазової області дасть змогу керувати процесом формування кристалічного кремнію із заданою дефектністю, а відповідно і властивостями.

Моделювання матеріалів методом молекулярної динаміки зазвичай спряжені з проблемою вибору потенціалу міжатомної взаємодії. При його виборі важливо, щоб він описував максимальну кількість властивостей матеріалу. Проте, дуже часто потенціали взаємодії для багатокомпонентних матеріалів не досконало описують взаємодію між атомами окремих компонент. Тому, нами було перевірено три потенціали взаємодії, використані в наступних розділах для моделювання бінарних систем (Si-Al, Si-Au, Si-Cu), на предмет їх здатності відтворювати структурні та енергетичні властивості чистого кремнію. Базовий потенціал MEAM Баскеса [32] відхилено, тому що для чистого кремнію всі три потенціали використовували параметри для обчислення енергій Роуза з Баскеса, але рівняння Роуза було видозміненим.

Основним фактором при виборі потенціалу взаємодії була температура плавлення, оскільки решта параметрів майже ідентичні. Потенціал ADP [38] відрізнявся низькою температурою плавлення чистого кремнію. На

наступному етапі був використаний метод сендвіча для визначення температури плавлення в ансамблі NVT [43].

Для перевірки достовірності структурних досліджень отриманих з використанням різних потенціалів для кремнію нами було проведено моделювання структури кремнію за різних температур та порівняно результати зі структурними даними отриманими експериментальними методами. Основним критерієм вказаної перевірки була узгодженість експериментальних парних кореляційних функцій та функцій отриманих методом молекулярної динаміки.

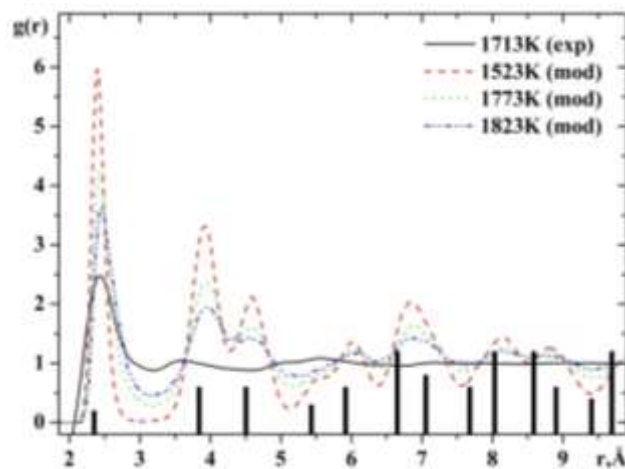


Рисунок 3.1. Експериментальні та розраховані ПКФ для об'ємного Si за різних температур обчислені для кристалічної частини модельної комірки.

Здійснений розрахунок, використовуючи потенціал MEAM [35].

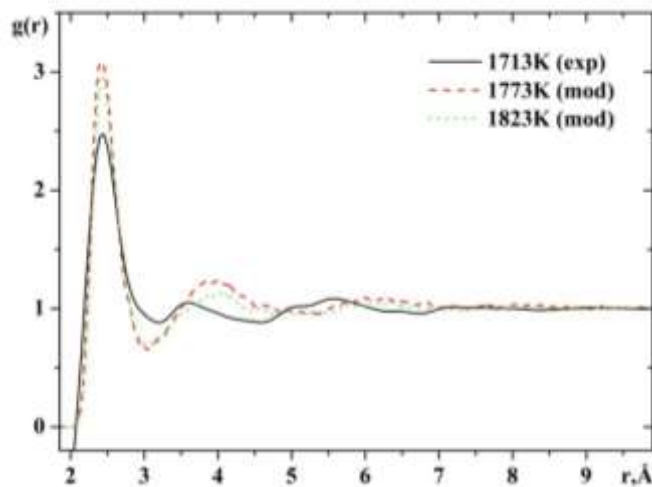


Рисунок 3.2. Експериментальні та розраховані ПКФ для об'ємного Si при температурі 1773K.



Як впливає з результатів моделювання структури кремнію нижче та вище температури плавлення та порівняння модельованих та експериментальних радіальних функцій розподілу атомів (Рис. 3.1, 3.2) в модельованому розплаві спостерігається добре узгодження цих функцій в області першого максимуму. За температури вище 1773К кремній є повністю розплавлений.

Крім того, в області другого максимуму радіальних функцій розподілу наявні незначні максимуми, положення яких є близьким до положень максимумів функцій розподілу кристалічного кремнію. Тому, описані відмінності радіальних функцій розподілу може свідчити про наявність в структурі модельованого кремнію атомних груп зі структурою близькою до кристалічної, що на нашу думку зумовлено відхиленням від рівноважного стану моделі при заданій температурі. Очевидно, що причиною цього є недоліки вибраного нами потенціалу міжатомної взаємодії MEAM [35], або недостатня тривалість моделювання, що не дало змогу досягти рівноважного стану системи. Як виявилось, збільшення тривалості моделювання усуває цю проблему.

Для розуміння процесу плавлення кремнію нами було здійснено візуалізацію атомного розподілу в модельних комірках з кремнієм за різних температур та на різних часових інтервалах моделювання (Рис. 3.3.). На цьому рисунку різними кольорами виділено атомні конфігурації зі структурою алмазу (синій колір) та структурою рідини (сірий колір). Перехідний шар між рідкою та кристалічною фазою показано проміжним кольором. Конфігурації атомів на рисунку 3.3 (а-в) відображають структуру кремнію перед закінченням плавлення, про що свідчить наявність значної кількості кристалічної фази. На рисунку 3.3, в показано кремній в різкому стані на останньому кроці моделювання. Необхідно зазначити також, що за температури 1523К (Рис.3.3, а) кремній не розплавився навіть до завершення моделювання. Це зрозуміло, оскільки це є температура нижча температури

плавлення. В цьому випадку лише поверхневі атоми формують неупорядковану структуру внаслідок не насиченості міжатомних зв'язків.

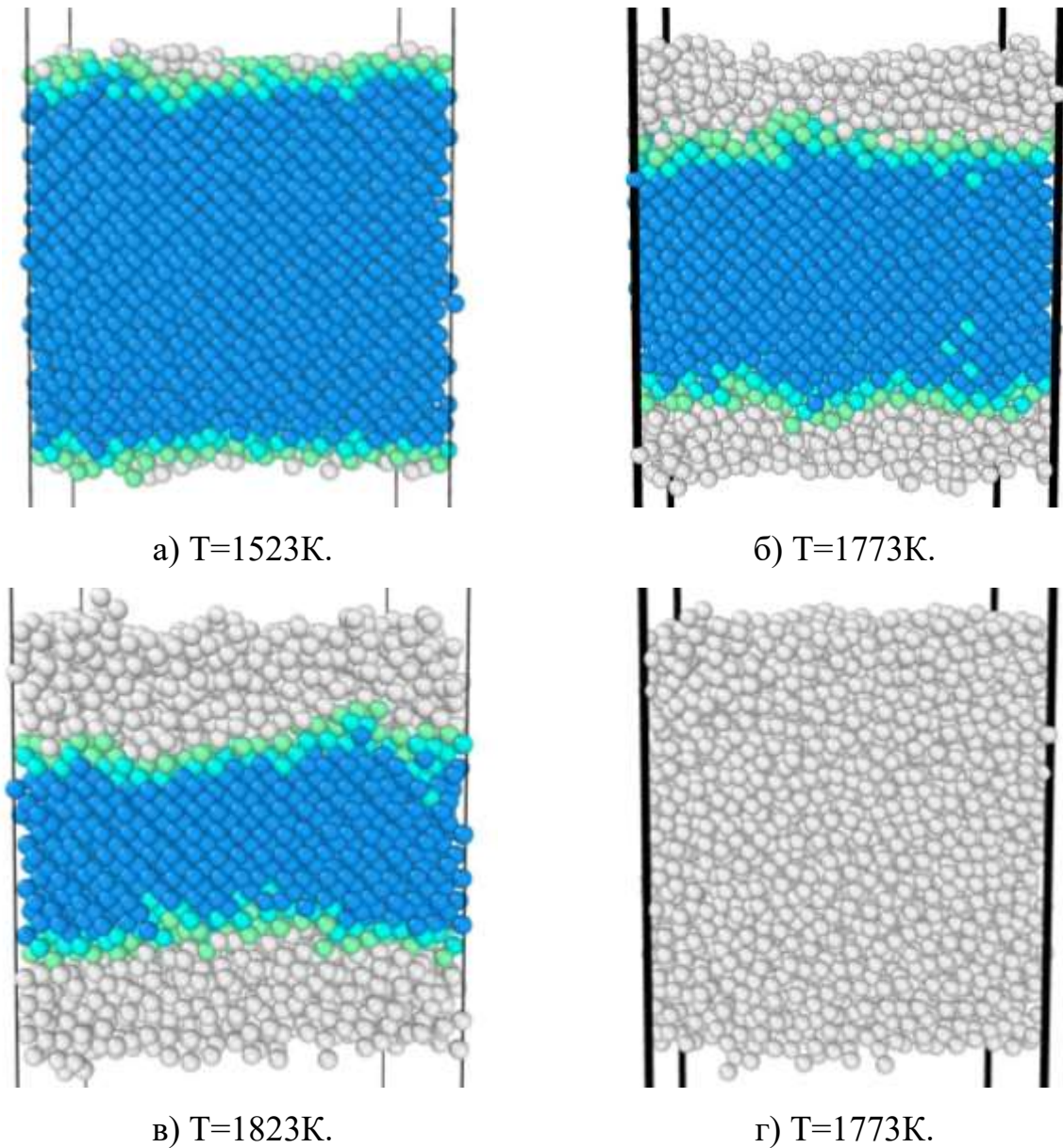


Рис. 3.3. Розподіл атомів в модельній комірці кремнію за різних температур та часу моделювання

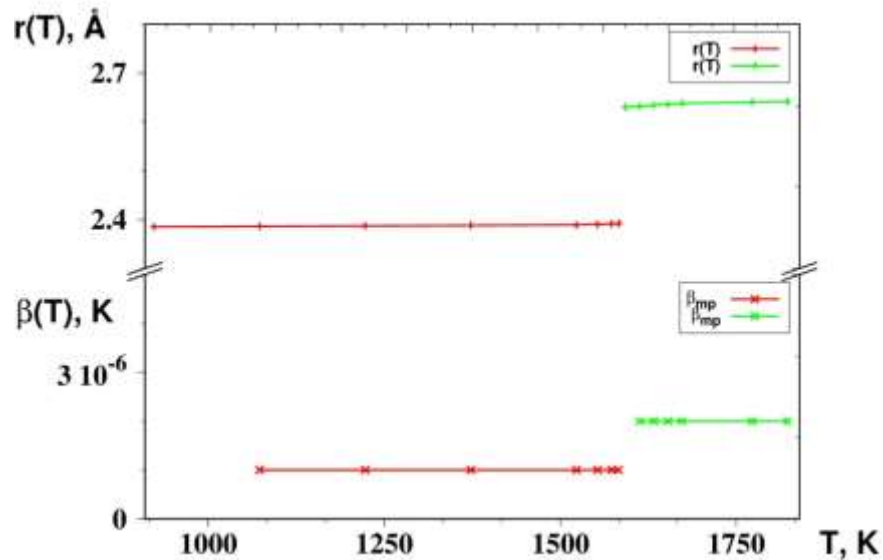


Рисунок 3.4. Температурні залежності найбільш імовірних міжатомних відстаней та коефіцієнта об'ємного розширення кремнію.

Використовуючи параметри, отримані з аналізу парних кореляційних функцій можна додатково визначити температуру плавлення. Зокрема, за температурою за якої відбувається стрибкоподібна зміна найбільш імовірних міжатомних відстаней та коефіцієнта об'ємного розширення (Рис. 3.4) встановлено, що температура за якої відбувається плавлення відповідає 1673 К, що є близьким до експериментального значення.

Зважаючи на те, що основною метою роботи було дослідження атомної структури поверхні розплавів та міжфазної границі, нами було вивчено структуру поверхневих шарів кремнію та обчислено квазідвовимірні функції розподілу для тонких атомних шарів на різній відстані до поверхні.

Для дослідження вільної поверхні рідкого кремнію спочатку моделювання здійснювали для тривимірного кремнію в кубічній модельній комірці, з періодичними граничними умовами, що застосовуються у всіх трьох вимірах, при заданій температурі. В результаті моделювання отримували радіальні функції розподілу, які описують структуру розплаву у трьох вимірах

Для створення вільної поверхні розміри модельної комірки вздовж осі  $z$  збільшували приблизно в три рази і періодичні граничні умови в цьому напрямі не використовували. Після моделювання вздовж осі  $z$  модельної комірки було виділено п'ять найближчих до поверхні шарів з атомами в яких міститься приблизно три моноатомних шари кремнію. Для кожного з цих шарів було обчислено квазідвовимірні парні кореляційні функції, міжатомні відстані та координаційні числа.

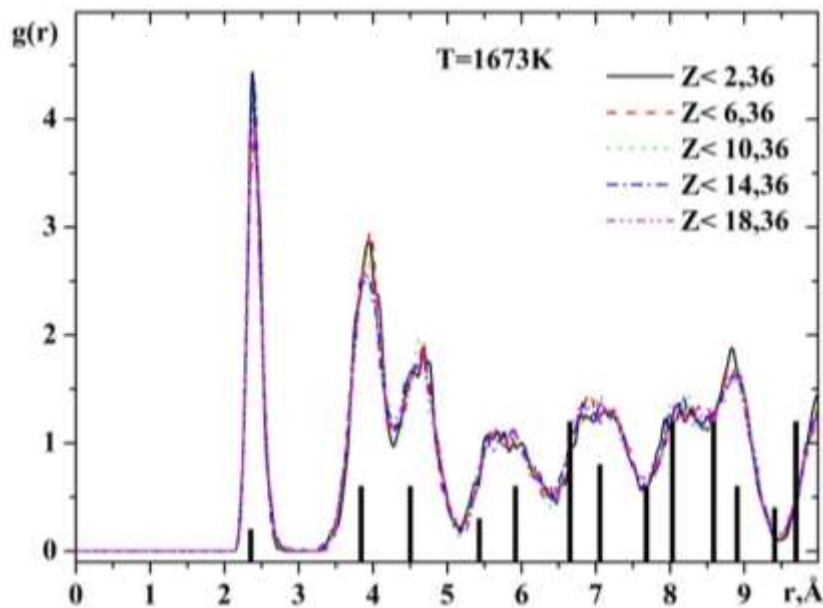


Рисунок 3.5. Двовимірні радіальні функції розподілу рідкого кремнію за температури 1673 К для п'яти шарів на різній відстані до поверхні

На рисунку 3.5. наведено двовимірні парні кореляційні функції кремнію поблизу вільної поверхні. Як бачимо, функції розподілу за своїм профілем свідчать про впорядкування атомів, яке подібне до кристалічного стану, хоча відстані між атомами в координаційних сферах кремнію отримані в результаті моделювання є більшими порівняно з відстанями в кристалічному стані. Про це свідчить добре співпадіння основних максимумів функцій атомного розподілу з положенням координаційних сфер кристалічного кремнію. Вказана особливість зумовлена поверхневим впорядкуванням атомів та формуванням шару товщиною декілька атомних шарів, структура якої є близькою до структури кремнію в кристалічному стані.

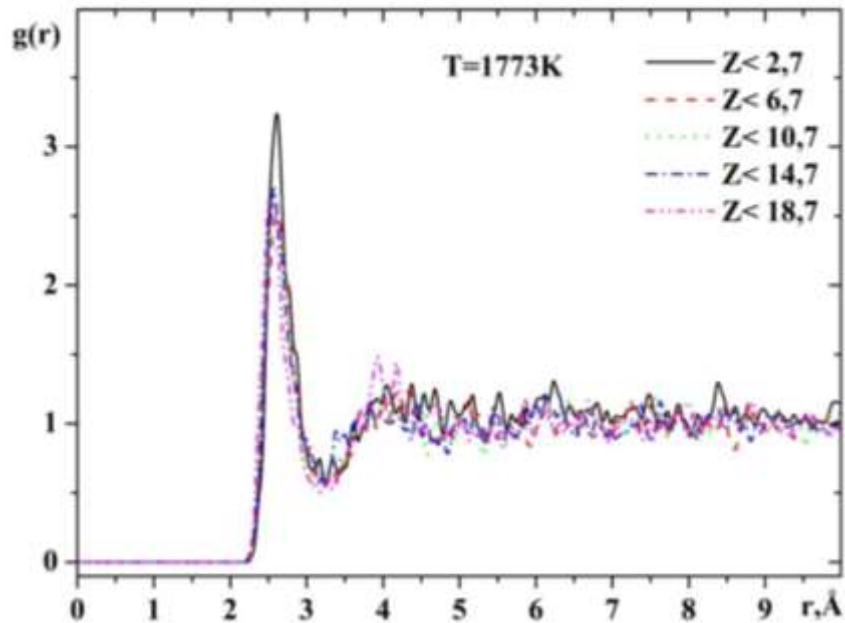


Рисунок 3.6. Парні кореляційні функції обчислені для рідкого кремнію за температури 1773 К для п'яти шарів на різній відстані до поверхні

За температури на 100 К вище точки плавлення функції розподілу не містять максимумів, які відповідають кристалічному кремнію, хоча висота головного максимуму для першого шару атомів є найвищою (Рис. 3.6). Крім того, парні кореляційні функції не виявляють чітких максимумів поза другим піком що вказує на зменшення ступеня впорядкування на відстанях 5-6Å між атомами.

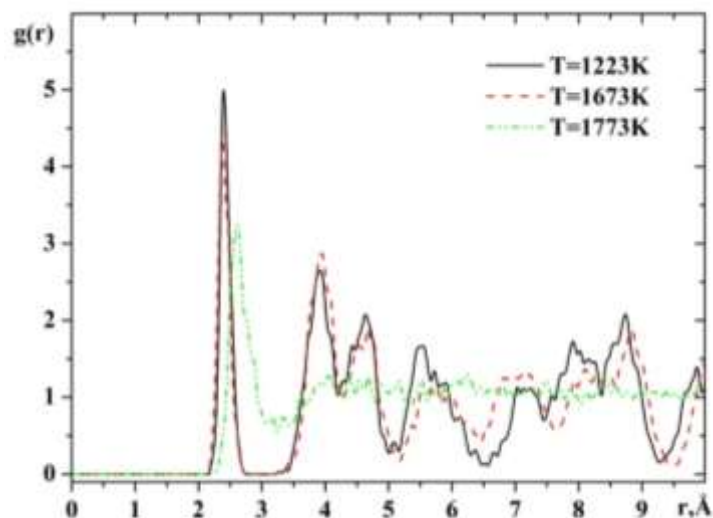


Рисунок 3.7. Парні кореляційні функції для першого шару атомів кремнію за різних температур.

Окремо нами було проаналізовано трансформацію структури кремнію в об'ємі модельованої комірки та на поверхні залежно від температури. Для цього було розраховано поверхневі (Рис. 3.7) та об'ємні парні кореляційні функції для різних температур. Для шару атомів які знаходяться на поверхні впорядкування спостерігається до температури 1673К. За вищих температур атомного впорядкування подібного кристалічному стану на поверхні рідкого кремнію не спостерігається.

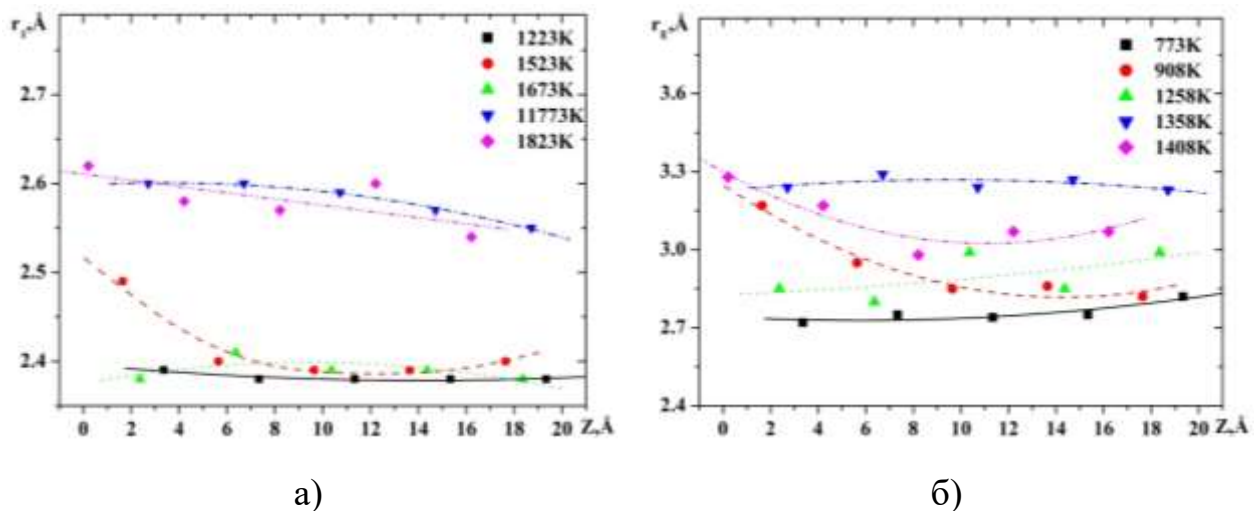


Рисунок 3.8. Залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней (а) та межі першої координаційної сфери (б) від глибини атомного шару для різних температур

Важливу інформацію про структуру поверхневих шарів кремнію за різних температур дає аналіз найбільш імовірних міжатомних відстаней (Рис. 3.8, а) та межі першої координаційної сфери (Рис. 3.8, б), яку визначали за положенням мінімуму за першим максимумом функції радіального розподілу. Стрибок найбільш імовірних міжатомних відстаней вказує на температуру плавлення, що виявляється не тільки для міжатомних відстаней що містяться в об'ємі, але й для поверхневих атомів. Цікавою є поведінка міжатомних відстаней та межі першої координаційної сфери залежно від відстані до поверхні. Зокрема, зі збільшенням відстані до поверхні найбільш імовірні міжатомні відстані зменшуються, а межа першої координаційної сфери зміщується в область більших відстаней. Проте повний аналіз цих

залежностей можливий лише за наявності інформації про координаційні числа залежно від відстані до поверхні. Для цього нами було обчислено координаційні числа та побудовано їхній розподіл (Рис. 3.9).

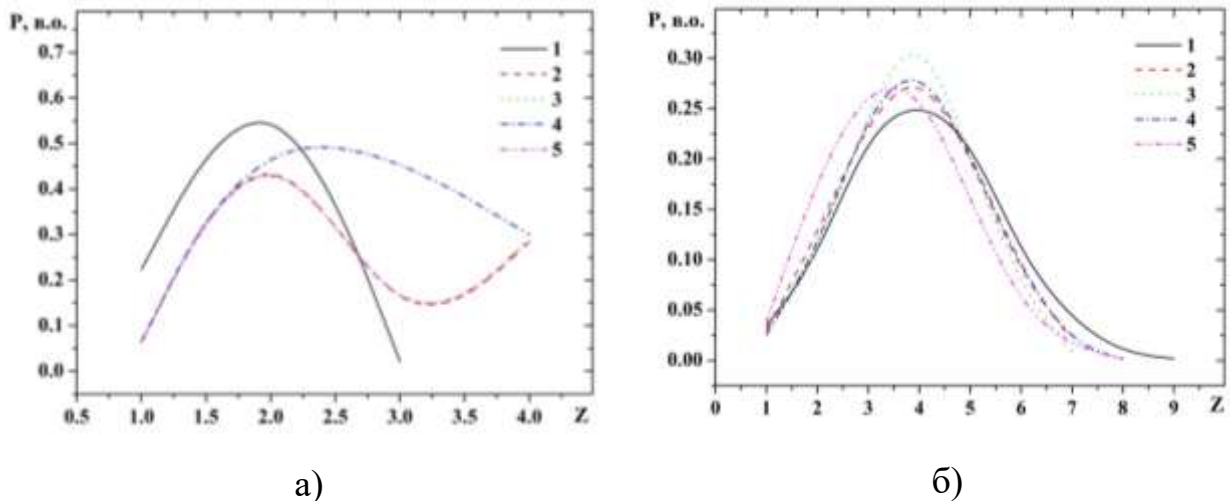
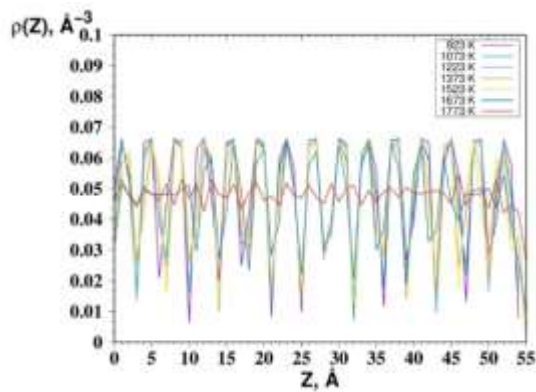


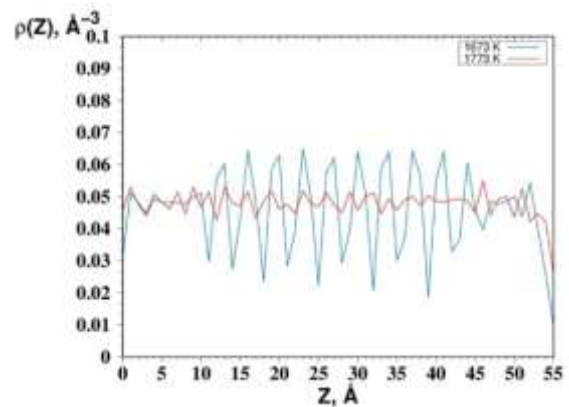
Рис. 3.9. Розподіли координаційних чисел для різних атомних шарів кремнію для температур 1223 К (а) та 1773К (б)

Перше, що впливає з цих розподілів є те, що найбільш імовірні координаційні числа становлять два-три до температури плавлення та чотири, для вищих температур. Крім того, спостерігаються лише невеликі зміни в розподілах для різних атомних шарів. Такі залежності координаційних чисел залежно від відстані до поверхні разом з аналізом міжатомних відстаней вказує на зменшення ступеня впорядкування атомів з віддаленням від поверхні кремнію.

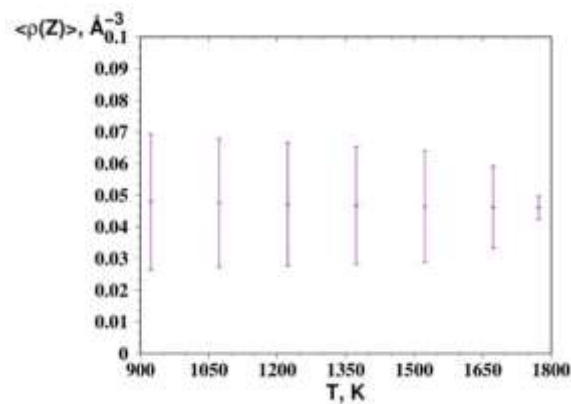
Описаний процес плавлення поверхневих шарів атомів доцільно вивчати аналізуючи профіль густини вздовж осі перпендикулярної до вільної поверхні. Профіль густини вздовж осі Z (Рис. 3.10, а) за температур нижчих температури плавлення чітко демонструє періодичну структуру, що зумовлено впорядкованим розміщенням атомів. При підвищенні температури висота максимумів цієї функції зменшується, а їхня ширина зростає, засвідчуючи тим самим збільшення амплітуди атомних коливань.



а)



б)



в)

Рисунок 3.10. Профіль густини а) у всьому діапазоні температур, б) за температур вище плавлення, в) температурна залежність середньої густини

При температурі близькій до температури плавлення (1673К) профіль густини складається з двох частин з невеликими осциляціями густини на нижній та верхній поверхнях та значними змінами густини в об'ємі кремнію. Така залежність густини матеріалу від відстані до центру модельованої комірки зумовлена плавленням кремнію на вільній поверхні. За вищої температури (1773 К) осциляції профілю густини майже повністю зникають (рис. 3.10, в), що свідчить про повне плавлення кремнію за цієї температури. максимум профілю густини вдвічі менший, ніж при нижчій температурі.



### 3.2. Структура вільної поверхні та міжфазної границі золота за температур близьких до точки плавлення.

Золото є одним з найбільш використовуваних металом завдяки високій електропровідності, унікальним антикорозійним та механічним властивостям. Зокрема, надзвичайно широко його використовують у високоточних пристроях електроніки. Золото вперше було використано для формування металевих контактів, а також транзисторів [51], [52] і продовжує використовуватися для формування електричних контактів у найсучасніших електронних пристроях

Моделювання структури та поверхневих властивостей золота в околі температури кристалізації виконували з використанням MEAM потенціалів міжатомної взаємодії. З метою вибору найоптимальнішого потенціалу було обчислено деякі властивості золота, які порівнювали з аналогічними експериментальними результатами (Таблиця 1). Як бачимо з таблиці, результати обчислені з використанням потенціалу [39] добре узгоджуються з експериментальними даними.

Таблиця 1. Порівняння результатів моделювання золота використовуючи різні потенціали міжатомної взаємодії

Au	MEAM Ruy Cai	Моделювання	Експеримент
Стала ґратки $a(\text{Å})$	4.070	4.061	4.073
Температура плавлення, $T(\text{K})$	1337	1207	1337
Густина, $\rho(\text{Å}^{-3})$	-	0,05665	0.05908
Енергія зв'язку, $E(\text{eV})$	3.93	3.93	3.93

Для моделювання структури вільної поверхні золота в інтервалі температур  $T_{\text{плавлення}} - 150\text{K} < T < T_{\text{плавлення}} + 150\text{K}$  використовували методику аналогічну до описаної в попередньому параграфі [53]. Інтерпретацію структури здійснювали на основі аналізу об'ємних та поверхневих парних кореляційних функцій.

Порівняння поверхневих (двовимірних) та тривимірних парних кореляційних функцій свідчить про значну відмінність їхніх перших

максимумів. Зокрема, за температур нижче точки плавлення перший максимум поверхневих ПКФ розщеплюється на два підмаксимуми, положення першого з яких ( $r=2.8\text{\AA}$ ) є близьким до радіуса першої координаційної сфери кристалічного золота ( $r=2.878\text{\AA}$ ) та найбільш імовірних міжатомних відстаней рідкого золота біля температури плавлення ( $r=2.86\text{\AA}$ ). Положення другого підмаксимуму не співпадає з жодними міжатомними відстанями кристалічного та рідкого золота. Парні кореляційні функції обчислені для тривимірного золота, на відміну від двовимірного випадку, мають симетричні максимуми з положеннями близькими до експериментальних значень.

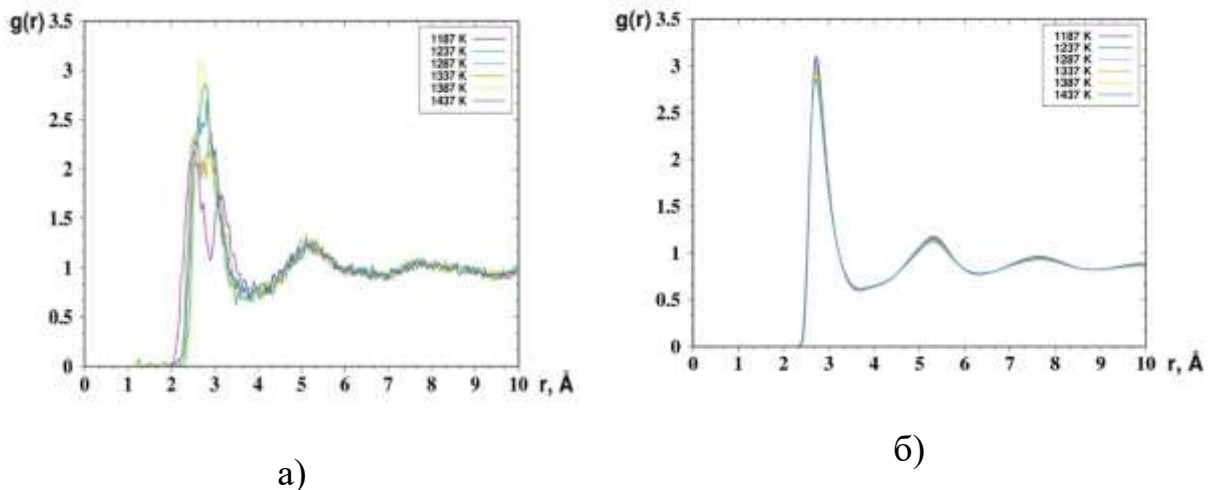
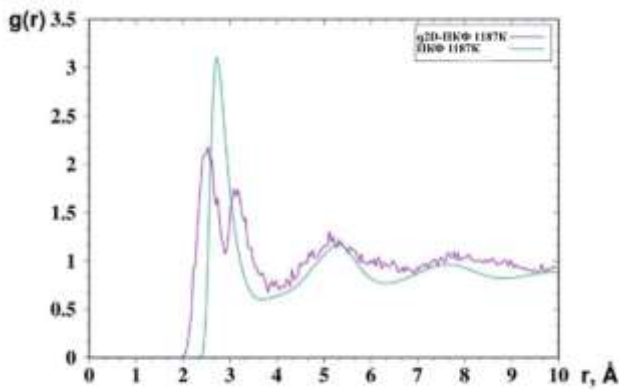
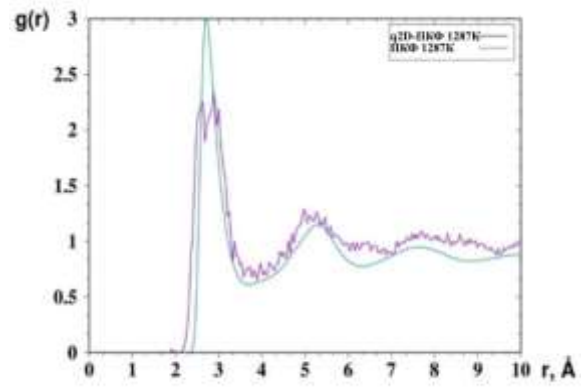


Рисунок 3.11. а) 2D qPCF для поверхні чистого золота, б) 3D PCF для системи чистого золота в об'ємі.

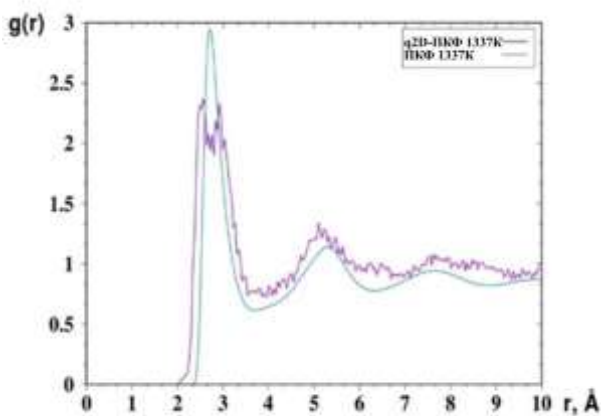
Порівняння поверхневих двовимірних ПКФ з аналогічними тривимірними функціями вказує на те, що розщеплення першого максимуму цієї функції спостерігається до температури 1337 К, тобто до температури плавлення. Проте, зважаючи на профіль поверхневих парних кореляційних функцій за цих температур можемо стверджувати, що поверхня золота є рідкою.



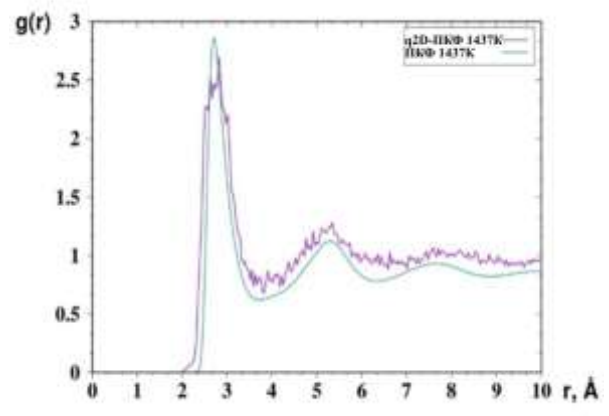
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.12. а) -г) Порівняння q2D PCF і 3D PCF для системи чистого золота

На рис. 3.13. наведено розподіл атомів золота на поверхні модельної комірки. Як бачимо, при температурі 1187 К існує кілька типів кластерів з різним типом атомного упорядкування. Відстань між атомами в цих кластерах відповідає положенню підмаксимумів першого максимуму ПКФ. З підвищенням температури переважаючим стає один тип атомного впорядкування (Рис. 3.13,б), що відображається на профілі максимумів ПКФ.

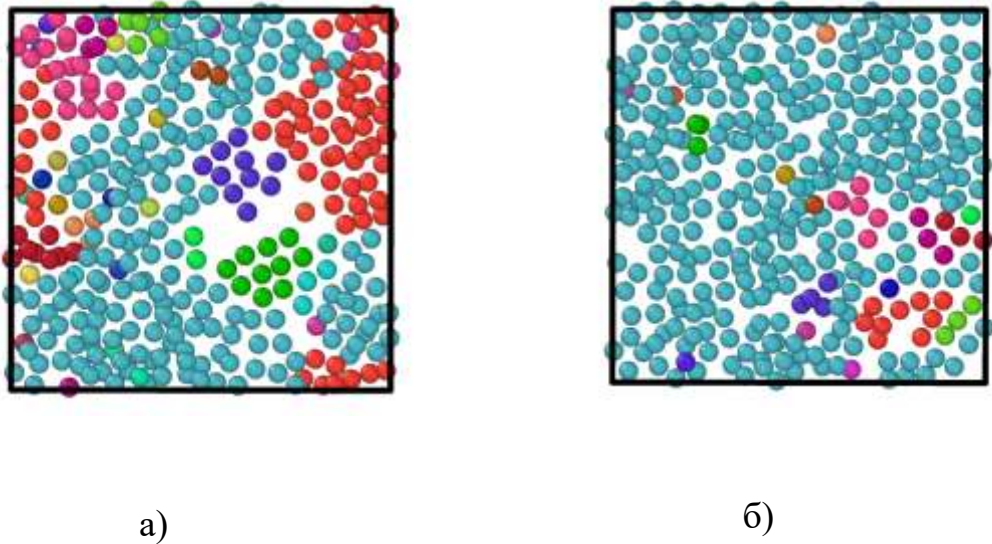
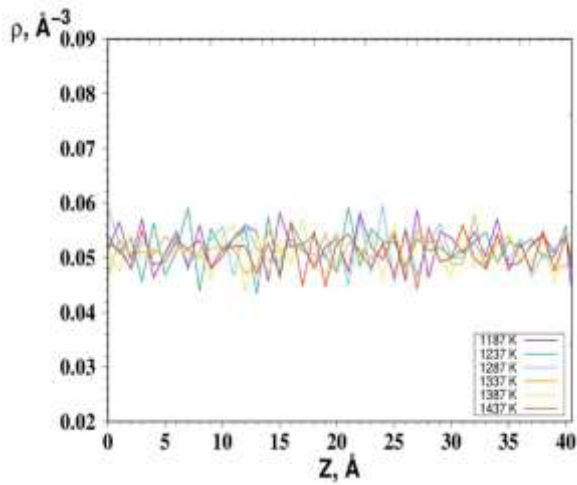


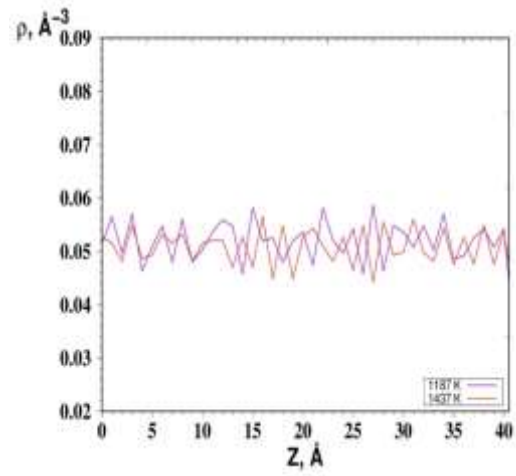
Рисунок 3.13. Розподіл атомів на поверхні золота а) 1187 К, б) 1237 К

Для аналізу розподілу атомів вздовж напрямку перпендикулярного до вільної поверхні (вісь  $Z$ ) було обчислено профіль густини для атомних розподілів золота (Рис. 3.14). Чергування мінімумів та максимумів цієї функції свідчить про невелике впорядкування атомів у паралельних площинах, подібно до площин в кристалах. Зі зростанням температури амплітуда осциляцій зменшується, що спричинене плавленням золота.

Середні значення середньої атомної густини не змінюються у всьому дослідженому інтервалі температур (рис. 3.14, в), а зі збільшенням температури середня густина набуває значення  $0,049 \text{ \AA}^{-3}$  (рис. 3.15), що близьке до експериментального  $0,053 \text{ \AA}^{-3}$  при тій же температурі.

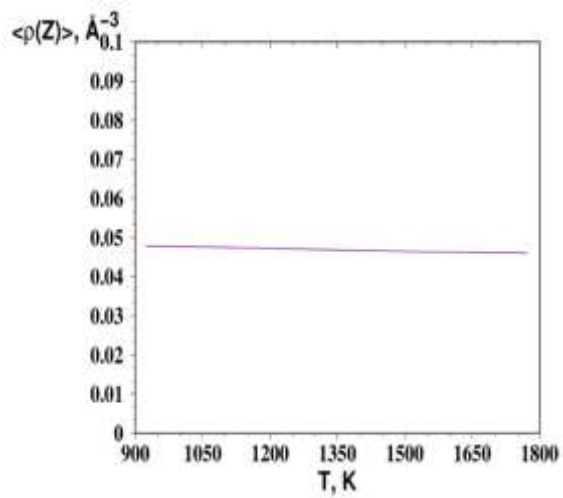


а)

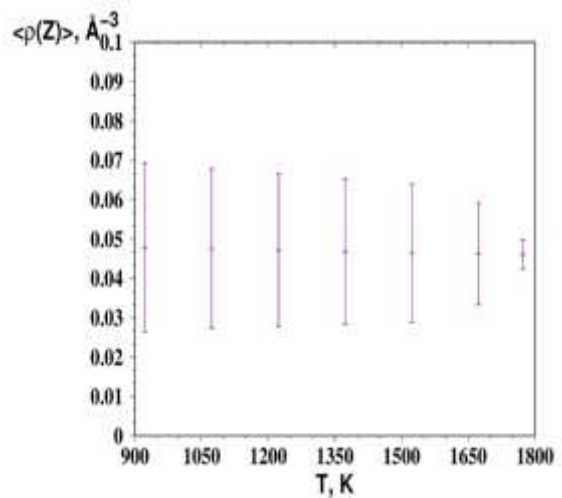


б)

Рисунок 3.14. Профіль густини а) у всьому діапазоні температур, б) за температур після плавлення.



а)



б)

Рисунок 3.15. середня атомна густина поверхневих шарів золота за різних температур

### 3.3. Дослідження структури поверхневих шарів міді за температур в околі точки плавлення.

Мідь є одним з найдешевших матеріалів, має високі значення електричної та теплопровідності, і тому все частіше використовується як матеріал в електроніці в якості провідників для заміни Al [54], [55], [56]. В основному властивості тонких шарів металів на поверхні напівпровідників та їхня взаємодія залежать від технології їх отримання [57]. Однак у багатьох випадках їх властивості також залежать від подальшої обробки. Зокрема, відпал може змінити мікроструктуру, електричні та механічні властивості плівок [58], [59], [60]. Дослідження поверхневих атомних шарів міді залежно від глибини не піддається експериментальним дослідженням, тому в цьому випадку найбільшу інформацію стосовно цього питання можна отримати за результатами комп'ютерного моделювання.

Моделювання міді здійснювали в комірці у формі прямокутного паралелепіпеда в яку було поміщено атоми що заповнювали куб розміри якого у напрямках  $x$  та  $y$  співпадали з розмірами комірки. В напрямі осі  $z$  розміри модельної комірки були набагато більшими за розмір блоку з атомами з метою забезпечення умов існування вільної поверхні. Структуру поверхневих шарів аналізували залежно від відстані до поверхні ( $Z$ ).

З метою вибору найоптимальнішого потенціалу взаємодії для моделювання міді, нами було обчислено параметри, які можна співставити з експериментальними результатами. Результати обчислень наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Порівняння результатів моделювання міді використовуючи різні потенціали міжатомної взаємодії

Cu	MEAM Jelinek	Моделювання	Експеримент
Стала ґратки $a(\text{Å})$	3.62	3.59	3.62
Температура плавлення, $T(\text{K})$	–	1244	1358
Атомна густина, $\rho(\text{Å}^{-3})$	–	0.08272	0.08493
Енергія зв'язку, $E(\text{eV})$	3.54	3.54	3.54

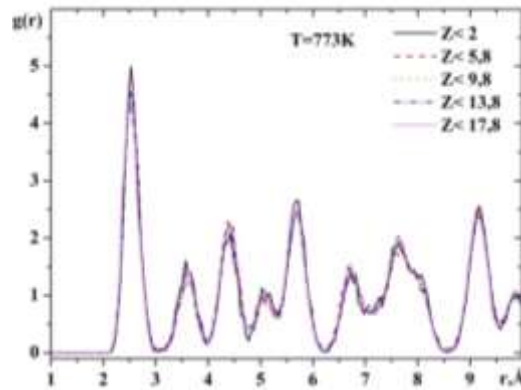


Рисунок 3.16. Двовимірні ПКФ обчислені для міді за температури 773К для атомних шарів різної відстані до поверхні.

Основним джерелом інформації для аналізу поверхневої структури міді, порівняно з тривимірним випадком, були, як і в попередніх випадках, двовимірні та тривимірні парні кореляційні функції.

Профіль парних кореляційних функцій за температур близьких до точки плавлення (Рис. 3.17) вказує на відсутність слідів дальнього порядку, що спостерігається у випадку температури 773 К (Рис. 3.16). Крім того, перший максимум цих функцій є симетричним з гострим максимумом, що свідчить про наявність одного типу атомного впорядкування на поверхні та об'ємі міді.

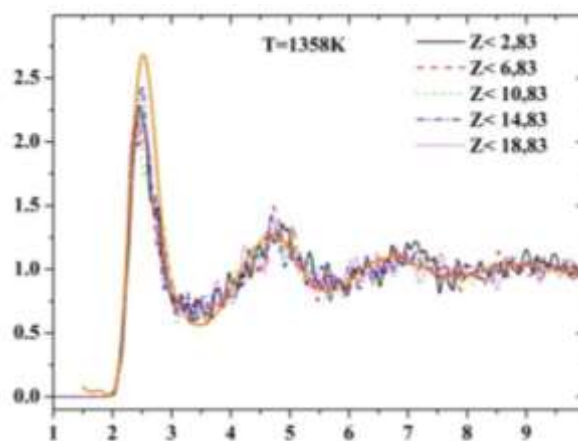


Рисунок 3.17. Двовимірні ПКФ обчислені для міді за температури 1358К для атомних шарів на різній відстані до поверхні атомної конфігурації.

Порівняння положень перших максимумів парних кореляційних функцій розрахованих для атомних шарів на різній відстані від поверхні вказує на зменшення найбільш імовірних міжатомних відстаней порівняно з тривимірним випадком. Таке їхнє зменшення залежно від відстані до поверхні (рис. 3.18,а) пов'язане з впорядкуванням атомів на поверхні в рамках ближнього оточення. З іншого боку, радіус межі першої координаційної сфери майже не змінюється, або незначно зростає (рис. 3.18,б). Така поведінка основних структурних параметрів впливає на зміни вільного об'єму, аналіз поведінки якого буде здійснено згодом.

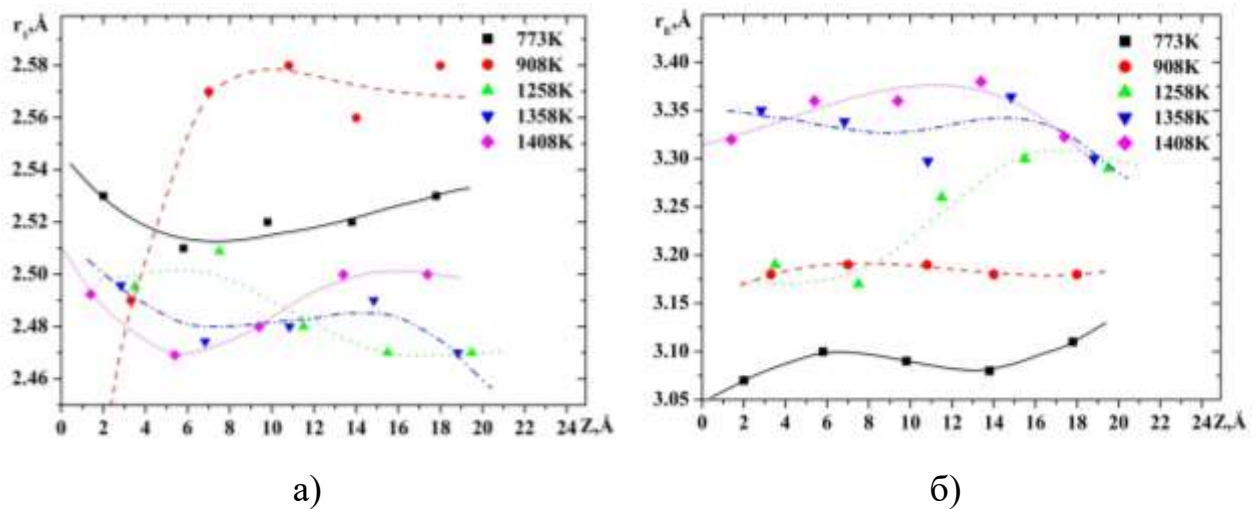


Рис. 3.18. Залежність найбільш імовірних міжатомних відстаней (а) та межі першої координаційної сфери (б) від глибини розміщення атомного шару для різних температур.

Парні кореляційні функції було використано також для аналізу структури верхніх шарів міді товщиною 4 Å за різних температур (Рис. 3.19). Як бачимо, для верхнього (першого) шару атомів міді сліди кристалічної структури простежуються лише за температури 773К (Рис. 3.19,а), тоді як для другого шару кристалічна структура наявна і за температури 908К (Рис. 3.19, б). Зазначена особливість вказує на поверхневе розупорядкування атомів міді за температур набагато нижчих точки плавлення міді за рівноважних умов, що можна пояснити поверхневим плавленням міді за рахунок відмінності енергетичного стану поверхневих атомів та атомів в об'ємі речовини.



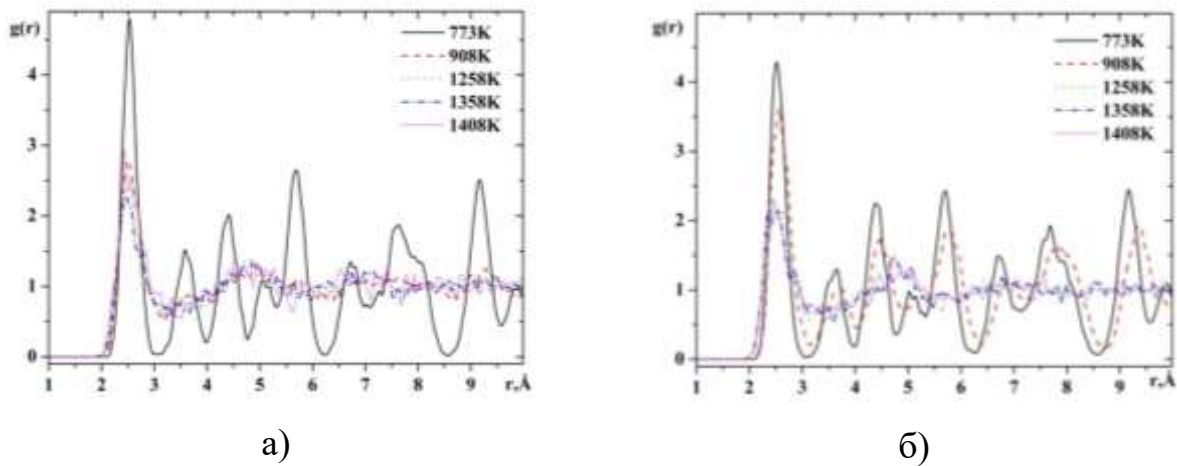


Рис. 3.19. Парні кореляційні функції міді для першого (а) та другого (б) шару атомів за різних температур

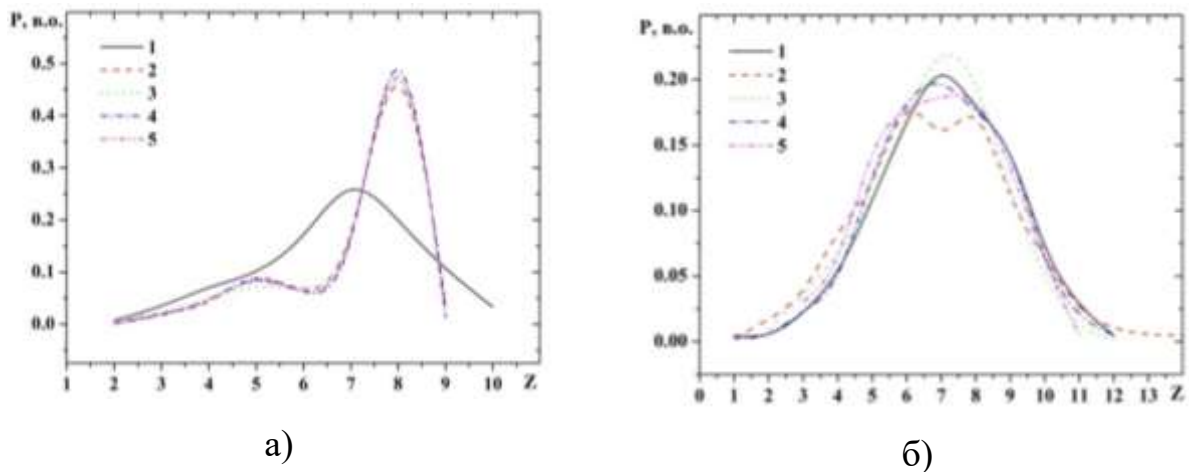


Рис. 3.20. Розподіл координаційних чисел міді для температур 908 К (а) та 1358 К (б) залежно від відстані до поверхні.

Координаційні числа як для кристалів, так і для рідин дають важливу інформацію про структуру. Кількість атомів, які припадають на першу координаційну сферу свідчить про ступінь впорядкування атомів, а також про щільність атомного впорядкування. Розподіли координаційних чисел за різних температур залежно від відстані до поверхні (Рис. 3.20) свідчать про суттєву їхню залежність від глибини розташування шару атомів. Як бачимо, за температури 908К найбільш імовірні значення координаційних чисел першого шару атомів містяться поблизу значення сім, тоді як для наступних атомних шарів це значення набуває величини вісім. Останні значення координаційних чисел вказують на формування структури з розміщенням

атомів в кубічній об'ємноцентрованій ґратці. Подібний розподіл координаційних чисел притаманний також для температури 773 К.

За вищих температур максимум кривої розподілу координаційних чисел припадає на значення близьке до семи, хоча для другого шару атомів для всіх температур вище 908 К максимум розподілу розділяється на два підмаксимуми з положеннями шість та вісім, що характерне для кристалічних структур з кубічною примітивною та об'ємноцентрованою ґратками. Потрібно зазначити, що в кристалічному стані для міді характерне координаційне число 12, а в рідкому стані – 11,3.

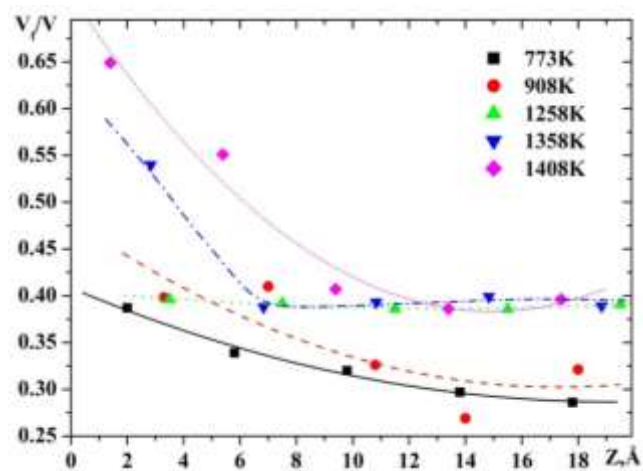
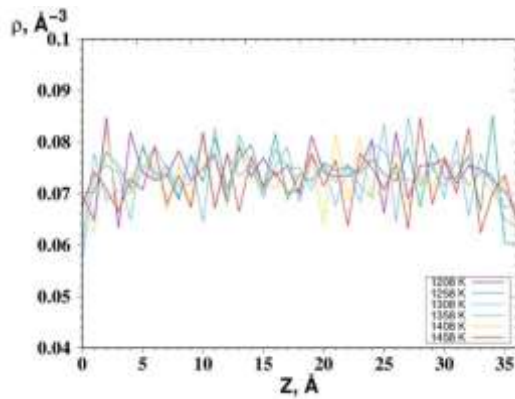


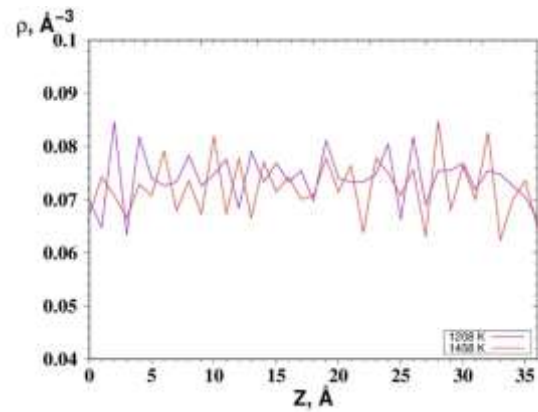
Рис. 3.21. Залежність величини відносного вільного об'єму для міді від відстані до поверхні для різних температур.

Однією з важливих характеристик атомного впорядкування неупорядкованих систем є вільний об'єм та його залежність від відстані до поверхні матеріалу. Як бачимо з рисунка 3.21, загальною рисою цієї залежності є досить великі значення вільного об'єму в поверхневих шарах міді та його зменшення в напрямі до центру модельної комірки. На великих відстанях від поверхні значення вільного об'єму є співмірним з відповідною величиною для кристалічної міді. Такі великі значення вільного об'єму на поверхні міді сприяє інтенсифікації поверхневої дифузії, що стає більш важливим у випадку двокомпонентних та багатоконпонентних систем.

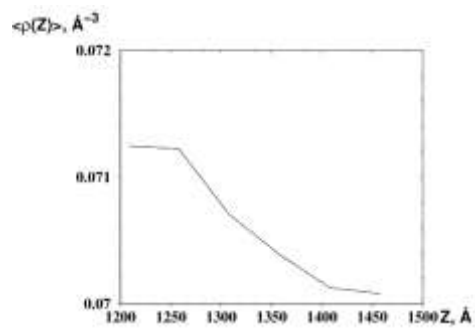
Профіль густини вздовж осі  $Z$  для досліджених температур (Рис. 3.22) не виявляє осциляцій притаманних кристалічним матеріалам, що вказує на розмивання атомних площин внаслідок теплового руху атомів.



а)



б)



в)

Рисунок 3.22. Профіль густини а) у всьому діапазоні температур, б) за температур після плавлення, в) температурна залежність середньої атомної густини

### 3.4. Вивчення структури поверхні та міжфазної границі алюмінію біля температури плавлення.

Алюміній як і золото та мідь є металом з високими значеннями електропровідності та добрими антикорозійними властивостями. Зважаючи на те, що він є дешевшим порівняно зі згаданими двома металами, його часто використовують як провідний матеріал а також в якості матричного компонента в композитах з металевою матрицею.

Нанорозмірні острівці алюмінію використовують в плазмоніці як активний елемент. Плазмонна частота алюмінію вища, ніж у золота, і дозволяє спостерігати поверхневий плазмонний резонанс в ультрафіолетовій області спектру. [54]

Плазмонічні наноструктури алюмінію відкривають доступ до короткохвильових областей спектру [55].

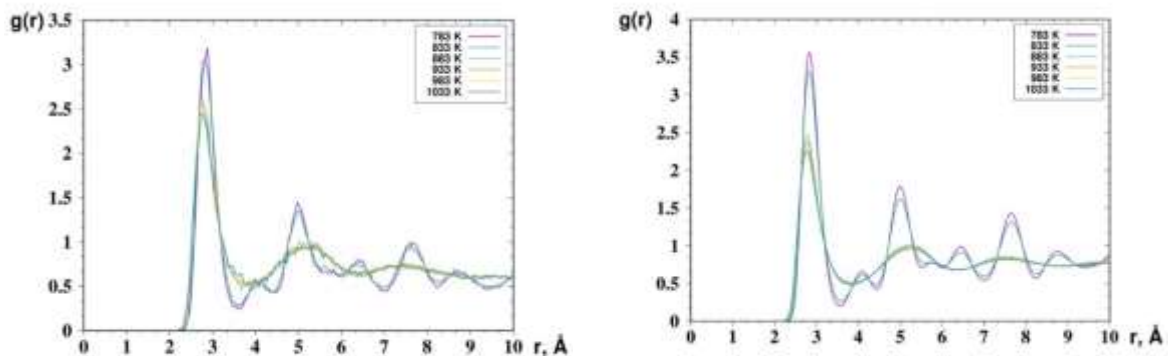
Для моделювання структури та властивостей алюмінію було використано потенціал [40]. Як бачимо з таблиці, основні характеристики алюмінію отримані в результаті моделювання є близькими до експериментальних значень.

Таблиця 3. Порівняння результатів моделювання алюмінію використовуючи різні потенціали міжатомної взаємодії

Al	ADP Staricov	Моделювання	Експеримент
Стала ґратки $a(\text{Å})$	4.05	4.046	4.03
Температура плавлення, (K)	1036	901	934
Густина, $\rho(\text{Å}^{-3})$	-	0,05603	0,6028
Енергія зв'язку, E (eV)	3.36	3.36	3.36

Як і в попередніх випадках, для аналізу структури поверхні алюмінію та його об'єму використовували двовимірні та тривимірні парні кореляційні функції. Вказані функції для алюмінію за різних температур наведено на рисунках 3.23, 3.24. Тут, як і для випадку дослідження структури кремнію, за

температур нижче плавлення профіль парних кореляційних функцій зберігає максимуми, які характерні для кристалічного алюмінію. Ці максимуми є достатньо широкими, що є наслідком інтенсивних теплових рухів атомів. За температури 883 К ПКФ алюмінію як на поверхні, так і в об'ємі мають профіль, який характерний для рідкого алюмінію.

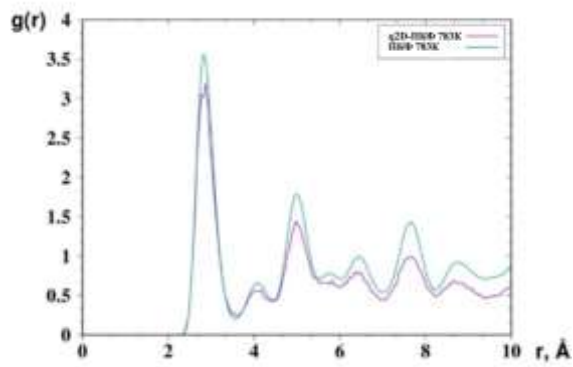


а)

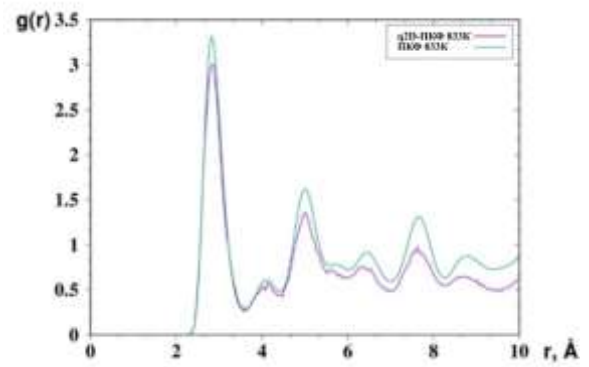
б)

Рисунок 3.23. а) 2D qPCF для поверхні чистого алюмінію, б) 3D PCF для системи чистого алюмінію в об'єомі.

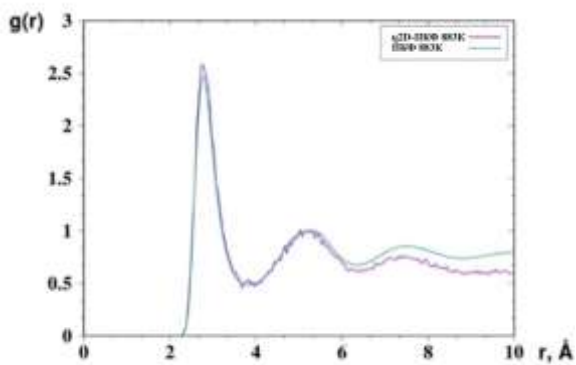
Порівняння двовимірних поверхневих та тривимірних об'ємних ПКФ (Рис. 3.24) вказує на співпадіння положень основних максимумів що свідчить про близькі значення міжатомних відстаней на поверхні та в об'ємі алюмінію. Кількісний аналіз міжатомних відстаней дає наступні значення: експериментальні дані – 2,82 Å; в об'ємі модельної комірки – 2,80 Å; на поверхні – 2,77 Å. Менші значення міжатомних відстаней на поверхні порівняно з об'ємом вказує на ущільнення атомної структури рідкого алюмінію на поверхні. Суттєвою відмінністю вказаних парних кореляційних функцій є також різниця висот основних максимумів. Це є наслідком меншого ступеня впорядкування атомів на поверхні порівняно з об'ємом.



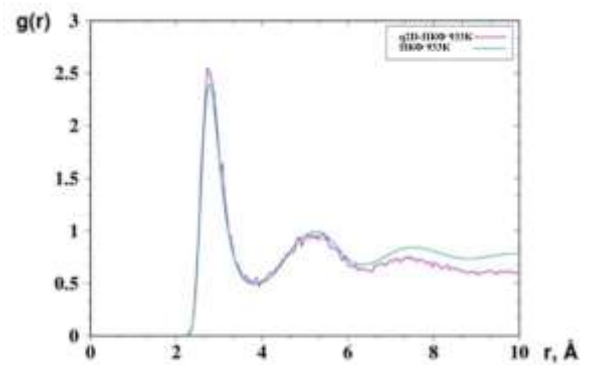
а)



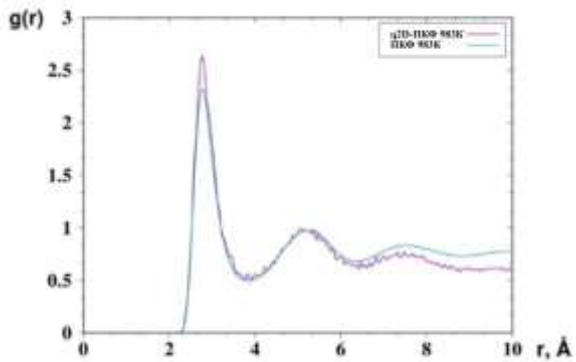
б)



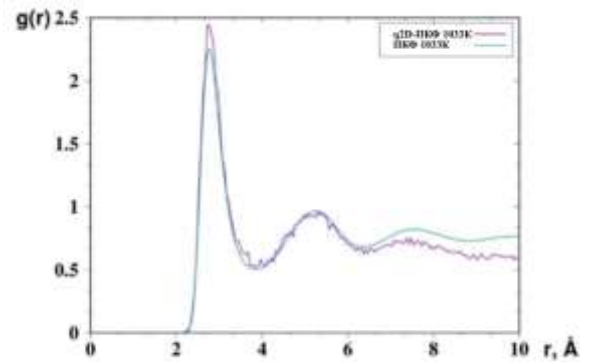
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.24. Порівняння двовимірних та тривимірних ПКФ для алюмінію.

Крім аналізу профілю парних кореляційних функцій та основних структурних параметрів отриманих з них, процес плавлення можна вивчати шляхом аналізу розподілу координаційних багатогранників в модельній

комірці. Як приклад, на рисунку 3.25 наведено комірку з атомами алюмінію за температури 783 К. Як бачимо, лише поверхневий шар атомів товщиною один-два атоми має структуру, яка не характерна жодному типу кристалічних структур. Атоми, які містяться всередині комірки формують ГЦК ґратку. Своєю чергою, поверхневі атоми не формують впорядкованих структурних одиниць і за своєю структурою поверхня алюмінію за цієї температури нагадує структуру рідини.

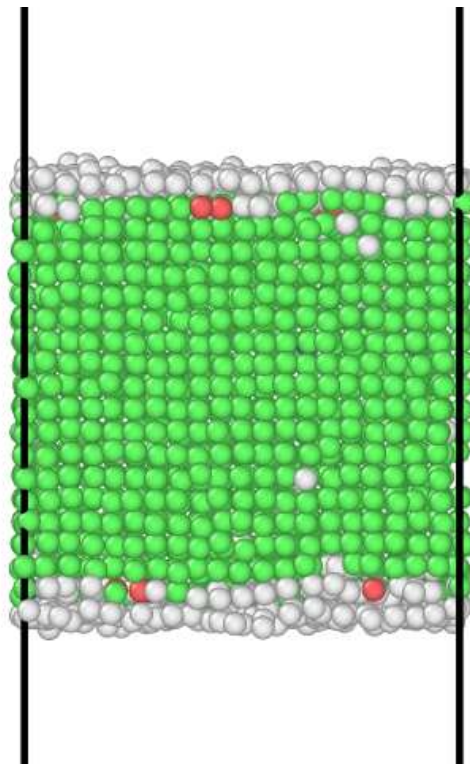
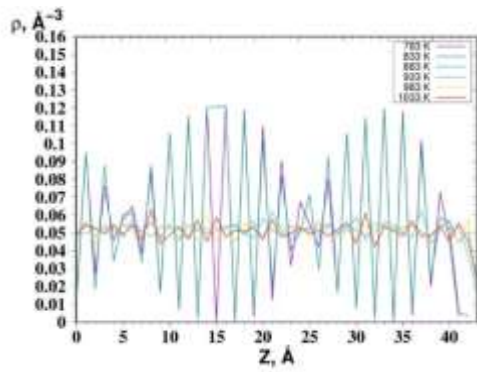


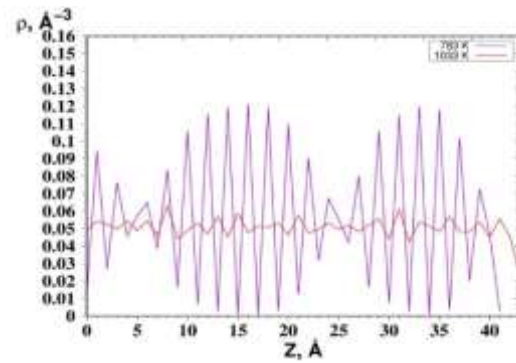
Рисунок 3.25. Розподіл атомів алюмінію за температури 783 К (84 % атомів формують багатогранники з ГЦК структурою)

Профіль густини вздовж осі  $Z$  за температур нижче точки плавлення чітко демонструє шарову структуру алюмінію в кристалічній його частині (Рис. 3.26). В поверхневій області де починається процес плавлення висота максимумів зменшується що свідчить про зменшення ступеня впорядкування при частковому збереженні атомних шарів подібно до кристалічного алюмінію. За температури плавлення (883 К) алюміній повністю плавиться і профіль густини являє собою майже пряму лінію. В цьому випадку середня

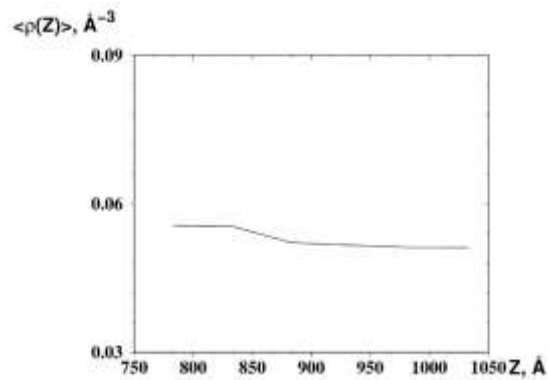
атомна густина однакова у всьому діапазоні температур вище точки плавлення (рис. 3.26. в), і дорівнює  $0,056 \text{ \AA}^{-3}$ , що близьке до експериментального  $0,060 \text{ \AA}^{-3}$  при тих же температурах.



а)



б)



в)

Рисунок 3.26. Профіль густини а) у всьому діапазоні температур, б) за температур після плавлення, в) значення середньої густини за різних температур



### Висновки до розділу 3.

1. Вивчено структуру поверхневих шарів та границі між рідкою та кристалічною фазами для кремнію, золота, міді та алюмінію за температур поблизу точки плавлення.
2. В результаті досліджень встановлено, що спільною рисою для досліджених матеріалів є наявність поверхневого плавлення на початку фазового перетворення в межах 3-4 атомних шарів.
3. Аналіз поведінки координаційних чисел кремнію залежно від відстані до поверхні разом з аналізом міжатомних відстаней вказує на зменшення ступеня впорядкування атомів з віддаленням від поверхні.
4. Встановлено, що та температури плавлення для золота спостерігається розщеплення першого максимуму двовимірної парної кореляційної функції обчисленої для поверхневих атомів. Вказане розщеплення зумовлене існуванням атомних кластерів на поверхні золота з різною конфігурацією атомів.
5. Показано, що у випадку міді, поверхневі атоми формують структурні одиниці з координаційними числами шість та вісім, які є характерними для кристалічних структур з кубічною примітивною та об'ємноцентрованими ґратками.
6. Дослідження вільного об'єму поверхневих шарів міді при нагріванні засвідчили досить великі його значення що, очевидно, сприяє інтенсифікації поверхневої дифузії, що стає більш важливим у випадку двокомпонентних та багатоконпонентних систем.
7. Як показує аналіз атомної конфігурації для алюмінію за температур близьких до температури плавлення, лише поверхневі атоми формують конфігурацію характерну для рідин, хоча близько 80% атомів формують структуру з ГЦК структурою.

## **Розділ 4. Структура та міжфазна взаємодія в системах метал-кремній.**

### **4.1. Вивчення процесу самоорганізації атомів золота на поверхні кремнію.**

Процеси плавлення та кристалізації відіграють важливу роль у сучасних виробничих технологіях з огляду на що існує постійна потреба їхнього вивчення в тому числі на атомному рівні. Зокрема, надзвичайно важливим є етап зародкоутворення як гомогенного так і гетерогенного. Зважаючи на те, що реальні процеси кристалізації як класичних сплавів так і композитів відбуваються відповідно до гетерогенного механізму, нами проведено дослідження цього процесу на нанорівні. Дослідження властивостей матеріалів у наномасштабі є важливими як з фундаментальної, так і прикладної точки зору. Властивості таких матеріалів залежать не тільки від розміру, а й від форми і складу атомних кластерів або наночастинок [56], [57], [58].

Як відомо, методи отримання наночастинок поділяються на два класи, а саме підхід знизу вгору або підхід зверху вниз. Інтерпретація руху окремого атома або групи атомів стають досить цікавим завданням для підходу формування кластерів знизу вгору. Під час зміни розміру кластера від ізольованого атома до об'ємної фази його властивості змінюються як функція розміру такого кластера. Для досягнення потенційних промислових застосувань наночастинок і наносистем необхідні дослідження атомних рухів у випадку одного або кількох атомів на даній поверхні підкладки, щоб зрозуміти механізм утворення наночастинок [59].

Керована самозбірка наночастинок золота на поверхнях кристалічного кремнію є однією з проблем, що представляють великий інтерес. У нанометровому масштабі частинки золота часто виявляють унікальні електронні, магнітні, фотонні та каталітичні властивості. [60], [61].

Результати експериментальних та молекулярно-динамічних (МД) досліджень дозволяють доповнити теорію утворення наноструктур золота.

Така теорія може бути використана для виготовлення нових і більших інтегрованих пристроїв та нанокompatитів. Існує багато методів отримання наночастинок золота, де nanoострівці золота утворюються на кристалічному кремнії або інших (наприклад, вуглецевих) підкладках. [62], [63]. Спочатку ці структури часто створюються методами атомарного покриття. Це означає, що на перших кроках таких процесів створюється система у вигляді ізольованих атомів золота на обраній підкладці. З огляду на це виникає питання про те, як поводить ся частинка на вільній поверхні, наприклад, як її випадкові переміщення можуть призвести до утворення кластера? Яке співвідношення існує між кінетикою релаксації частинок і температурою?

Зважаючи на це, основна мета даного дослідження – висвітлити вищезазначені питання. Вважається, що механізм росту nanoострівців золота на поверхні кремнію включає процеси дифузії та взаємодифузії з додатковим утворенням евтектичного сплаву. Ці процеси вже намагалися пояснити в широкому колі експериментальних робіт. Найвідомішими є роботи, які, наприклад, підтверджують спочатку запропоновані теорії, такі як теорія Фольмер-Вебера [64] або класична теорія Бертона-Кабрери-Френка [65]. З іншого боку, є дослідження, які дійшли висновку, що процеси коалесценції або механізм дозрівання Оствальда є основними стимулами утворення nanoострівців золота. У зв'язку з тим, що експериментальні методи часто є складними та дорогими для застосування для досліджень поведінки окремих атомів, моделювання методом молекулярної динаміки можна використовувати для отримання надійних результатів.

Як було підтверджено експериментально [66] а також теоретично [67] і з використанням методу МД, дифузія окремих частинок під час утворення золотих кластерів цілком співмірна зі швидкістю, яку демонструють системи з поодинокими атомами в подібних умовах. Це означає, що результати, отримані шляхом дослідження дифузії одного атома на поверхні кристалічного кремнію методом МД, можуть бути використані для правильного опису руху атома при утворенні nanoострівців золота. Тому

обчислювальні методи є набагато менш дорогою альтернативою експериментальним і все ж дозволяють досягти фізично зрозумілих результатів.

Для ініціалізації процесу моделювання було створено об'ємну кремнієву підкладку розмірами 32,5, 32,5, 48,8 Å вздовж осі  $x$ ,  $y$  і  $z$  відповідно. Ця об'ємна підкладка складалася з 2664 атомів Si. Атоми Si з нижнього шару товщиною 20,4 Å були «заморожені», для того, щоб імітувати напівнескінченну поверхню. Моделювання МД проводили в ізотермічно-ізобарному ансамблі (NpT) з кроком часу 1,0 фс. Моделювання проводили в діапазоні температур від 525 К до 925 К, з кроком 50 К між кожним з них. Ініціалізацію швидкостей проводили за допомогою розподілу Максвелла-Больцмана. Спочатку кожна система у вигляді ортогонального блоку моделювання була врівноважена протягом 200000 кроків. Після початкового досягнення стану рівноваги тривалість основної частини моделювання становила 300000 кроків. У випадку систем, що містять більше одного атома золота, цей період подовжено до 500000 кроків. Під час розрахунків використовувалися періодичні граничні умови лише у двох декартових напрямках, виключаючи вісь  $z$ . Просторові конфігурації кожного з послідовних часових кроків були записані у зовнішній файл даних. Для ізольованих атомів Au на підкладці також була виконана мінімізація енергії перед етапом врівноваження, що дозволило швидше досягти рівноважного стану під час наступних частин моделювання.

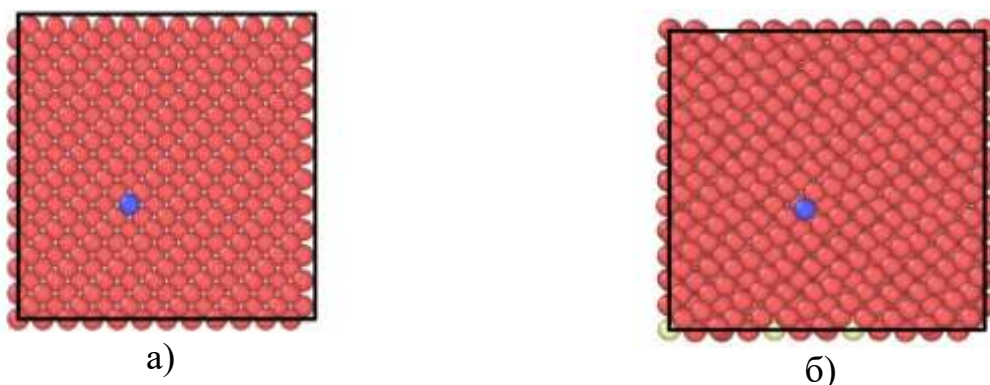


Рисунок 4.1. Візуалізація системи з одним атомом Au в початковому (а) і кінцевому (б) стані у випадку моделювання, проведеного при температурі 575 К.

Міжатомну взаємодію Au-Si моделювали з використанням версії потенціалу MEAM, параметризованої Рю та Каї [33]

Для випадку переміщення одного атома золота на поверхні кремнію його переміщення спостерігалось вже за найнижчих з досліджуваних температур. Початкове положення атома Au було (12,219, 12,219, 51,203 Å), після етапу мінімізації енергії рис. 4.1,(а). Більшість зміщень атома Au були меншими за діаметр атома кремнію (2,22 Å), що означає, що ці рухи були лише тепловими коливаннями поблизу атомів кремнію.

При температурі 575 К атом золота коливався відносно положення рівноваги на поверхні кристалічного кремнію, тобто не пройшов великих відстаней відносно свого початкового положення (рис. 4.1, (б)).

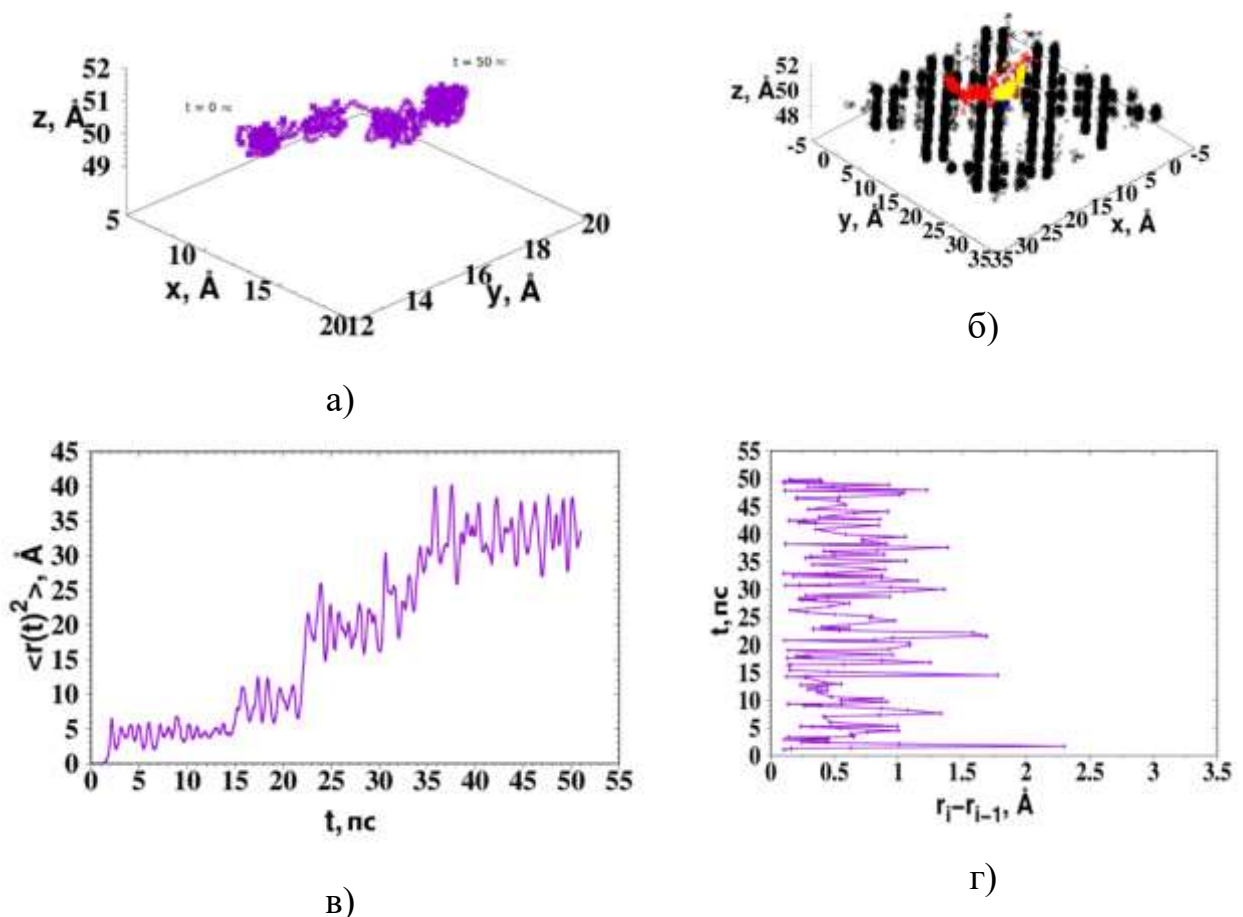


Рисунок 4.2. Візуалізація зміщення атома Au при 575 К а), б) - випадкове блукання частинки Au; в) - середнє квадратичне переміщення; г) - довжина індивідуальних стрибків

Зі зростанням температури рухливість атомів кремнію помітно зростає. Це, у свою чергу, створило додаткові шляхи міграції атомів золота на його поверхні. Водночас відбулося зменшення кількості сусідніх позицій, в які воно може переміститися. Це призвело до того, що атоми змістилися на більші відстані від свого початкового положення. Основним механізмом цих переміщень було випадкове блукання та інтерстиціальна дифузія.

Кількісна та якісна характеристика поведінки одиничних зміщень атома золота при різних температурах була здійснена шляхом аналізу середнього квадратичного зміщення (СКЗ) атомів та траєкторії випадкового блукання. Ми виділили чотири окремі типи зміщення для всього діапазону температур. Як бачимо, при 575K атом золота зробив кілька стрибків (рис. 4.2 а, б), де після кожного з них продовжував осцилювати в наступних міжвузлових положеннях. Це додатково показано на діаграмах СКЗ (рис. 4.2, в). Встановлено, що характер переміщення атомів є різним для різних температур. Найбільш типова поведінка спостерігалася для 625, 725, 775, 825, 975, 1025 і складалася лише з двох стрибків, що показано на рис. 4.3 для 625 К. Наступний – це переміщення, які складаються із трьох одиничних стрибків, та проявляються у випадку температур, що дорівнюють 675, 875 і 925 К. Цей тип випадкового блукання представлено на рис. 4.4. Для температури 575 К ми не спостерігали такої поведінки, як описано вище, і випадкове блукання в цьому випадку складається з чотирьох одиничних стрибків і досить довгих за часом коливань в положеннях рівноваги. На рис. 4.2 (с) показано індивідуальні стрибки, зареєстровані під час моделювання. Як бачимо, більшість цих стрибків здійснено на невеликі відстані, що не перевищують 75% атомного діаметра Si, тобто значення  $2,16\text{\AA}$ . Під час стрибка напрямок зміщення атома золота змінюється після зіткнення з атомами Si. Щоб дослідити цю поведінку, була розрахована довжина кожного індивідуального стрибка (рис. 4.2, г). Під час моделювання

спостерігається поверхнева дифузія. При високих температурах атом золота може також переміщатися в першу або другу атомну площину кремнію.

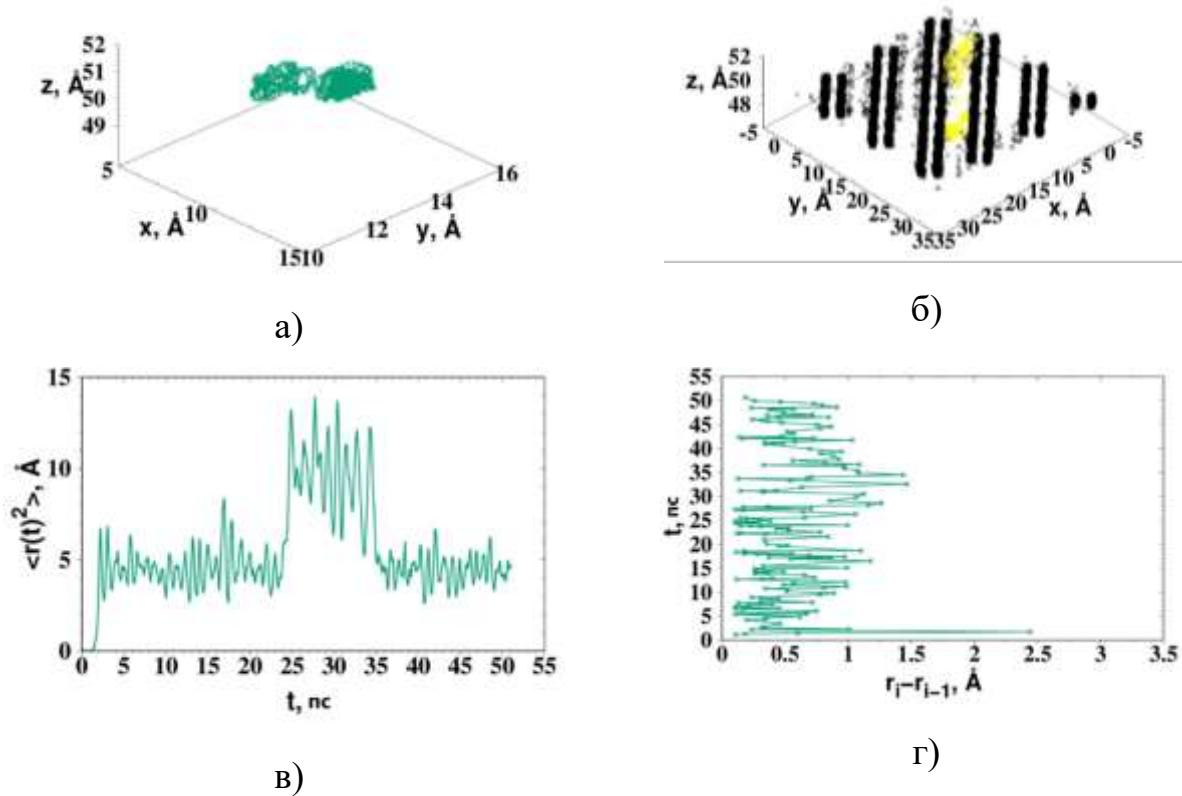


Рисунок 4.3. Результати дослідження зміщення атома золота за температури 625 К а) та б) - випадкове блукання частинки золота; в) - середнє квадратичне переміщення; г) - довжина індивідуальних стрибків

Аналіз середніх квадратичних зіткнень свідчить про те, що за температур близьких до 675 К, атом золота зміщується на більші відстані. При підвищенні температури кількість доступних позицій для стрибків зменшується, що змушує стрибки відбуватися на меншій відстані. Явище, яке часто спостерігається під час моделювання, полягає в тому, що атом золота повертається на попереднє місце після серії безперервних стрибків. Одним з пояснень є динамічна природа атомної реорганізації, яка відбувається до фазового переходу кремнієвої підкладки.

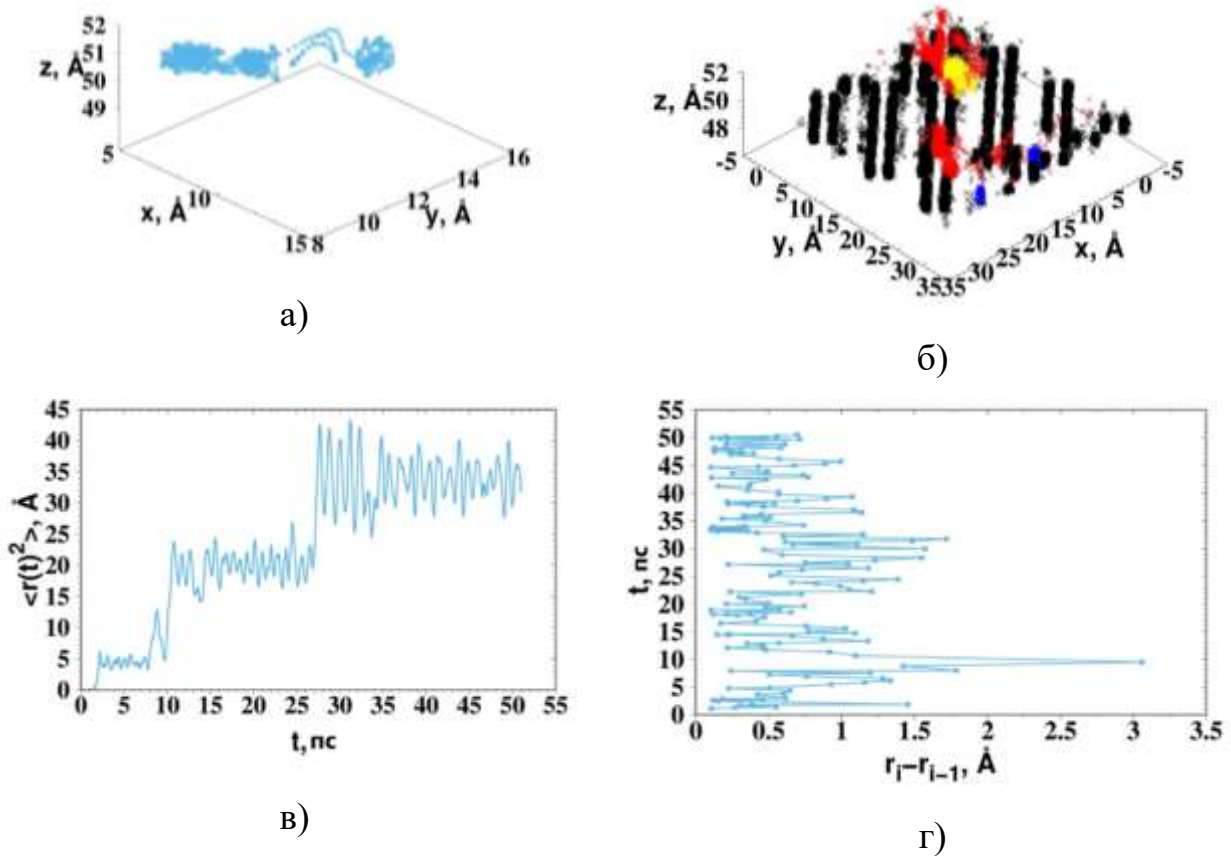
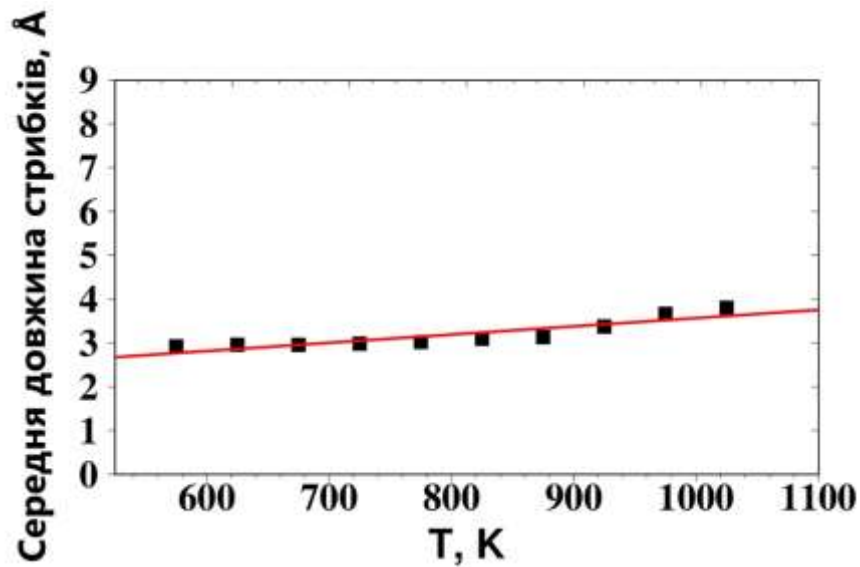


Рисунок 4.4. Результати дослідження зміщення атома золота за температури 675 К

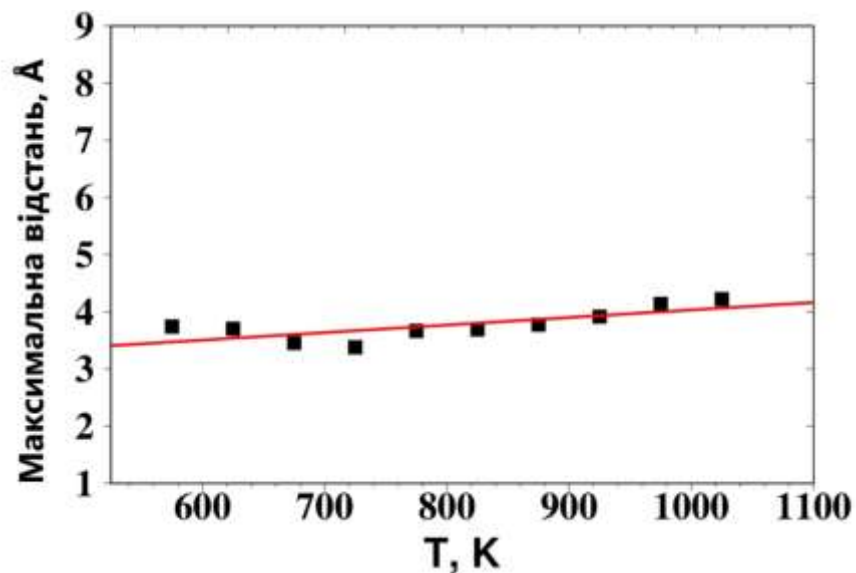
а) та б) - випадкове блукання частинки золота; в) - середнє квадратичне зміщення; г) - довжина індивідуального стрибка

Температурні залежності основних параметрів, які описують процес поверхневої дифузії атома золота, а зокрема середню довжину стрибка, середній час стрибка, максимальну відстань, на яку переміщується один атом і кількість стрибків показано на рисунках 4.5 та 4.6.





а)

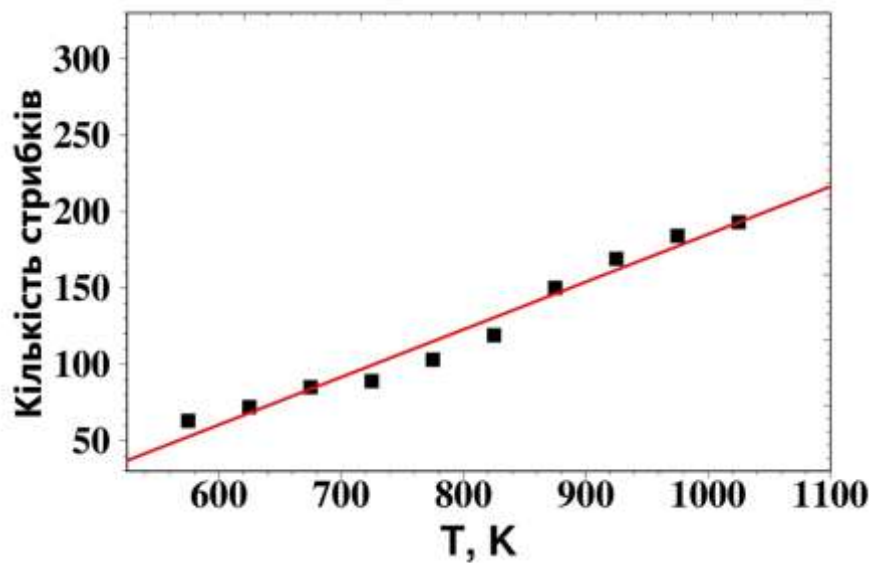


б)

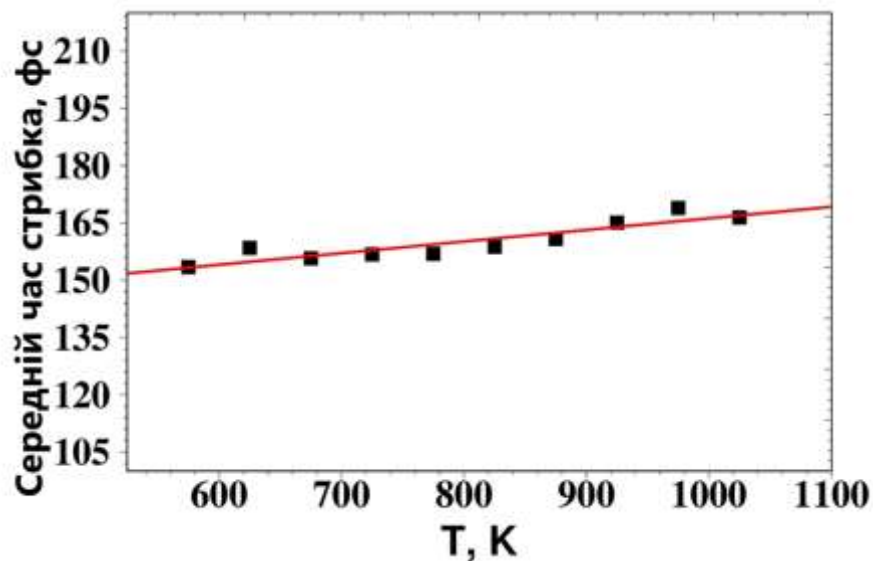
Рисунок 4.5. Температурна залежність відстаней переміщення (а - середня довжина стрибків, б - максимальна довжина стрибків)

Для розрахунку кількості та довжини стрибків здійснено кількісний аналіз цих параметрів. Було виявлено, що координати атома золота після кожного наступного стрибка монотонно залежать від температури – вони здебільшого збільшуються. Зважаючи на те, що атом золота знаходиться на поверхні кремнію, зміщення, що дорівнює 75% діаметра атома Si, вважалось нами стрибком. Було виявлено, що амплітуда теплових коливань атома

золота завжди була меншою цього значення. На графіках показано майже лінійні залежності, за винятком кількох точок вибірки. Основною причиною переміщення атома є теплове збудження.



а)



б)

Рисунок 4.6: Температурна залежність кількості (а) і часу (б) стрибків

На наступному етапі нами досліджено зміщення двох атомів золота, які знаходяться близько один до одного. На початку моделювання атоми золота були з'єднані в пари. При температурі, близькій до 675 К, пара атомів Au рухається разом на невеликі відстані. З підвищенням температури пара атомів

золота має менше імовірних положень для стрибків, оскільки розмір атомної пари більший, ніж один атом. У разі температурного спотворення кремнієвої підкладки, що спостерігається наприкінці моделювання, система двох атомів не віддалялася від початкового положення, а коливалася у вихідному положенні. Як і у випадку з одним атомом золота, відбувається також поверхнева дифузія. Цей тип атомного зміщення спостерігається в широкому інтервалі температур (рис. 4.7). Лише при температурі 925 К (рис. 4.8) взаємодія між атомами зменшується і вони рухаються незалежно один від одного

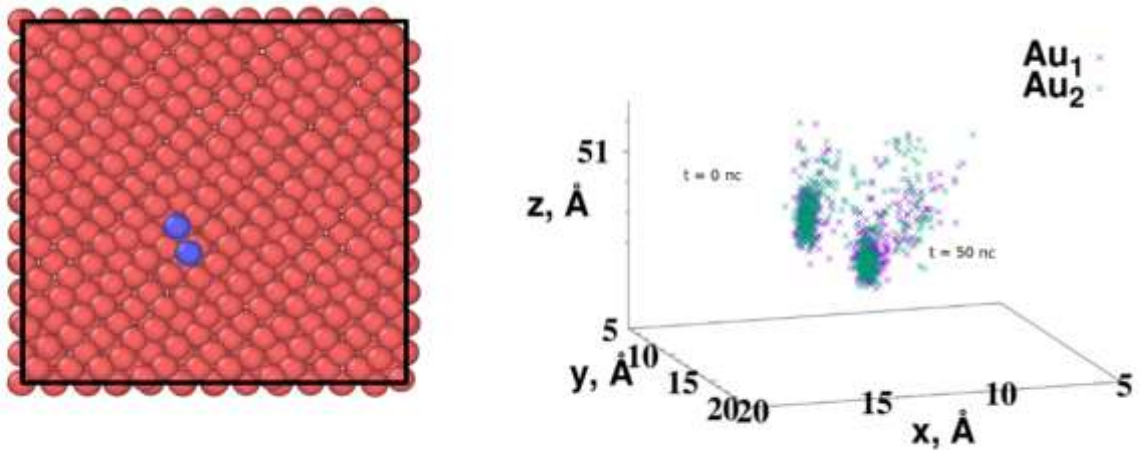


Рисунок 4.7. Візуалізація моделювання атомних пар золота, проведеного при температурі 675 К

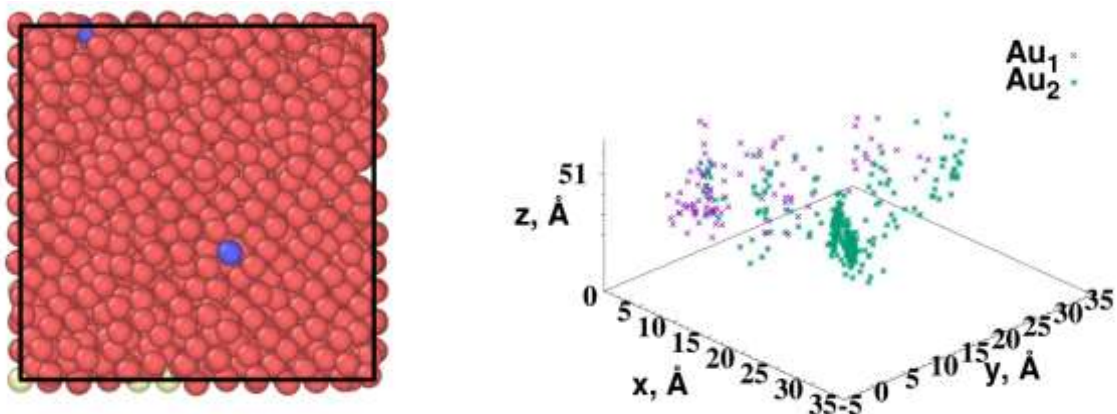
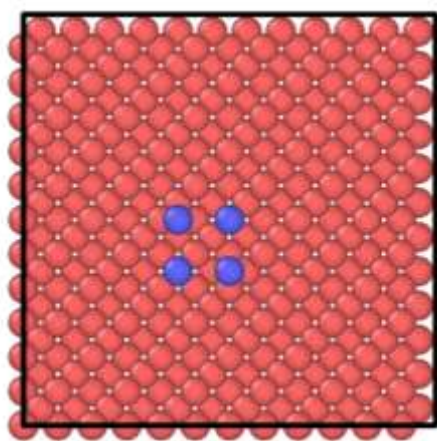
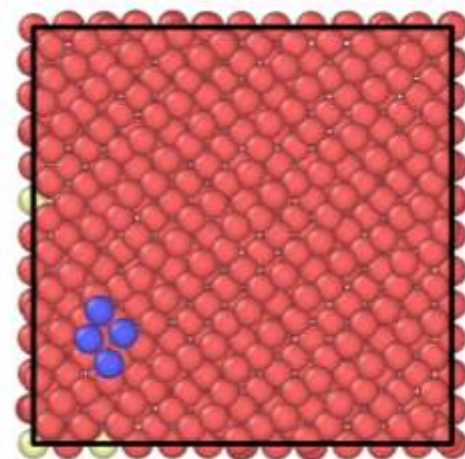


Рисунок 4.8. Візуалізація моделювання атомних пар золота, проведеного при температурі 925 К

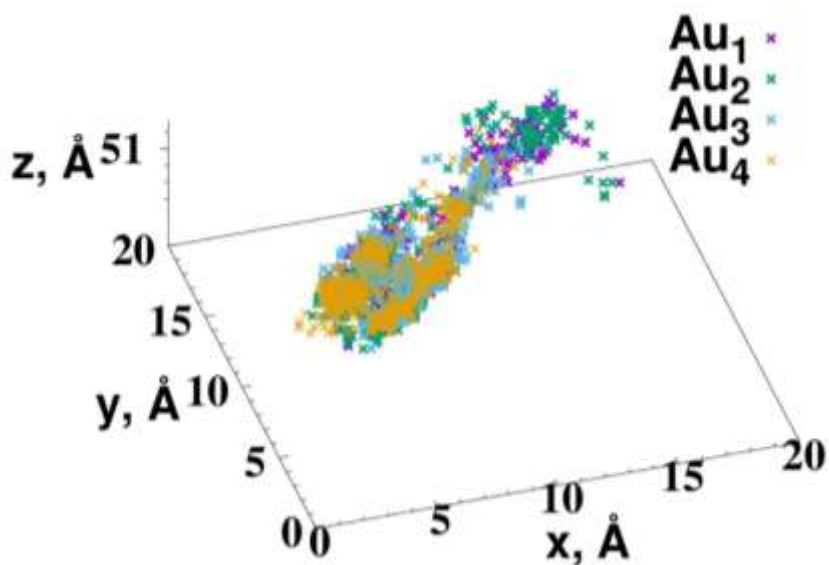
Для системи яка складається з чотирьох атомів золота ситуація є подібною до випадку пари атомів золота за низьких температур. У зв'язку з тим, що у цьому випадку відбувається об'єднання атомів золота в кластер, візуалізація їх випадкового блукання є складнішою. Це видно на рисунках, представлених на рис. 4.9.



а)



б)



в)

Рисунок 4.9. Візуалізація чотириатомного кластера на початку (а) та в кінці (б) моделювання, проведеного при температурі 575 К

Аналіз виявив три можливі випадки переміщення атомів. Перший полягає в тому, що кожен окремий атом виконує певну кількість стрибків і з'єднується в кластер. Другий, коли лише 3 з 4 атомів золота утворюють кластер, наприклад, при температурі 725 К, рис. 4.10,(а). Третій випадок спостерігається, коли під час значних коливань кремнієвої підкладки чотири атоми повністю розосереджуються один відносно одного і кластер не утворюється. Таку поведінку спостерігали, наприклад при температурі 925 К Рис. 4.10,(б).

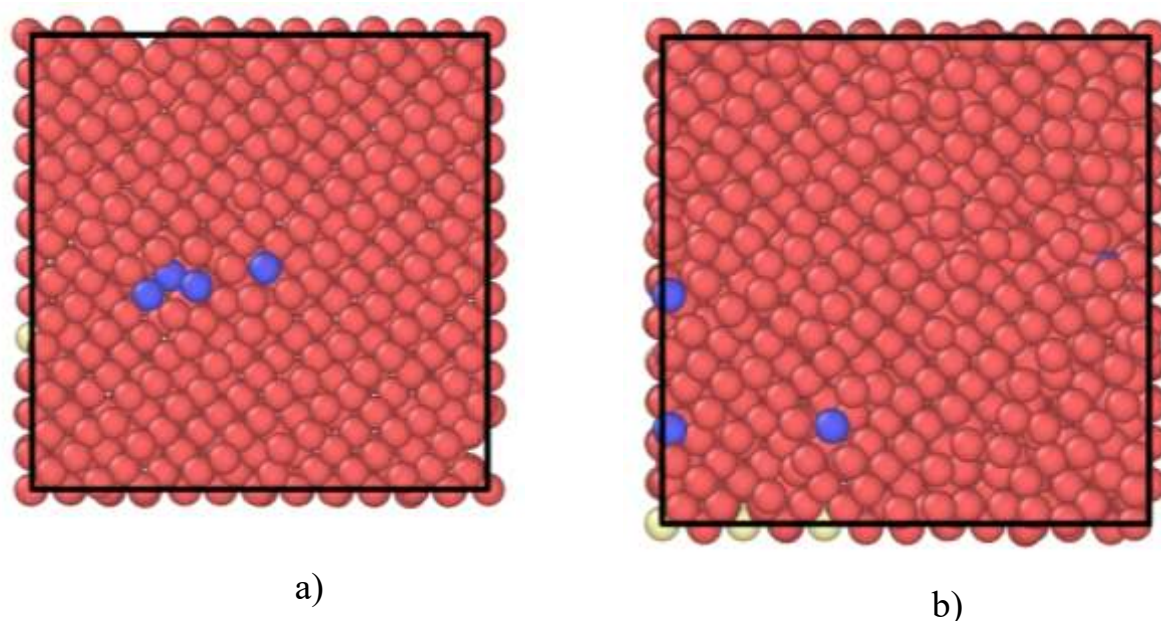


Рисунок 4.10. Візуалізація чотириатомної кластерної системи в кінцевому стані моделювання (а – 725К, б – 925К)

Описані вище результати були отримані для невеликої кількості атомів золота, які перед моделюванням перебували поблизу один одного. Проте, виникає питання стосовно поведінки більшої кількості атомів на поверхні кремнію. У зв'язку з цим, нами було проведено моделювання для 64 атомів золота, які були випадковим чином розташовані на кремнієвій підкладці (рис. 4.11,а ). У цьому випадку атоми золота заповнюють половину моношару (0,5 МШ) на поверхні кремнію.

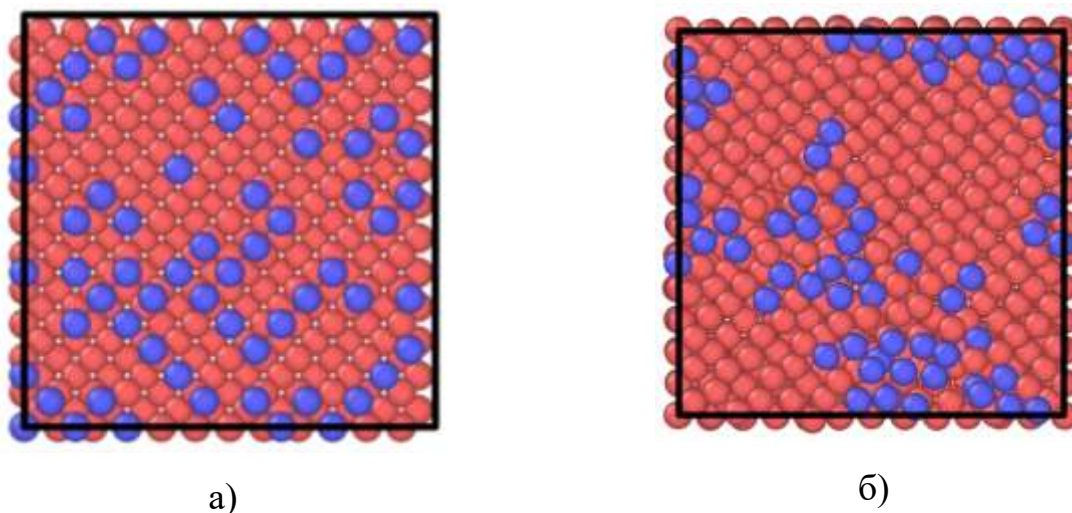


Рисунок 4.11: Візуалізація заповнення 50% поверхні кремнію атомами золота у початковому (а) та кінцевому (б) стані для моделювання, проведеного при температурі 575 К

Видно, що атоми золота при температурі, близькій до 575 К, утворюють невеликі групи рис. 4.11 (б), поблизу положень найбільшої концентрації частинок золота. При 725 К на рис. 12(а) та 12(б) також видно утворення груп атомів у результаті поверхневої дифузії. Однак кластери з часом можуть втрачати окремі атоми або пари атомів.

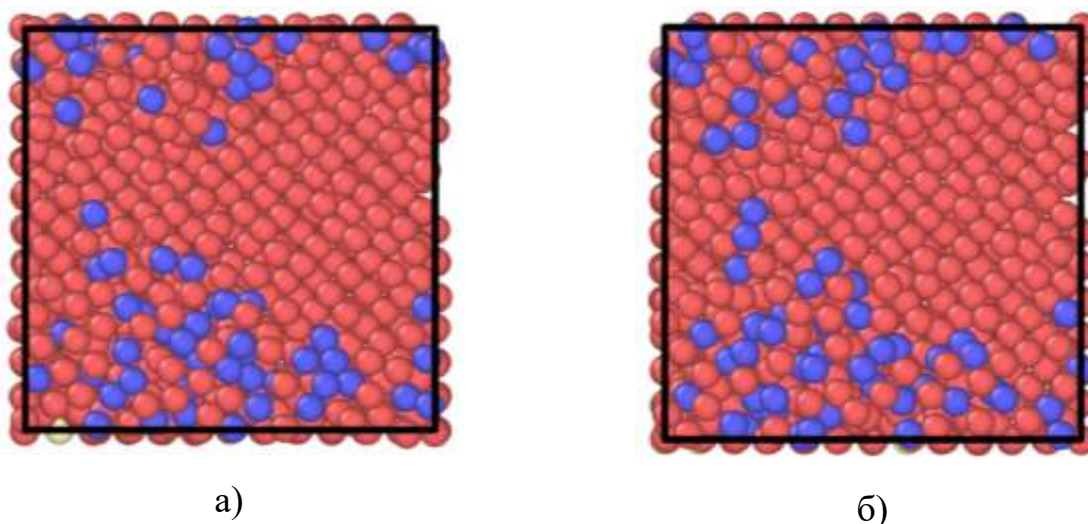


Рисунок 4.12: Візуалізація заповнення 50% поверхні кремнію атомами золота у початковому (а) та кінцевому (б) стані для моделювання, проведеного при температурі 725 К

Для кількісного аналізу процесу поверхневої дифузії атомів золота на поверхні кремнію були визначені температурні залежності середніх відстаней між атомами золота (рис. 4.14, а) та розраховано енергію активації одиничного стрибка (рис. 4.14, б). Енергія активації була розрахована з аналізу графіків Арреніуса (рис. 4.13).

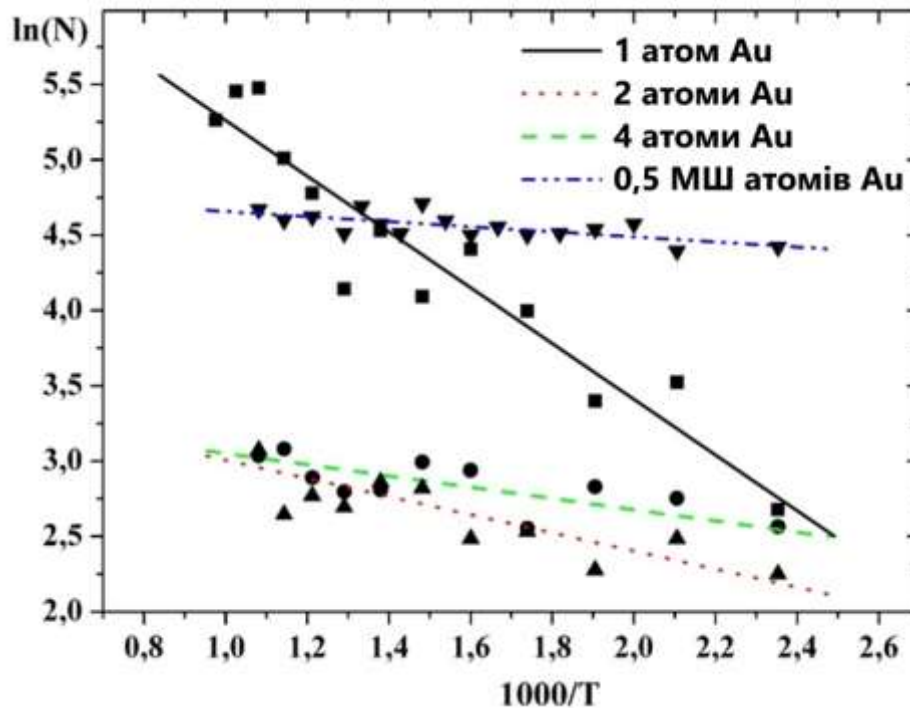
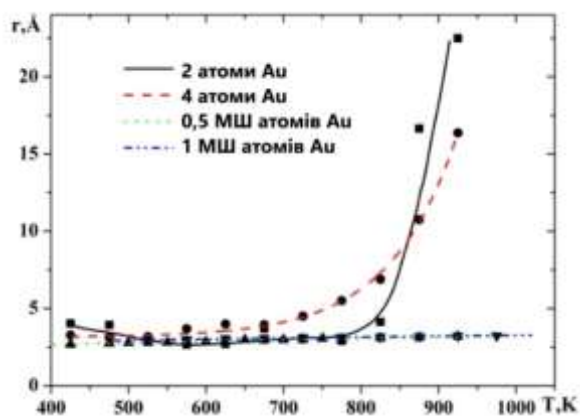
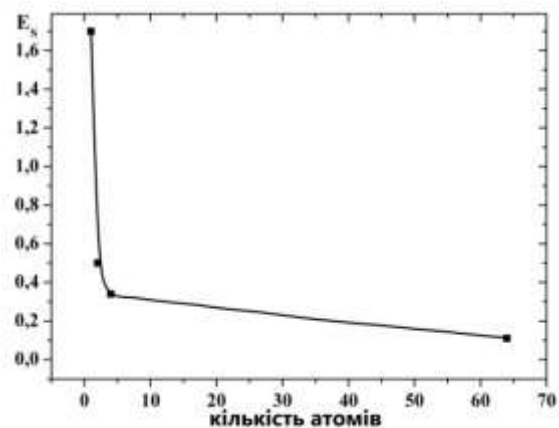


Рисунок 4.13. Залежність кількості одиничних стрибків атомів Au на поверхні Si від оберненої температури.

Аналіз температурних залежностей середніх міжатомних відстаней показує, що температурна стабільність кластерів золота зменшується зі зменшенням кількості атомів у кластері. Про це свідчить різке збільшення міжатомних відстаней із підвищенням температури для випадку невеликої кількості атомів золота. Проте енергія активації стрибка одного атома зростає зі зменшенням кількості атомів і для випадку одного атома на поверхні кремнію становить 1,7 еВ (рис. 4.14,б).



а)



б)

Рисунок 4.14. Температурна залежність середніх міжатомних відстаней (а) та енергії активації одиничного атомного стрибка (б)

Отримані вище результати дозволили зрозуміти поведінку невеликої кількості атомів золота на поверхні кремнію [68]. Для подальшого моделювання ми використовували вдвічі більшу систему, яка мала 9440 всіх атомів і 512 атомів золота (Рис. 4.15).

Для перевірки можливості формування кластерів золота з великої кількості атомів, які розташовані на великій відстані один від одного було проведено подальші дослідження. На цьому етапі було розташовано атоми золота рівномірно на площині та на більшій відстані один від одного, щоб виключити можливість їх об'єднання в вищезгадані групи. Ці атоми становлять приблизно 13 % моношару Рис. 4.15(а). Результати моделювання виявилися подібними до вищезазначених випадків, тобто спостерігається взаємодія атомів золота, що в майбутньому стає початком створення центрів для нанорозмірних кластерів золота на макроскопічному рівні.



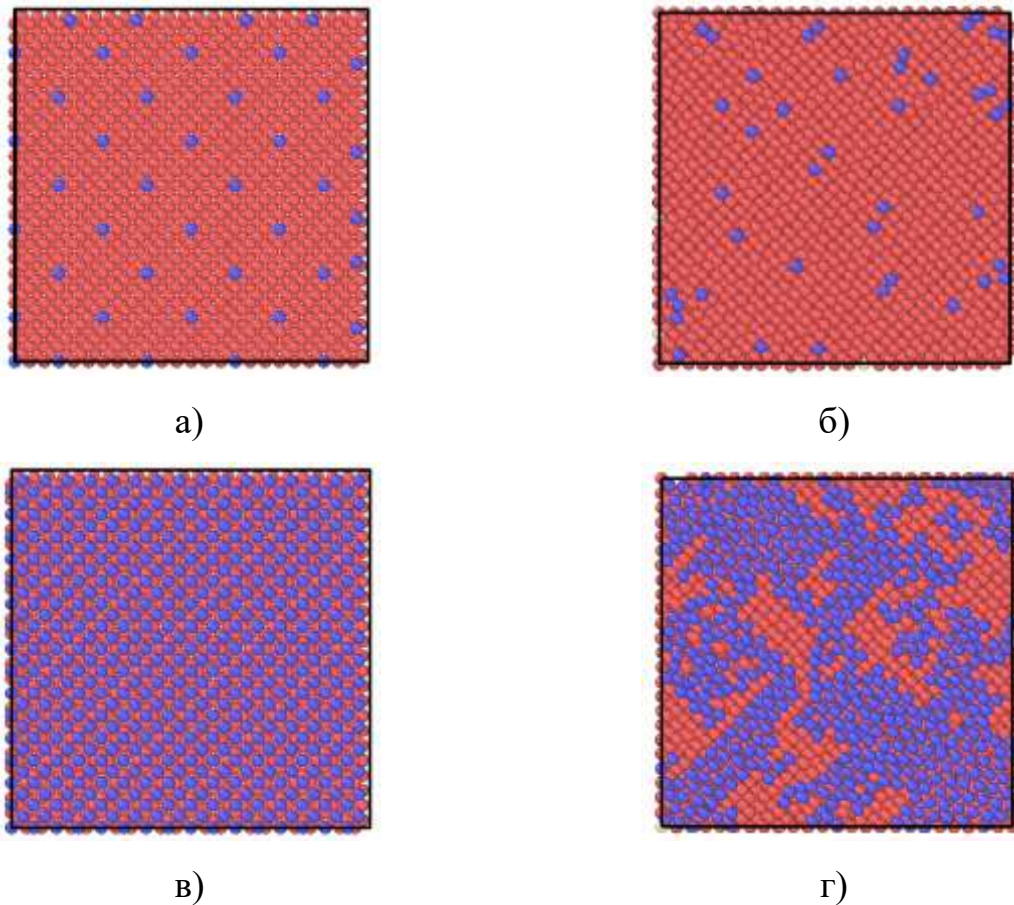


Рисунок 4.15. Візуалізація заповнення 13% атомів Au (а та б) і системи 1 МШ (в та г) у початковому (а, в) та кінцевому (б, г) стані для моделювання, проведеного при температурі 525 К

Моделювання одного моношару атомів золота на поверхні кремнію узгоджується з результатами, отриманими для меншої кількості атомів. Зокрема, спостерігається переважна взаємодія між атомами золота, що призводить до їх кластеризації. Як видно з рисунка 4.15(г), межі кластерів орієнтовані вздовж атомного ряду кремнію, тобто по каналах більш простого атомного зміщення. При більш високих температурах (рис. 4.16) також спостерігається кластеризація атомів, але обриси кластерів стають менш чіткими. При цьому слід також зазначити, що для випадку одного моношару золота на поверхні кремнію температурна залежність кількості стрибків атомів золота, які співмірні з розміром атома кремнію, відрізняється від випадків описаних вище. Для невеликої кількості атомів кількість великих

стрибків атомів золота зростає з підвищенням температури. У випадку одного моношару атомів золота на кремнії кількість великих стрибків зменшується з підвищенням температури. Причиною цього, очевидно, є значна взаємодія між атомами золота і кремнію, внаслідок чого кремній бере активну участь у поверхневій дифузії, гальмуючи зміщення атомів золота.

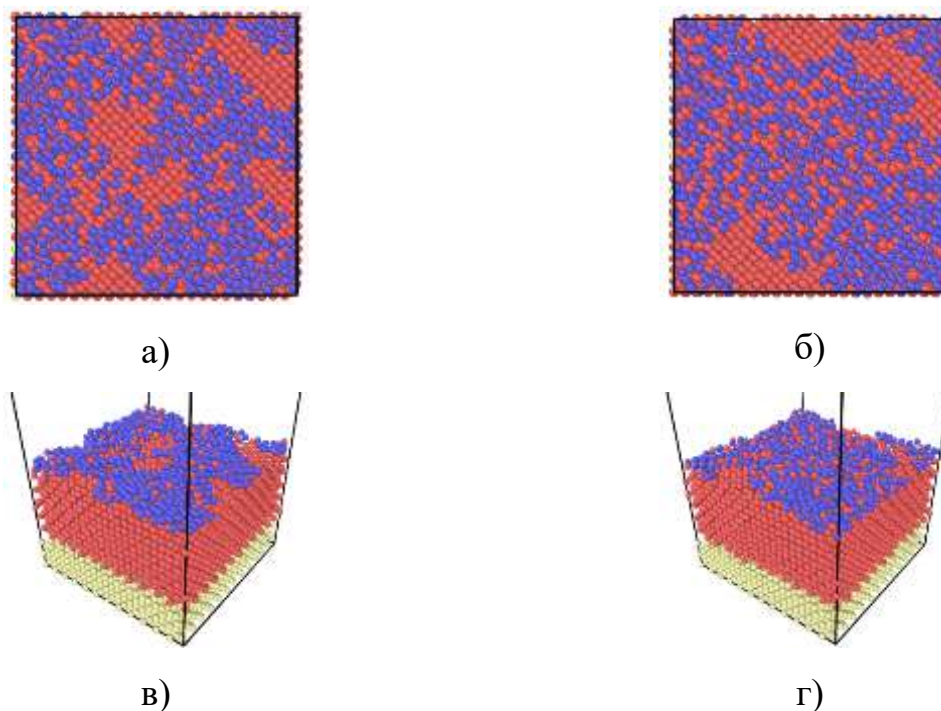


Рисунок 4.16: Візуалізація системи 1 МШ золота на кремнії при 575К (а) і 625К (б).

Зважаючи на проведені дослідження, можемо стверджувати, що моделювання поверхневої дифузії атомів золота на поверхні кремнію вказує на переважаючу взаємодію між ними в широкому діапазоні температур. В результаті спостерігається кластеризація атомів золота. Показано, що для випадку неповністю заповненої атомами золота поверхні кремнію підвищення температури призводить до збільшення кількості зміщень атомів золота, які співмірні з розміром атома кремнію. При цьому енергія активації одноатомного зміщення зменшується зі збільшенням кількості атомів золота. Для випадку повністю заповненої золотом поверхні кремнію кількість великих стрибків зменшується з підвищенням температури. Аналіз температурних залежностей середніх міжатомних відстаней показує, що

температурна стабільність кластерів золота зменшується зі зменшенням кількості атомів у кластері.

#### **4.2. Структура дифузійного шару на межі золота та кремнію.**

Золото, як метал з низькою твердістю рідко використовують у чистому вигляді для ювелірних виробів. У більшості випадків використовують сплави на основі золота, хоча останнім часом використовують композити на основі золота при виготовленні ексклюзивних годинників та мобільних телефонів.

Кремній також є класичним матеріалом який використовують для створення напівпровідникових пристроїв для сучасної електроніки. З метою створення електричних контактів в цих пристроях використовують метали з високими значеннями питомої електропровідності. Одним з таких металів є золото, яке крім високих значень електропровідності має високі антикорозійні властивості.

У зв'язку з проблемою мініатюризації електронних пристроїв на перший план виходять процеси, що відбуваються в об'ємі, порівнянному з розміром атома. Зокрема, в результаті значної взаємодії між кремнієм і золотом дифузійне змішування золота та кремнію на нанорозмірному рівні може відбуватися навіть за кімнатної температури. Така взаємодія детально вивчена експериментальними методами [64] [69] [70] [71] [72] [73] і зроблені спроби таких досліджень методами комп'ютерного моделювання [34] [38] [33] [74]. Ці дослідження вказали на можливість утворення евтектичних фаз на межі між золотом і кремнієм в результаті нагрівання. Зокрема, в [34] показано утворення сплаву з концентрацією золота близько 80%, що відповідає евтектичній концентрації в системі Au-Si. Однак у [34], був проведений лише частковий аналіз міжфазної області щодо утворення евтектичного сплаву, а також досліджено лише профіль концентрації та товщину області змішування в залежності від температури та кількості моношарів золота. . Тому питання про природу міжфазної області та її зв'язку з рівноважною фазовою діаграмою Au-Si залишається відкритим. Останніми

роками тонкі плівки золота на різних підкладках також використовуються для отримання наноострівців золота як різного роду сенсорів [63], [75], [76], [77], [78], [79].

З точки зору рівноважних фазових діаграм, система золото-кремній відноситься до евтектичних сплавів з глибокою евтектичною точкою. У кристалічному стані розчинність золота в кремнії і навпаки є дуже малою [80], [81], [82]. Відомо, що нагрівання об'ємного золота та кремнію, які контактують один з одним, до евтектичної температури буде супроводжуватися їх плавленням та утворенням евтектичного розплаву в процесі контактного плавлення [83], [84]. Можна припустити, що цей ефект буде спостерігатися і на нанорівні. Якщо так, то на межі золото-кремнієвої області при температурі евтектики утвориться розплавлений шар евтектичної концентрації. У цьому випадку постає питання про відмінність структури евтектики на межі розділу та у випадку об'ємного сплаву. Ці відмінності можуть бути зумовлені впорядкуванням, яке відбувається в перших кількох шарах рідини, що прилягають до поверхні кристала [19], [85], [86], [87]. У зв'язку з тим, нами проведено комп'ютерне моделювання формування міжфазної межі в системі золото-кремній та досліджено перетворення структури цієї системи при різних температурах. Крім того, проаналізовано відмінності в структурі об'ємного рідкого сплаву евтектичної концентрації з розплавами на межі золота та кремнію.

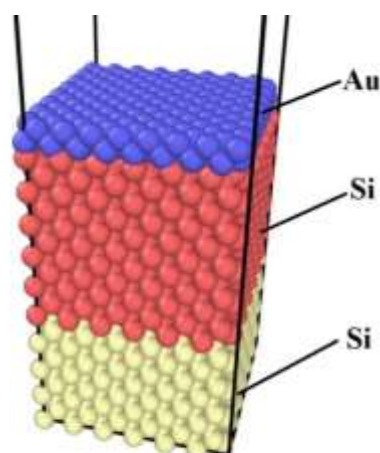


Рисунок 4.17. Початкове розміщення атомів в модельованій комірці.

Моделювання проводили в ізотермічно-ізобарному ансамблі (NPT) з використанням ортогональної комірки для моделювання. Як приклад, початкова конфігурація атомів, що складалася з двох шарів золота і тридцяти семи шарів (111) кремнієвої підкладки, розташованих уздовж осі Z, показано на рисунку 4.17 Кремнієва підкладка була розділена на дві частини по висоті. Першою з них була кристалічна комірка кубічної сингонії зі структурою типу алмазу, побудована зі статичних (нерухомих) атомів Si (виділені жовтим), які закріплені на своїх позиціях ґратки, для того, щоб запобігти переміщенню підкладки. Друга частина складалася з мобільних атомів кремнію, залучених до моделювання (виділено червоним). Тонка плівка атомів золота з різною кількістю шарів становила третю частину комірки моделювання. Кожна модельна комірка містила тридцять сім шарів кремнію (2664 атоми) і 2, 3, 5 і 7 моношарів (МШ) золота (256–896 атомів). Початкові розміри комірки в напрямках X, Y і Z становили 32,57Å, 32,57Å і 200Å відповідно (у напрямку Z розмір комірки був набагато більшим за висоту зразка, таким чином залишаючи порожній простір над зразком ).

Періодичні граничні умови були використані в горизонтальних (X, Y) напрямках. Початкові швидкості атомів для діапазону температур за яких проводили моделювання ( $T = 425\text{--}925\text{ K}$ ) генерувалися відповідно до розподілу Максвелла-Больцмана. Часовий крок інтегрування дорівнював 1 фс. Сталу температуру підтримували за допомогою термостата і баростата Нозе-Гувера з параметром демпфування температури 0,1 пс. Просторова конфігурація атомів реєструвалася кожні 1000 кроків. Тривалість моделювання була рівною  $5 \times 10^5$  кроків.

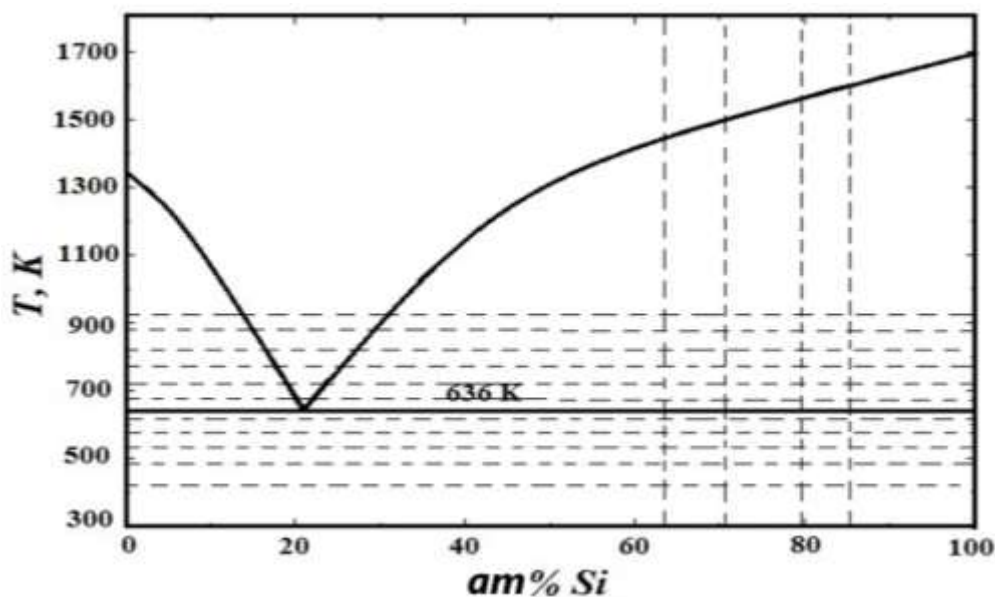


Рисунок 4.18. Фазова діаграма системи Au-Si.

На фазовій діаграмі (Рис. 4.18) вертикальні лінії показують усереднену (рівноважну) концентрацію досліджених систем золото-кремній в наближенні ідеального розчину атомів. Горизонтальні лінії показують температури за яких проводили моделювання. Температурний діапазон досліджень лежить симетрично відносно евтектичної горизонталі. При температурах нижче евтектичної точки проявляється шарувата структура атомів як золота, так і кремнію у міжфазній області, що видно на зображеннях атомних комірок (рис. 4.19 і 4.20), а також на профілях густини (рис. 4.21), на яких наявні осциляції поблизу межі розділу. За більш високих температур ( $T > 725$  K) упорядковані атомні шари на міжшаровій межі кристалічної системи кремній–розплав все ще присутні. Зберігання значного кристалоподібного впорядкування може бути пов'язано із взаємодією атомів розплаву-розчину Au-Si з кристалічною ґраткою кремнію. Аналіз еволюції профілів густини при нагріванні веде до двох висновків. По-перше, зменшення осциляцій густини свідчить про плавлення верхнього шару системи золото-кремній. По-друге, збільшується відстань між кристалічними площинами кремнію в області, що примикає до межі фаз рідина-кристал. Ймовірно, це пов'язано з дифузією атомів золота в кремній (атомний радіус золота більший, ніж у кремнію).

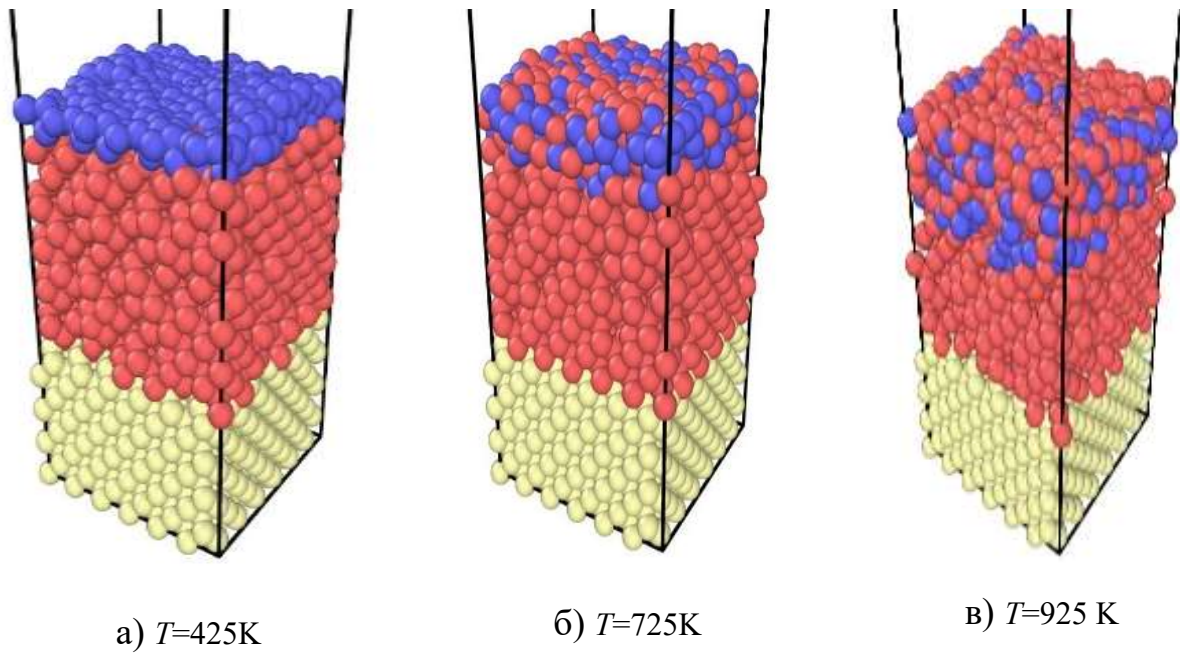


Рисунок 4.19. Положення атомів золота та кремнію у випадку 2 моношарів атомів Au на поверхні Si при трьох температурах.

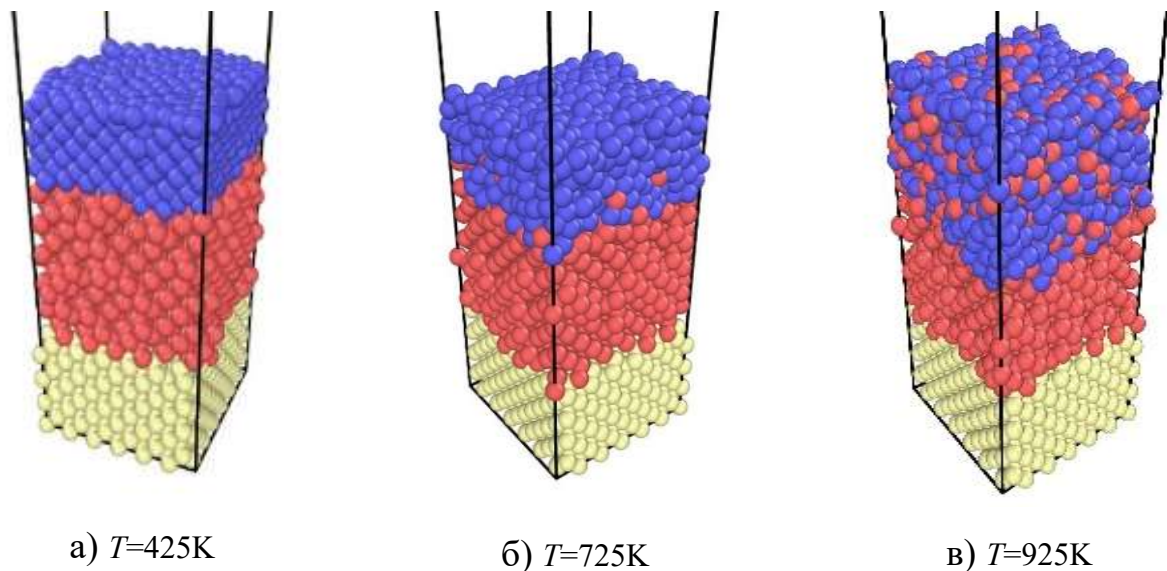


Рисунок 4.20. Положення атомів золота та кремнію у випадку 7 моношарів атомів Au на поверхні Si при різних температурах.

Зміни концентрації атомів золота та кремнію вздовж осі  $Z$  зручно аналізувати за допомогою профілів концентрації, тобто залежностей

концентрації кожного компонента від координати  $Z$ . Профіль концентрації розраховували аналогічно, як і профіль густини. Модельована комірка була поділена на шари товщиною  $\Delta z=1\text{Å}$  в кожному з яких розраховували середній вміст кремнію та золота за рівнянням:

$$C(z) = \frac{\langle N_i \rangle}{\langle N_z \rangle}$$

де  $N_i$  – кількість атомів золота або кремнію, а  $N_z$  – кількість частинок між координатами  $z-\Delta z/2$  і  $z+\Delta z/2$  в момент часу  $t$ ,  $\langle N \rangle$  означає середнє значення за останні 5 000 кроків моделювання.

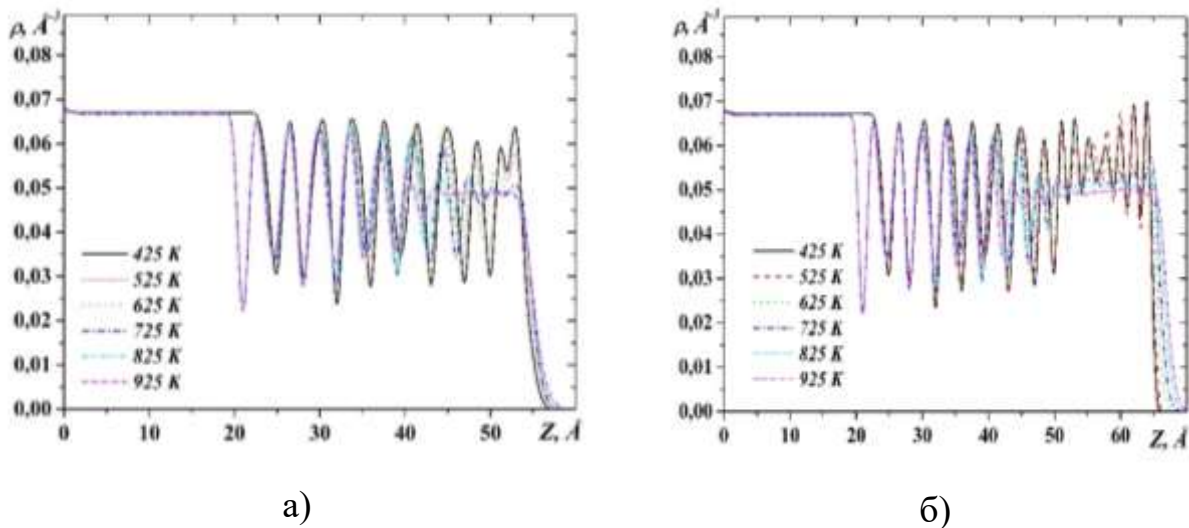


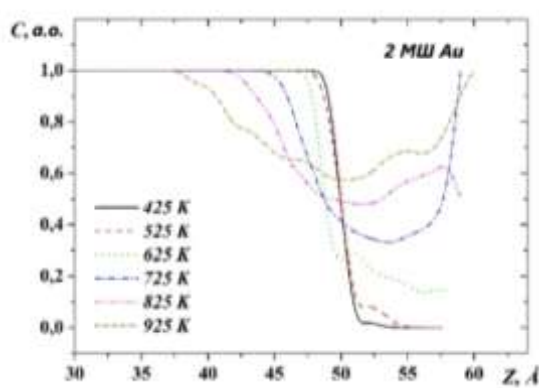
Рисунок 4.21. Профілі атомної густини в комірці для моделювання для випадку 2 (а), та 7 (б) моношарів атомів золота на кремнії за різних температур.

Профіль концентрації кремнію (рис. 4.22) вказує на значне збільшення концентрації золота в ньому у випадку двох і трьох шарів Au і повільніше зростання його концентрації у випадку більшої кількості шарів золота. Зокрема, при температурі 725 K у випадку двох шарів золота на кремнії концентрація кремнію в золоті досягає значення, близького до рівноважної рідини, і відповідає евтектичній точці на фазовій діаграмі. При більш високих температурах концентрація кремнію в золоті стає вищою в порівнянні з

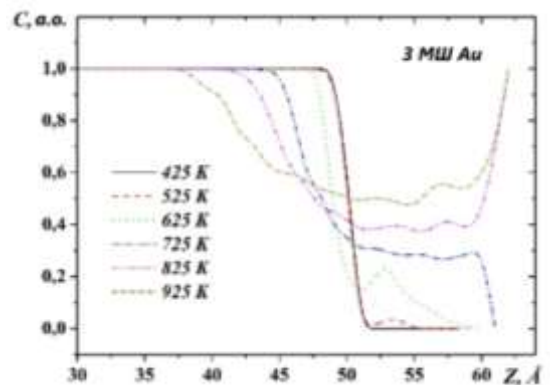


рівноважним станом, що призводить до його виділення у верхній частині модельованої комірки над атомами золота (рис. 4.19 (в)).

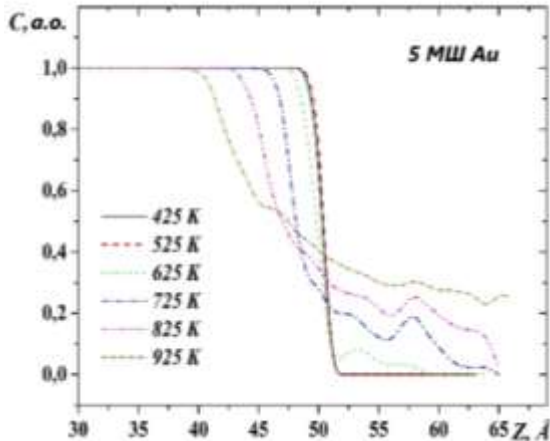
У випадку трьох шарів золота концентрація кремнію відрізняється від рівноважної евтектичної концентрації меншою мірою і, як видно на рисунку 4.22 (б), він майже рівномірно розподілений по висоті зразка. Для більшої кількості шарів золота на кремнії концентрація кремнію зі збільшенням координати  $Z$  монотонно зменшується.



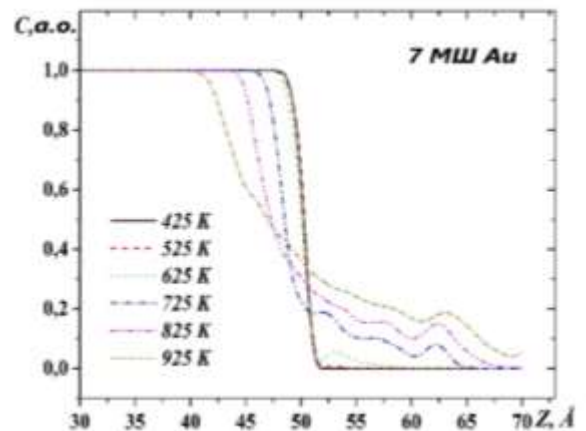
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.22. Профілі концентрації атомів Si для різної кількості шарів Au.

Як зазначалося вище, одним із механізмів перемішування золота та кремнію на межі розділу може бути ефект контактного плавлення, що спостерігається особливо для евтектичних систем. В результаті такої взаємодії на межі прошарку утвориться розплав евтектичної концентрації. Щоб перевірити це припущення, було досліджено температурну залежність

концентрації кремнію по висоті модельної комірки (Рис. 4.23). Початкова висота для аналізу дорівнювала  $Z=50\text{\AA}$ , що відповідає положенню розділу Au-Si при кімнатній температурі на початку моделювання, оскільки в початковий момент верхня площина кремнію була на висоті  $48,8\text{\AA}$ , а нижня площина золота була на висоті  $51,2\text{\AA}$ . На рисунку 4.23 горизонтальні та вертикальні лінії показують також евтектичну концентрацію та температуру відповідно. Основною особливістю, яку ми бачимо з цих залежностей, є досягнення евтектичної концентрації при евтектичній температурі в положенні  $50\text{--}54\text{\AA}$  для випадку двох і трьох шарів золота на кремнії. Вище  $56\text{\AA}$  концентрація кремнію в золоті менша за евтектичну концентрацію. Для випадку п'яти і семи атомних шарів золота на кремнії евтектична концентрація на межі розділу Au-Si досягається лише при температурі, що на  $100\text{ K}$  вище евтектичної температури.

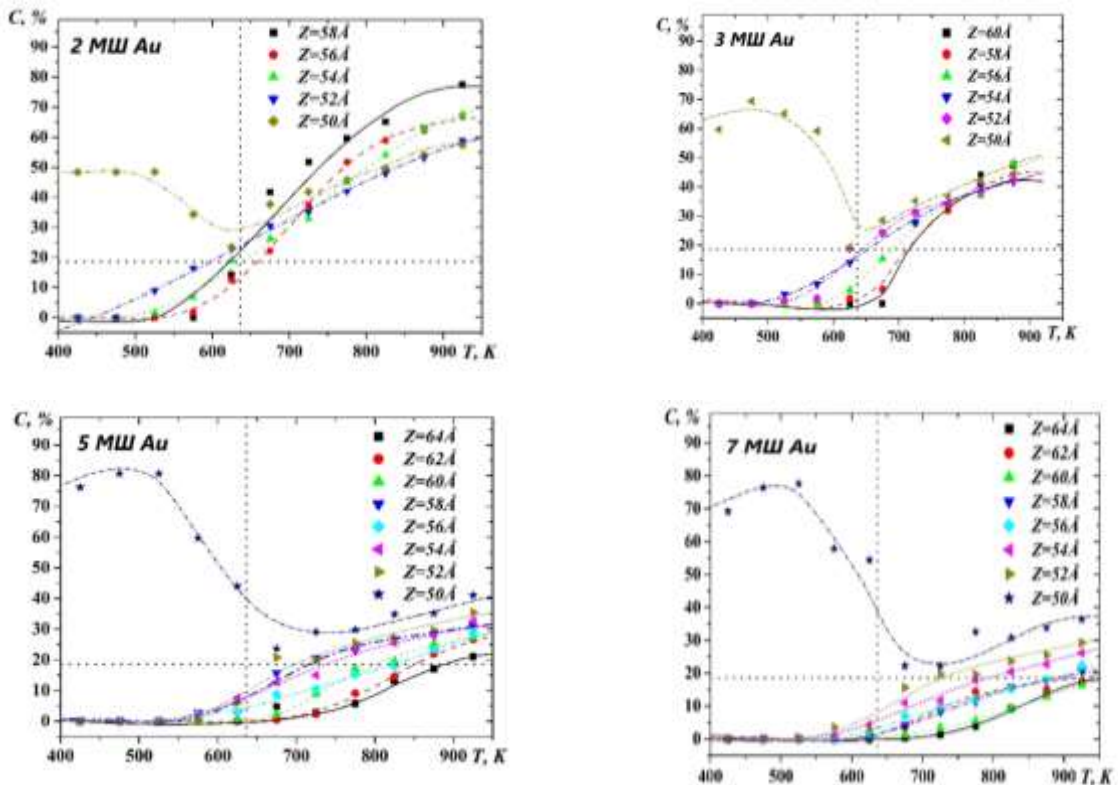


Рисунок 4.23. Температурна залежність концентрації кремнію в міжфазній області Au-Si.

Для більш глибокого аналізу процесу перемішування золота і кремнію ми проаналізували температурну залежність ширини області дифузійного змішування (визначається як різниця між найвищою координатою  $Z$  атомів кремнію і  $Z$ -найнижчою координатою атомів золота) для різної кількості моношарів золота (Рисунок 4.24.). На цьому рисунку пунктирними лініями показано положення розділу Au–Si ( $Z=50\text{\AA}$ ) і максимальну висоту, на якій атоми золота були розміщені до початку моделювання.

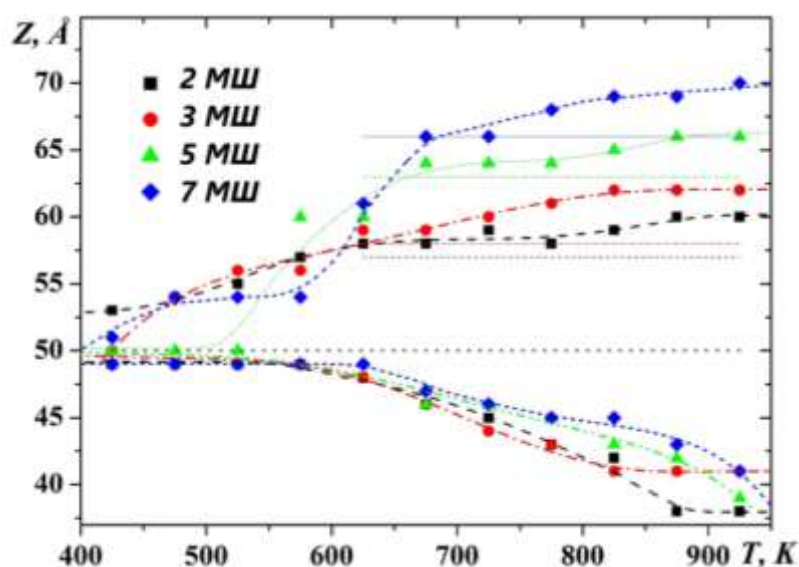
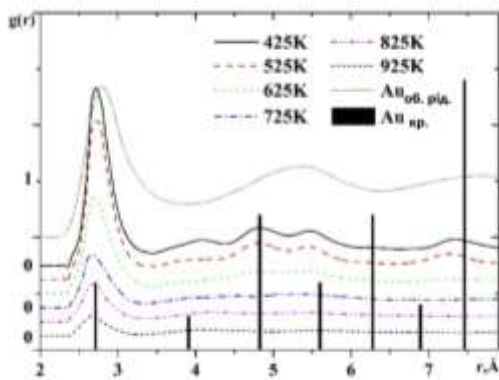


Рисунок 4.24. Залежність ширини області дифузійного змішування від температури.

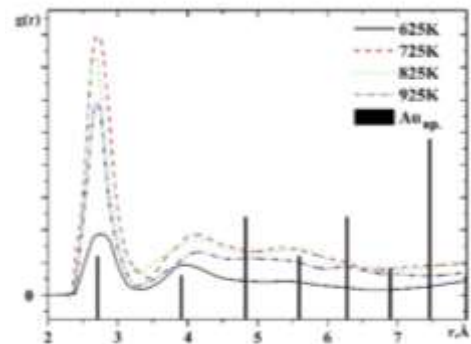
Основною особливістю, яку чітко видно з цього рисунка, є наявність двох температурних інтервалів (425К-625 К і 625К-925 К), в яких процес дифузії атомів відбувається по-різному. Як ми припускаємо, в діапазоні низьких температур процес дифузії відбувається відповідно до вакансійного механізму. В інтервалі більш високих температур (625К – 925К) дифузія атомів відбувається інтенсивніше, тому можна вважати, що основну роль у процесі дифузії відіграє колективний механізм, який пов'язаний з рухом атомної групи, що оточує деякий центральний атом. Такий механізм дифузії характерний для розплавів, тому, враховуючи, що температура 625 К близька до температури евтектики, можна припустити, що у другому діапазоні

температур верхня частина змодельованої системи знаходиться в рідкому стані. Для більш детального пояснення процесу дифузії атомів золота та кремнію і, як наслідок, формування атомної структури в межах міжшарової області, необхідно використати формалізм парних кореляційних функцій.

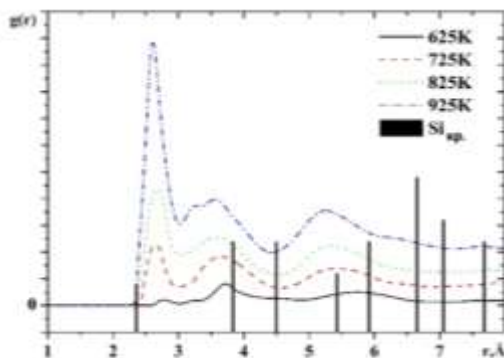
Для дослідження взаємного розташування атомів золота та кремнію в області перемішування було проаналізовано квазідвовірні парціальні парні кореляційні функції (q2D-ПКФ) [43]. Розраховані q2D-ПКФ показані на рисунках 4.25–4.27. Вертикальні лінії на цих рисунках позначають положення координаційних сфер у кристалічному золоті та кремнії. Положення піків першого максимуму відповідають найбільш імовірним відстаням між сусідніми атомами. Висота і ширина максимумів цих функцій характеризують ступінь упорядкованості атомів.



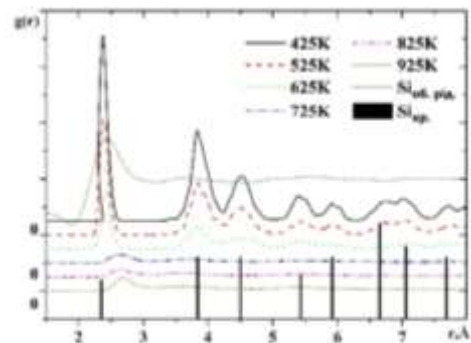
а) Au-Au 3 МШ (верхній шар)



б) Au-Au 3 МШ (нижній шар)



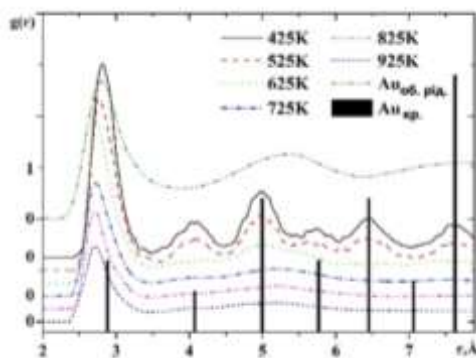
в) Si-Si 3 МШ (верхній шар)



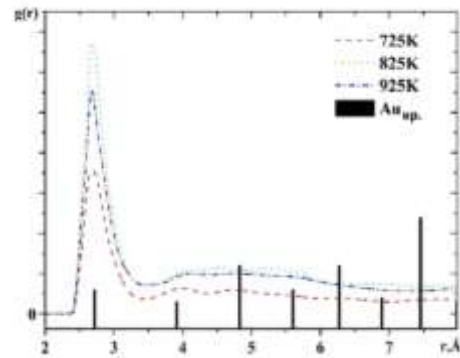
г) Si-Si 3 МШ (нижній шар)

Рисунок 4.25. q2D-ПКФ для системи з 3 моношарами золота на поверхні кремнію.

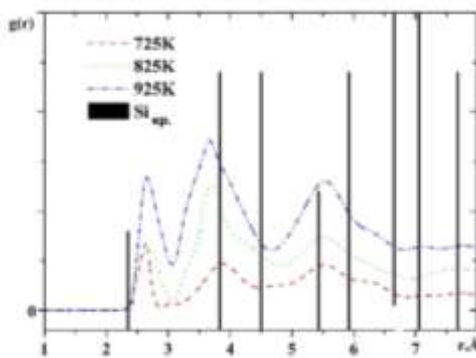
На рисунках 4.25 і 4.26 показано q2D-ПКФ Au-Au і Si-Si в областях вище і нижче (верхній і нижній шари) межі між золотом і кремнієм для випадку трьох і семи шарів золота на кремнії. Для випадку двох і п'яти шарів золота на кремнії ці характеристики подібні до тих, що показано на рисунках 4.25 і 4.26 відповідно. Загальною рисою цих рисунків є те, що загальні форми q2D-ПКФ Au-Au у верхньому шарі та q2D-ПКФ Si-Si у нижньому шарі при температурі 425 К є типові для кристалічного стану, але ширина їхніх максимумів більша, ніж у кристалічному стані. При низьких температурах (425 К і 525 К) положення максимумів ПКФ Au-Au і Si-Si збігаються з відповідними положеннями максимумів для кристалічних фаз.



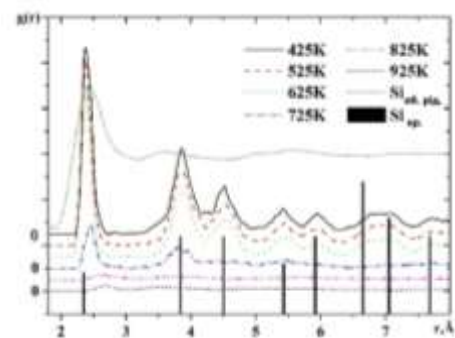
а) Au-Au 7 МШ (верхній шар)



б) Au-Au 7 МШ (нижній шар)



в) Si-Si 7 МШ (верхній шар)



г) Si-Si 7 МШ (нижній шар)

Рисунок 4.26. q2D ПКФ для системи з 7 моношаром золота на поверхні кремнію.

Підвищення температури призводить до зміщення першого максимуму ПКФ Au-Au у бік менших міжатомних відстаней, а q2D-ПКФ Si-Si у бік більших. Крім того, підвищення температури призводить до зменшення

висоти першого максимуму q2D- ПКФ, що свідчить про збільшення ступеня неупорядкованості та зникнення дальнього впорядкування. Примітно, що ця особливість найбільш яскраво проявляється при температурах вище 625 К у випадку трьох шарів золота на поверхні кремнію та вище 725 К у випадку семи шарів. Така зміна профілю q2D- ПКФ свідчить про перехід від кристалоподібної до рідинної структури на межі між фазами. Можна припустити, що причиною такого перетворення є утворення евтектичного сплаву з рівноважною температурою плавлення 636 К. Враховуючи, що в нашому випадку система знаходиться в нерівноважному стані зі змінним складом компонентів, температура плавлення утвореного сплаву може змінюватися. Іншою особливістю q2D- ПКФ є поява значної асиметрії та розщеплення першого максимуму (Рисунок 4.27). Це особливо помітно у випадку кореляції між різними видами атомів.

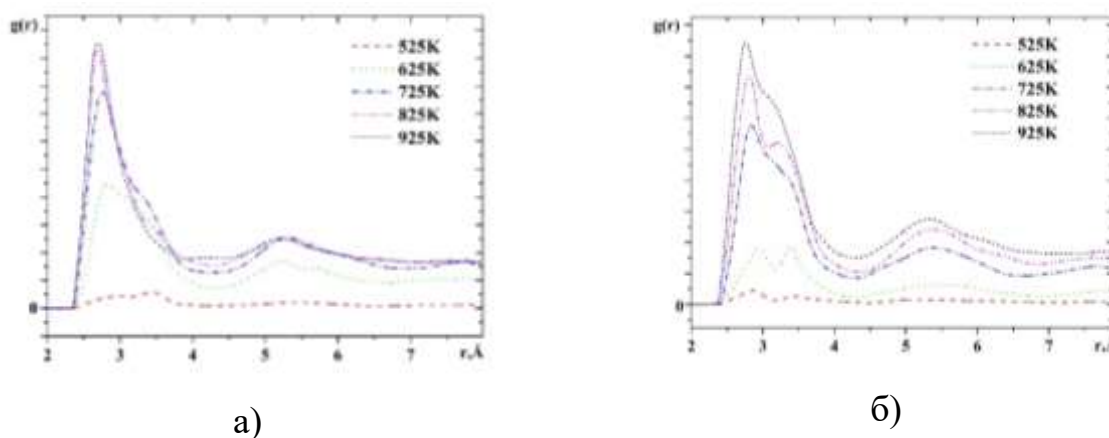


Рисунок 4.27. Au-Si q2D-ПКФ для систем з 3 і 7 моношарами золота на поверхні кремнію.

Підвищення температури призводить до зміни форми цього максимуму, що супроводжується зміною співвідношення висот максимумів, що відповідають різним значенням найбільш імовірних міжатомних відстаней. Такі зміни зумовлені специфічною кореляцією в розподілі атомів на різних відстанях, чому сприяють зміни розчинності компонентів при підвищенні температури.

Аналіз температурних залежностей найбільш імовірних міжатомних відстаней (рис. 4.28, 4.29) дає змогу запропонувати атомну модель міжфазної межі в системі Si-Au. Перш за все, необхідно проаналізувати перетворення атомної структури розчинника, тобто структури золота над міжфазною межею компонентів (Au і Si) і кремнію нижче цієї межі.

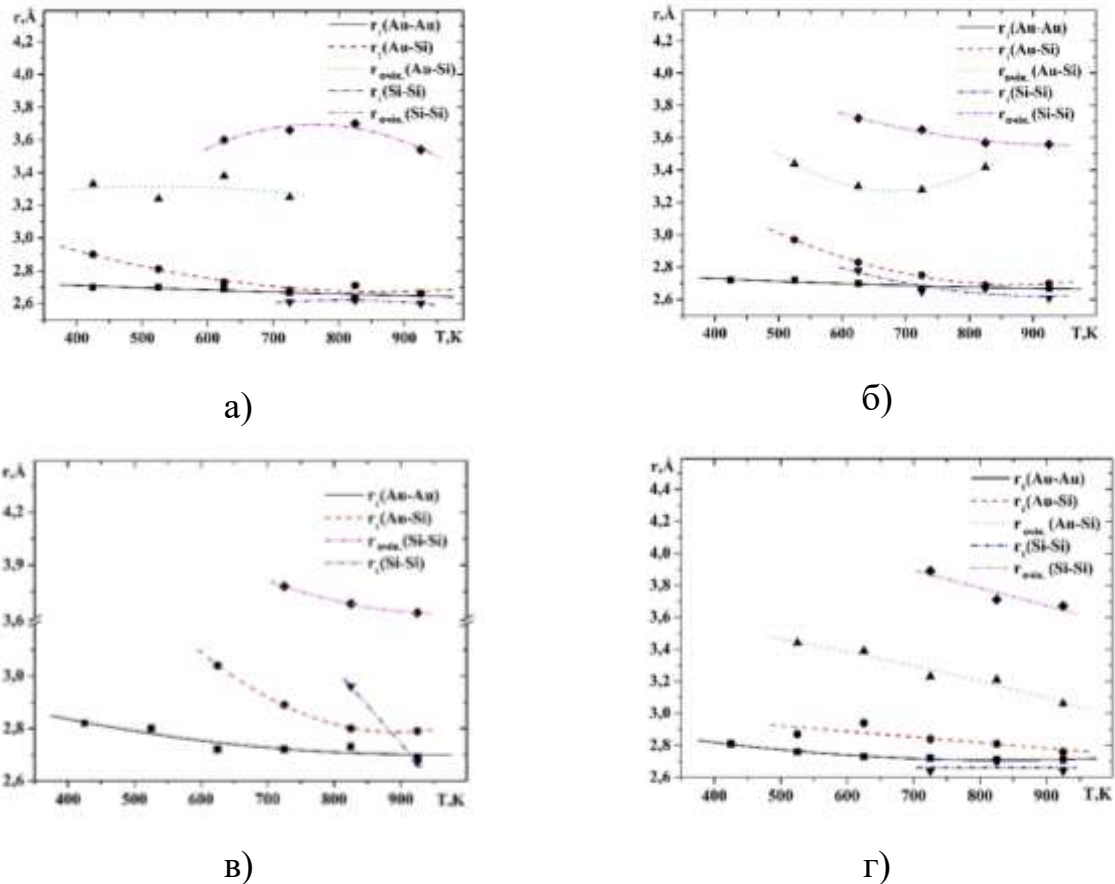


Рисунок 4.28. Температурні залежності парціальних відстаней між атомами вище початкової межі розділу системи Au-Si.

З рисунків 4.28(a) і (б) випливає, що у випадку двох і трьох шарів золота на поверхні кремнію найбільш імовірні міжатомні відстані Au-Au менші в порівнянні з найбільш імовірними міжатомними відстанями розплавленого золота ( $2,86\text{Å}$ ), а також із сумою його металевих атомних радіусів ( $2,88\text{Å}$ ). Таке зменшення міжатомних відстаней можна пояснити лише наявністю напрямлених зв'язків, що виникають у результаті утворення розчину з кремнієм. Як повідомлялося раніше, стабілізація 6s-орбіталі золота приводить до аномально високої спорідненості золота до електронів, яку

можна порівняти з галогенами [88], [89], [90], [91]. Це призводить до утворення кластерів  $\text{SiAu}_n$  ( $n=2-4$ ), в яких відстані між атомами золота приблизно дорівнюють  $2,7\text{\AA}$  [88], [92]. Згідно з результатами інших робіт, можливе формування Si-центрованих трикуткових тригональних призм Каспера з відстанню зв'язку Au-Si  $\approx 2,4\text{\AA}$  (очікується, що відстань між асоційованими атомами золота становитиме  $2,79\text{\AA}$ ) [93]. У разі більшої кількості атомних шарів золота на кремнії (рисунки 4.28 в, г), розчинність кремнію в золоті менша при низьких температурах, а відстань між атомами золота близька до  $2,8\text{\AA}$ , що близьке до відстаней між атомами чистого кристалічного золота. Підвищення температури призводить до збільшення концентрації кремнію в золоті і в свою чергу до зменшення відстані між атомами золота

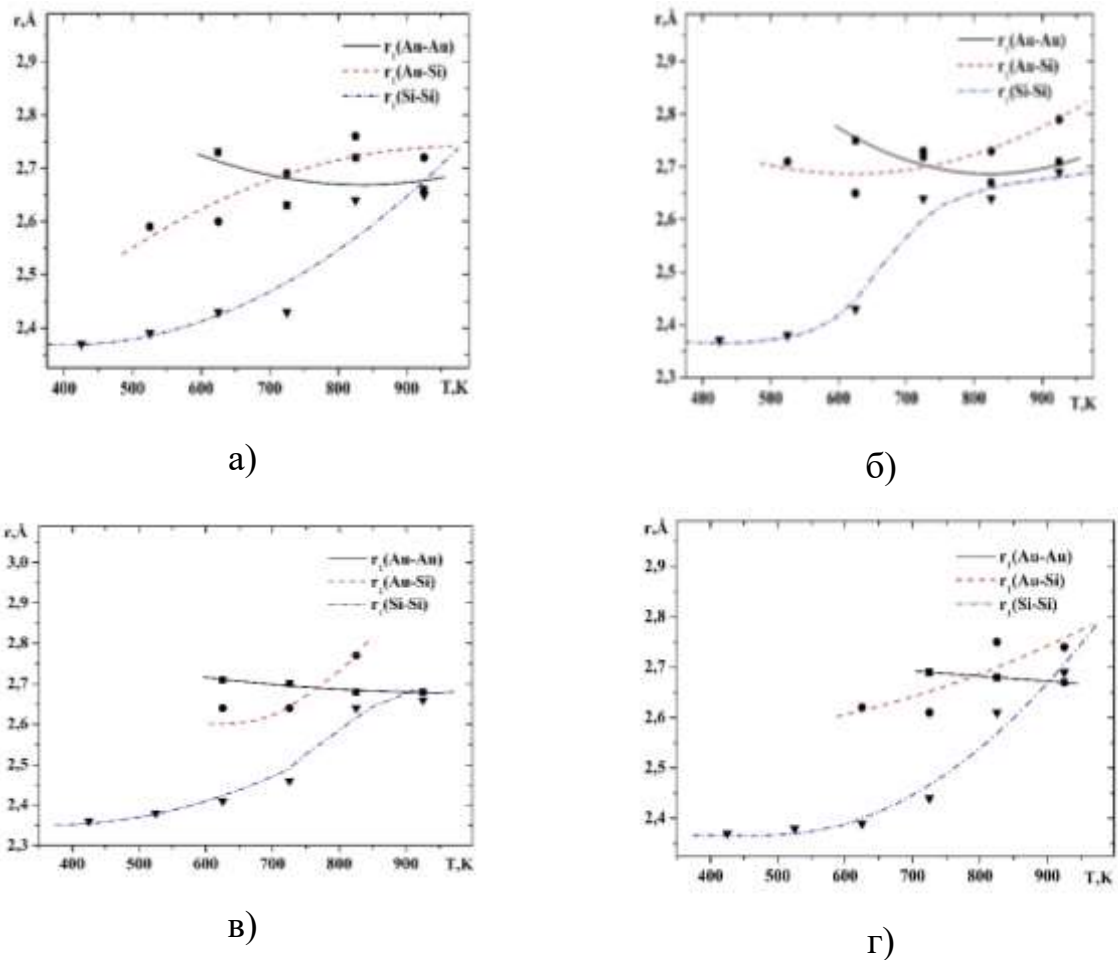


Рис. 4.29. Температурні залежності парціальних відстаней між атомами нижче початкової межі розділу системи Au-Si.



Нагрівання досліджених систем золото-кремній також призводить до зміни відстаней між атомами кремнію. Зрозуміло, що збільшення міжатомних відстаней Si–Si (рис. 4.29) пов'язане в основному не з тепловим розширенням підкладки, а з дифузією золота в кремній. При низьких температурах відстані між атомами кремнію близькі до відстаней в кристалічному кремнії і повільно збільшуються при нагріванні. Швидке зростання міжатомних відстаней Si–Si спостерігається при температурі 725 К, що пов'язано з плавленням кремнію на межі із золотом і збільшенням швидкості дифузії золота в кремнії. Температурна залежність відстаней між різними типами атомів також має різну поведінку для верхньої та нижньої областей у комірці моделювання по відношенню до інтерфаси межа. Зокрема, у верхній області, де утворюється розчин на основі золота, міжатомні відстані Au–Si зменшуються приблизно з 3 Å до 2,7–2,8 Å. З іншого боку, в області, збагаченій кремнієм, міжатомні відстані Au–Si збільшуються від приблизно від 2,7 до 2,8 Å. Слід також зазначити, що кореляція положень атомів різного сорту проявляється лише при температурах вище 625 К, тобто при температурах, коли на межі золота і кремнію утворюється евтектичний розплав.

Загалом, описані вище зміни міжатомних відстаней при нагріванні дають змогу припустити, що перетворення на межі між золотом і кремнієм призводить до гомогенізації структури та утворення розплаву зі статистичним розподілом атомів. Можливість такого процесу виправдана і з термодинамічної точки зору, через значну негативну ентальпію перемішування в системі золота та кремнію [94], [95]. Тому атомна структура проміжного шару Au–Si значною мірою відрізняється від кластеризації атомів одного типу що спостерігається у кристалічній фазі. Подібні структурні перетворення відбуваються і в інших евтектичних сплавах з кремнієм [96], [97], [98], [99].

Підсумовуючи отримані результати слід зазначити, що, як було встановлено, евтектична реакція при взаємодії декількох атомних моношарів

золота з кремнієм відіграє вирішальну роль у процесі змішування золота та кремнію. При температурах як нижче евтектичної точки, так і вище від неї виявлено наявність упорядкованих атомних шарів на межі Au-Si. Дифузійне перемішування призводить до утворення евтектичного сплаву при евтектичній температурі в області дослідженої системи на чотири ангстрєми вище початкового граничного рівня ( $50\text{\AA}$ ) між золотом і кремнієм для випадку двох і трьох шарів золота на кремнії. Це говорить про те, що реакція кремній-золото починається вже на початку формування межі розділу, а для початку реакції не потрібна критична товщина шару металу, як передбачалося в [100]. У випадку п'яти і семи атомних шарів золота на кремнії евтектична концентрація на межі розділу Au-Si досягається лише при температурі, що на 100 К вище евтектичної температури.

Евтектична температура, вище якої починається процес плавлення, є точкою, яка розмежовує температурні інтервали з різними механізмами дифузії. Як ми припускаємо, в діапазоні низьких температур (425 К–625 К) процес дифузії відбувається відповідно до вакансійного механізму. В інтервалі більш високих температур (625 К–925 К) дифузія атомів інтенсивніша, тому основну роль у процесі дифузії відіграє колективний механізм, який пов'язаний з рухом групи атомів, що оточують якусь центральний атом.

Незважаючи на ці відмінності, утворення евтектики на межі розділу Au-Si призводить до зникнення дальнього порядку та утворення неупорядкованої структури. Встановлено, що збільшення концентрації кремнію в золоті на межі розділу призводить до «стискання» структури в порівнянні з чистим золотом, що може бути пов'язано з появою частини напрямлених зв'язків між золотом і кремнієм. .

### **4.3. Еволюція атомного складу та структури міжфазної межі в системі алюміній-кремній у процесі контактного плавлення.**

Система алюміній-кремній важлива з точки зору використання як у якості конструкційних матеріалів так і точки зору сучасної електроніки та фотовольтаїки. З початку розвитку напівпровідникової електроніки алюміній використовувався як матеріал для формування з'єднань у транзисторних схемах.

Класичні сплави Al-Si – так звані силуміни використовують досить давно для виготовлення різноманітних деталей та виробів. Основною проблемою таких сплавів є крихкість, якої намагаються позбутися наприклад за допомогою модифікації. Крім того, сплави на основі алюмінію використовують для отримання композитів з покращеними властивостями порівняно з класичними сплавами.

В останні роки тонкоплівкові алюмінієво-кремнієві системи використовуються як Si/Al надпровідні копланарні хвилеводні резонатори (CPW) [101]. Найактуальнішою проблемою цих досліджень є мікрохвильові втрати в надпровідних планарних резонаторах [102], [103], [104]. Зменшення втрат можна отримати за рахунок зменшення кількості природного оксиду кремнію на поверхні напівпровідника. У цьому випадку має місце безпосередній контакт кремнію з алюмінієм.

Іншою сферою використання тонких алюмінієвих плівок на кремнії є виробництво сонячних елементів із заднім алюмінієвим контактом [105], [106], [107], [108], [109]. Важливим аспектом, який потребує детального дослідження, в даному випадку є процес міжфазної взаємодії кремнію та алюмінію. Експериментальні дослідження свідчать про утворення евтектики Al-Si на межі розділу. Як показано в роботі [107], важливо контролювати товщину евтектичної області. Показано, що формування межі алюміній-кремній відбувається в діапазоні температур 250-950°C. Послідовність утворення евтектики була експериментально встановлена в роботі [107]. Зокрема, було припущено, що формування міжфазної границі між алюмінієм

і кремнієм починається з плавлення алюмінію, після чого кремній дифундує в алюміній. Зрозуміло, що глибина дифузійного шару залежить від температури та часу нагріву. Однак експериментальні дослідження не дають детальної інформації з цього приводу. Тому моделювання процесу формування міжфазної границі на атомному рівні методом молекулярної динаміки дозволить більш детально вивчити цю проблему.

Аналіз досліджень алюмінієво-кремнієвих сплавів методами комп'ютерного моделювання показує, що в основному були отримані результати щодо структури та деяких властивостей об'ємних сплавів. Однак ці результати не завжди однозначні. Зокрема, у роботах [110], [111] було зазначено, що агрегація збагачених кремнієм кластерів у сплавах Al-Si є слабкою. У той же час у дослідженні [112] повідомлялося про можливість утворення кластерів на основі кремнію під час нагрівання. Серед фізичних властивостей алюмінієво-кремнієвих розплавів найпоширенішими є результати щодо коефіцієнтів атомної дифузії в об'ємному розплаві [113], [114], однак даних про дифузію на межі фаз немає.

З аналізу дослідження структурних особливостей міжфазної границі алюміній-кремній можна виділити дослідження процесу проникнення дислокацій через межу розділу Al/Si [115], ступеневої рухливості на межі рідина-кристал у системі Al-Si(111) [116] та зародження розплавів Al-Si на плоских підкладках [117]. Зважаючи на це, можна констатувати факт недостатнього рівня досліджень поведінки міжфазної межі в системі алюміній-кремній як функції часу та температури.

У зв'язку з цим нами досліджено процес дифузійної взаємодії на межі алюміній-кремній при температурах, близьких до температури евтектики. Основна увага приділяється процесу контактного плавлення під час міжфазової взаємодії та кореляції величини вільного об'єму атомів на межі розділу зі швидкістю дифузійних процесів.

З методичної точки зору моделювання міжфазної взаємодії проводили відповідно до алгоритму, описаного в попередніх розділах.

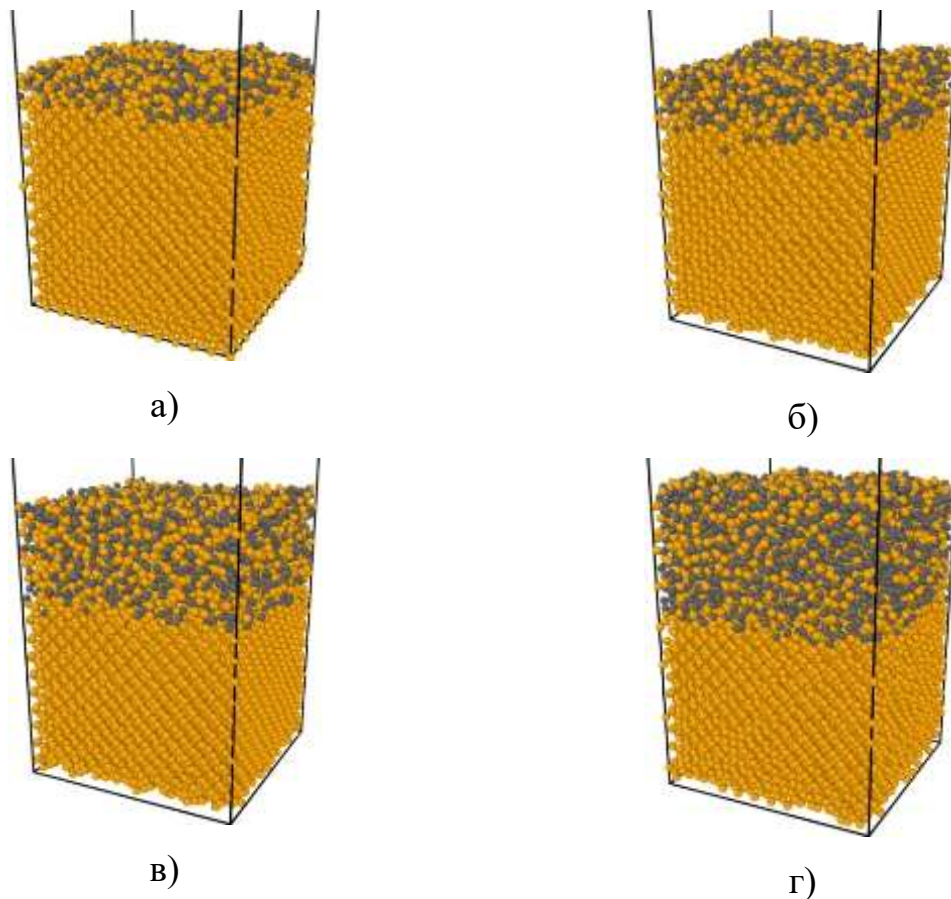


Рисунок 4.30. Область міжфазної взаємодії для випадку двох (а), чотирьох (б), семи (в) і десяти (г) моношарів алюмінію на поверхні кремнію при  $1250^{\circ}\text{C}$ .

Аналіз розподілів атомів алюмінію та кремнію в результаті взаємодії при різних температурах дає змогу дати якісну оцінку процесу такої взаємодії. У випадку, коли температура досліджуваної системи найвища серед досліджених ( $1250^{\circ}\text{C}$ ), спостерігається значне розчинення алюмінію в кремнії (рис. 4.30). При більш низьких температурах, зокрема в інтервалі  $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$ , взаємна дифузія між алюмінієм і кремнієм майже не спостерігається. Ця особливість узгоджується з рівноважною фазовою діаграмою [118] системи Al-Si, де відсутні хімічні сполуки та низька розчинність кремнію в алюмінії в твердому стані.

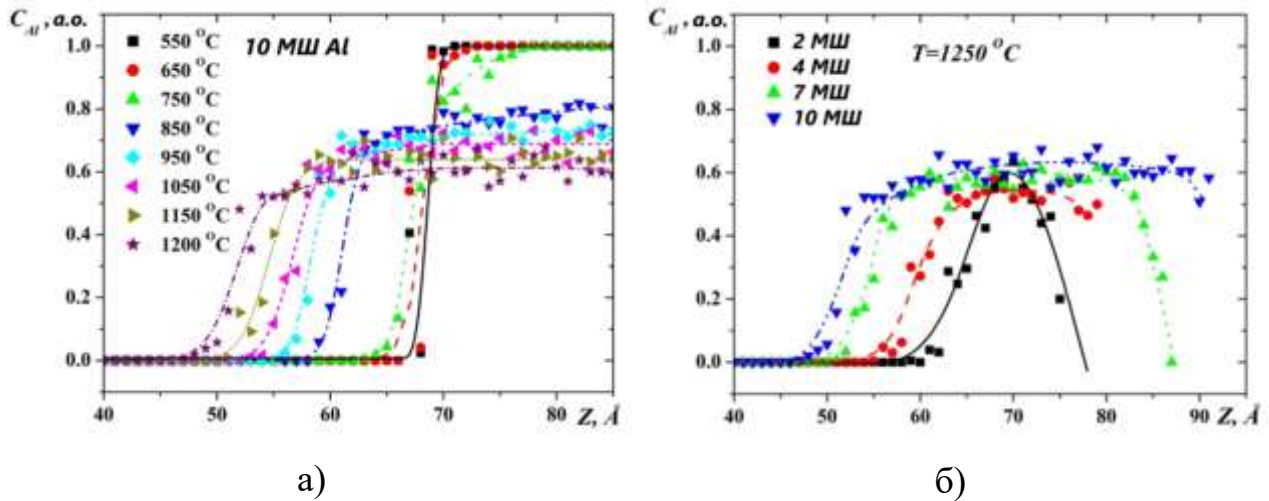


Рисунок 4.31. Профіль концентрації області змішування у випадку 10 МШ Al (а) та для різної кількості моношарів за температури 1250°С (б)

Кількісний аналіз розподілу атомів у модельній комірці дає змогу розрахувати залежність концентрації алюмінію та кремнію вздовж осі  $Z$  модельної комірки (профіль концентрації) (рис. 4.31), а також атомну густину системи вздовж того ж напрямку (рис. 4.32). Аналіз профілю концентрації показує, що, як і очікувалося, підвищення температури веде до розчинення алюмінію в кремнії. Для цих залежностей можна виділити дві спільні ознаки, характерні для різної кількості шарів алюмінію на кремнії та при різних температурах. Перша особливість полягає в тому, що стрибок швидкості розчинення алюмінію в кремнії для різної кількості моношарів спостерігається при температурах вище 600 °С, що відповідає початку плавлення системи алюміній-кремній. Друга особливість розчинення алюмінію в кремнії полягає в тому, що незалежно від кількості шарів алюмінію на кремнії, при однакових температурах кінцевий склад дифузійної області однаковий, хоча співвідношення компонентів в системі Al-Si відрізняється.

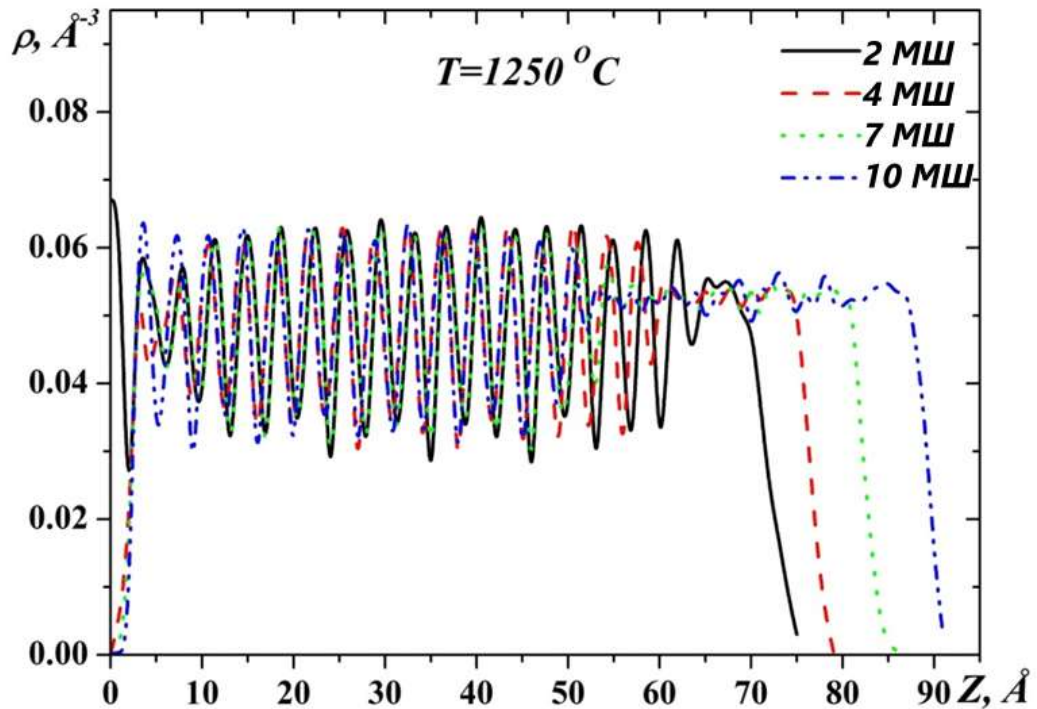


Рис. 4.32. Профіль густини міжфазної границі за температури 1250°С

Рисунок 4.32 свідчить про те, що одночасно з процесом розчинення алюмінію в кремнії відбувається плавлення поверхневого дифузійного шару, що відображається зменшенням амплітуди коливання середньої атомної густини. Порівнюючи ширину дифузійної (рис. 4.32) та розплавленої зон (рис. 4.33), можна сказати, що процес дифузійного змішування алюмінію та кремнію відбувається переважно в рідкому стані. Однак між розплавом і кристалічною фазою є перехідний шар, який є твердим розчином обох компонентів. Виявляється, що наявність цього перехідного шару викликає плавлення межі фаз.

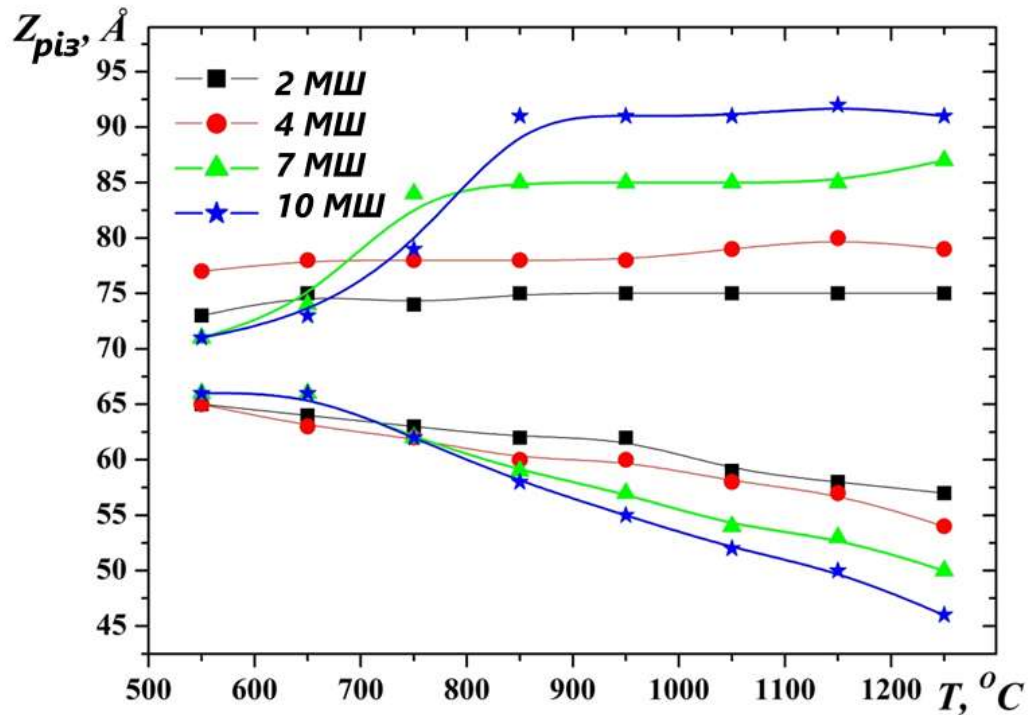


Рисунок 4.33. Залежність ширини зони дифузії від температури

Наявність цієї області дифузії добре видно на рисунку 4.33 для випадку семи і десяти атомних шарів алюмінію за низьких температур. Як бачимо, вище температури 650°C ширина дифузійної області швидко змінюється, що свідчить про те, що при цих температурах збільшення ширини дифузійної області відбувається в присутності рідкої фази. При більш низьких температурах спостерігаємо утворення твердого розчину алюмінію в кремнії, що додатково визначає процес контактного плавлення.

З цієї причини, процес дифузійного перемішування з подальшим плавленням на межі двох кристалічних фаз можна пояснити в рамках теорії контактного плавлення. Відомо, що контактне плавлення – це фазовий перехід першого роду, при якому при контакті двох або більше різнорідних кристалів утворюється рідка фаза за температур, нижчих за температуру плавлення найбільш легкоплавкого кристалу. У нашому випадку контактне плавлення відбувається на межі розділу алюміній-кремній.

Відомо, що контактне плавлення в бінарній системі при певній температурі здійснюється за рахунок одночасного надходження в рідину обох



компонентів системи. Якщо приплив одного з компонентів припиняється в результаті його повного плавлення, то сповільнюється плавлення іншого компонента і також припиняється збільшення кількості рідкої фази. Цим, очевидно, можна пояснити незалежність атомного складу рідкої фази при тих же температурах від кількості моношарів алюмінію на поверхні кремнію (рис. 4.31, б).

Важливою особливістю контактного плавлення є те, що на початковій стадії атоми перерозподіляються на межі таким чином, щоб досягнути мінімального значення міжфазної енергії та появу когерентного зв'язку контактуючих кристалічних фаз. Перегрупування атомів на межі контакту відбувається досить швидко, оскільки це не вимагає переміщення атомів на великі відстані. Після цього етапу атоми обох кристалів взаємно дифундують, що призводить до утворення перенасиченого твердого розчину, який легко переходить у рідкий стан. При збільшенні вмісту розчиненого компонента в матриці до певного критичного значення деякі невеликі ділянки матриці оточуються атомами розчиненого компонента, що призводить до утворення нанокластерів певної концентрації. Такі нанокластери спостерігаються нами на межі двох кристалів при різних температурах (рис. 4.34). На рисунку видно, що за температури, близької до евтектичної, на початковому етапі контактного плавлення утворюється атомний розчин кремнію в алюмінії, тоді як на межі розділу замість двовимірних блоків атомів кремнію ми виявили двовимірні нанокластери алюмінію. У зв'язку з цим можна говорити про острівний характер контактного плавлення на початковому етапі.

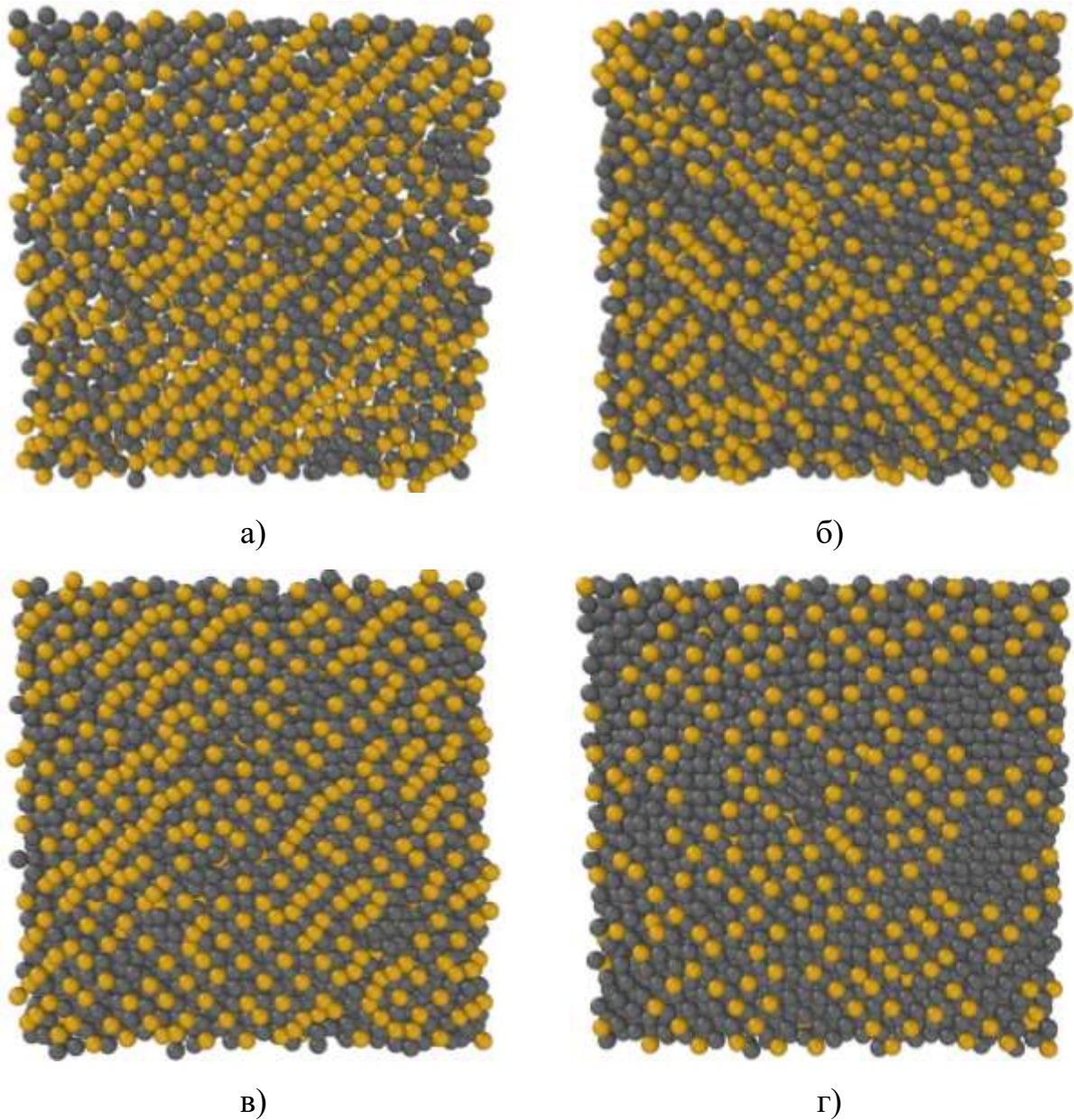


Рисунок 4.34. Атомні конфігурації інтерфейсу алюміній-кремній у досліджуваних системах при 600 °С (а - 2ML Al; б - 4ML Al; в - 7ML Al; г - 10ML Al).

Процес взаємного розчинення компонентів на межі розділу при контактному плавленні можна простежити за зміною парціальних міжатомних відстаней залежно від температури. Для кристалічного кремнію мінімальна відстань між атомами становить 2,35 Å [119], а міжатомні відстані в кристалічному алюмінії становлять 2,86 Å [120]. Після плавлення відстані між атомами в кремнії збільшуються до 2,5 Å, а для алюмінію зменшуються до 2,82 Å [121].

У разі утворення розплаву на поверхні розділу алюміній-кремній відстані між атомами кремнію монотонно збільшуються від 2,36 Å, що відповідає відстаням між атомами для кристалічного кремнію, до 2,49 Å, що відповідає подібним відстаням для кремнію в рідкому стані. (рис. 4.35). Більш складні зміни парціальних міжатомних відстаней залежно від температури спостерігалися для атомів алюмінію. Ця залежність різна для різної кількості шарів алюмінію на кремнії. Для випадку, коли на поверхні кремнію міститься два моношари алюмінію, парціальні відстані між атомами алюмінію змінюються від 2,72 Å, що на 3,5 відсотка менше, ніж міжатомні відстані в кристалічному алюмінії, до значень, близьких до 2,79 Å. Таке зменшення міжатомних відстаней у порівнянні з кристалічним алюмінієм можна пояснити зменшенням координаційного числа атомів алюмінію, що можливе у разі невеликої кількості шарів алюмінію на кремнії. Зокрема, відомо, що зменшення координаційного числа з 12 до 8 зменшує міжатомні відстані на 3 відсотки, що можна пояснити збільшенням сили притягання між атомами, що припадає на кожен атом із зменшенням координаційного числа. Для більшої кількості шарів алюмінію на кремнії відстані між атомами алюмінію зменшуються, що, з одного боку, може бути викликано частковою заміною атомів алюмінію кремнієм у міжфазному розчині. З іншого боку, більш вірогідною причиною зменшення відстаней між атомами алюмінію в міжфазній області може бути утворення квазірідкого шару алюмінію. Формування квазірідкого шару підтверджується як візуальним аналізом атомних конфігурацій, показаних на рис. 4.34, так і розрахованим нами профілем парних кореляційних функцій для алюмінію на межі розділу. Відстані між атомами різних типів мало змінюються в широкому інтервалі температур і збігаються з відстанями, отриманими для евтектичного розплаву в системі алюміній-кремній [122], [123].

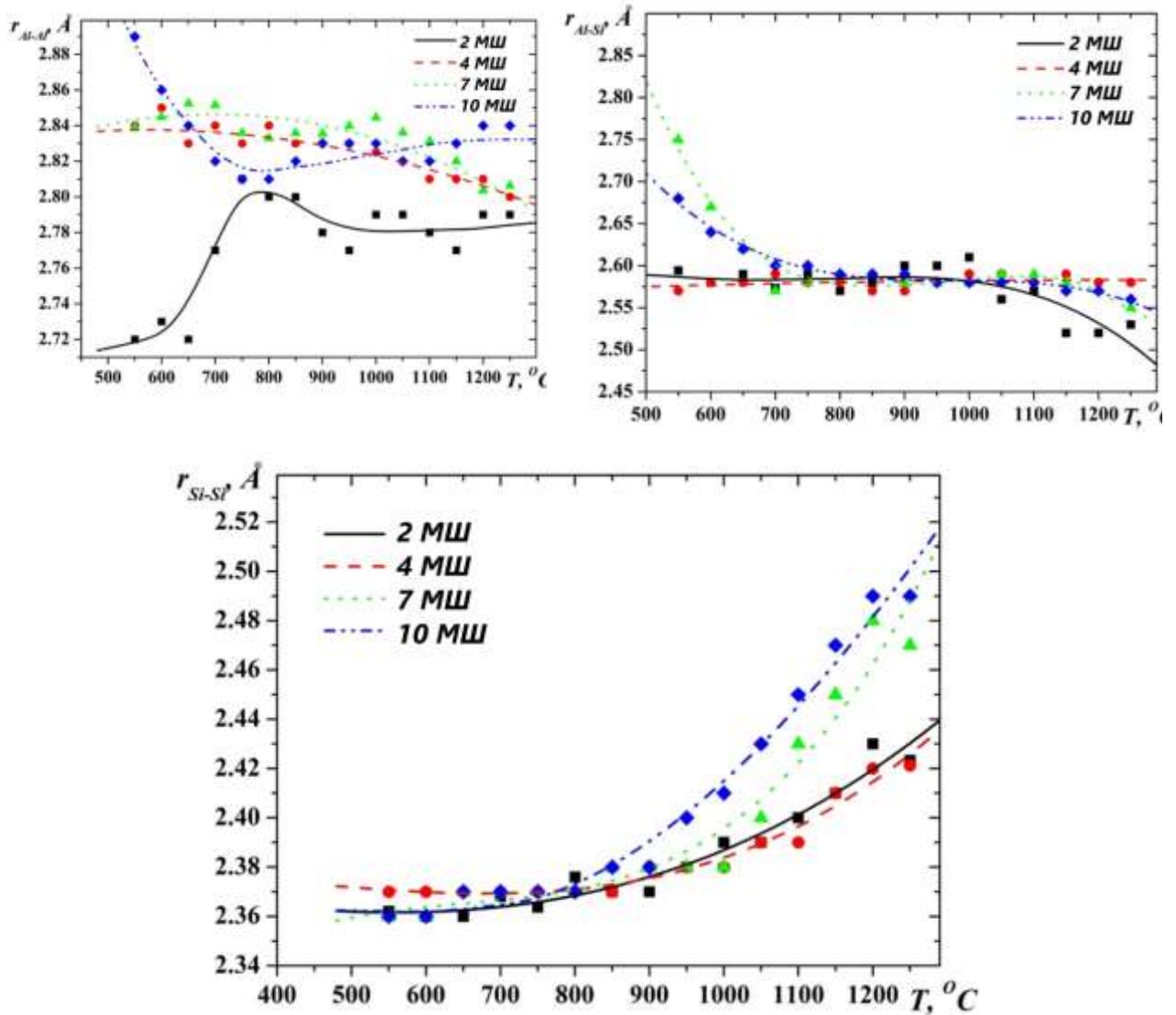


Рисунок 4.35. Температурна залежність парціальних міжатомних відстаней у міжфазній області системи Al-Si.

На основі закономірностей, що описують процес контактного плавлення, можна пояснити залежність товщини дифузійної області від часу для різної кількості моношарів алюмінію. У загальному випадку для об'ємних матеріалів товщина дифузійного шару залежить від часу за параболічним законом. Однак на початковій стадії утворення твердого розчину при контакті двох кристалічних фаз з малою дифузійною товщиною кінетика утворення розчину відрізняється від цього закону. Причиною цього є розмірний ефект коефіцієнта дифузії та розчинності компонентів. У зв'язку з тим, що товщина перехідного шару, що виникає при контакті двох кристалів,

досягає 8-10 атомних шарів, ширину дифузійного шару можна вважати малорозмірною. У таких випадках кінетика росту зони дифузії визначається процесами на міжфазних границях, тому ріст дифузійної зони на початковій стадії процесу відбувається за лінійним законом [124]. Це підтверджується отриманими нами залежностями товщини дифузійного шару від часу, деякі з яких наведені на рис 4.36.

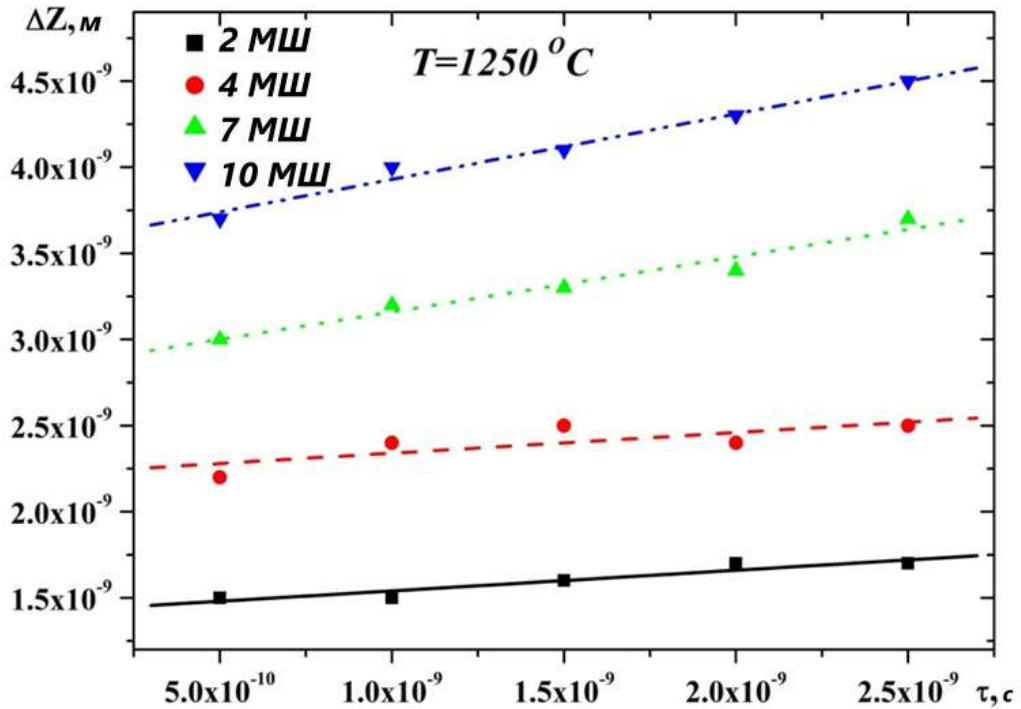


Рис. 4.36. Залежність товщини області змішування від часу моделювання.

Для пояснення кінетики та механізму контактного плавлення на початковій стадії, необхідно проаналізувати можливі механізми дифузії та плавлення на межі двох фаз. Як відомо, існують два підходи для опису процесу дифузії в рідинах і твердих тілах. Одна з них базується на концепції вільного об'єму [96], [125], [126], [127], а інша – на теорії активаційного механізму дифузії [128], [129]. З іншого боку, розглядаються два механізми дифузії в металевих сплавах. Перший базується на русі окремого атома відносно найближчих сусідів, а другий — на русі атома разом з його безпосереднім оточенням (колективний рух). На нашу думку, у разі

контактного плавлення ці два механізми співіснують, і важко визначити внесок кожного з них у процес дифузії. Щодо фізичного підходу до атомної дифузії на межі двох фаз, то ми спробували пояснити його на основі теорії вільного об'єму. Для цього досліджували розподіл і зміну вільного об'єму для різних систем і температур (рис. 4.37).

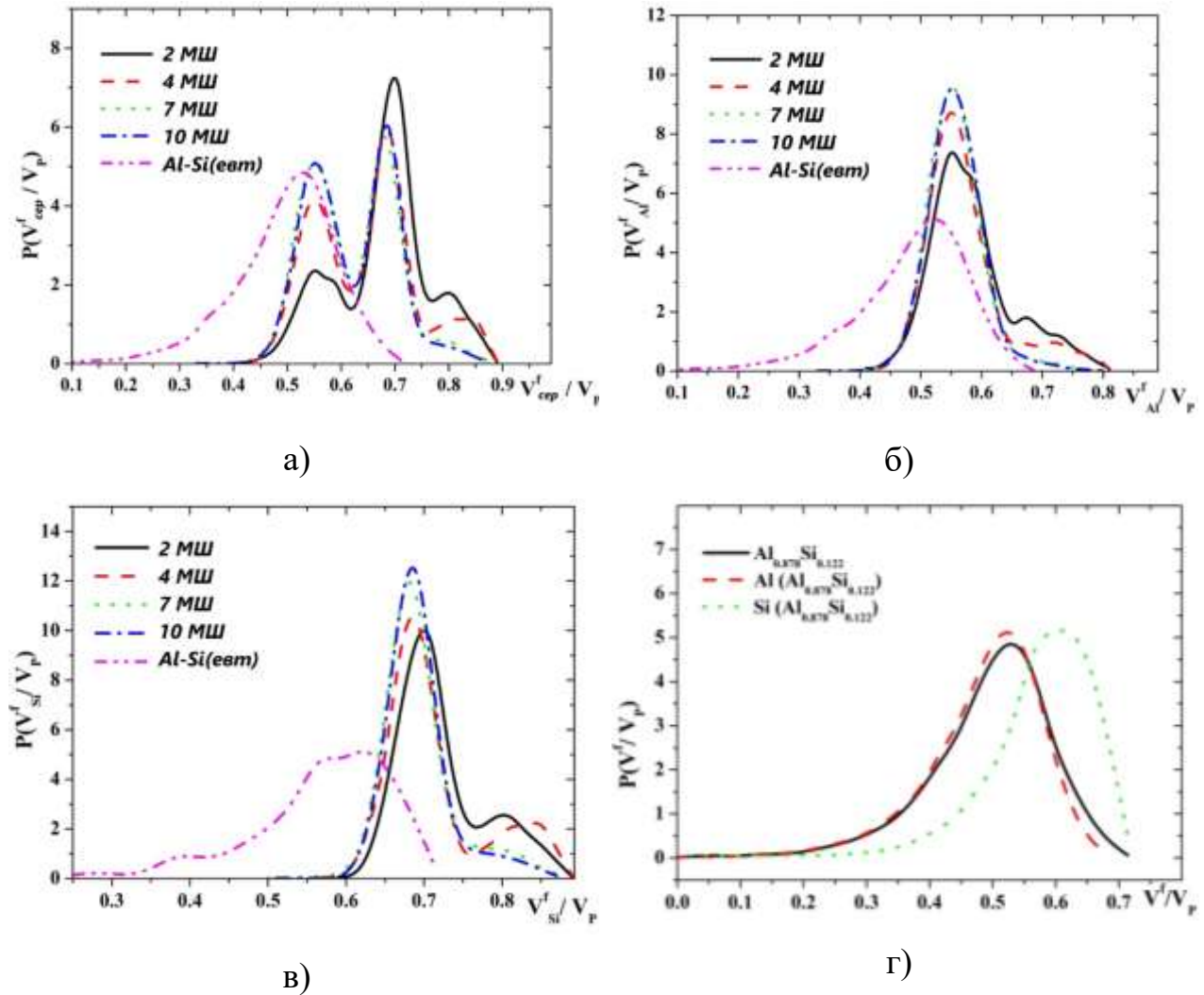


Рисунок 4.37. Розподіл вільного об'єму в дифузійній області системи Al-Si при температурі 1250 °C (а- середній вільний об'єм для атомів Al і Si; б- парціальний вільний об'єм для атомів Al; в- парціальний вільний об'єм для атомів Si г- розподіл вільного об'єму рідкого евтектичного розплаву Al-Si).

Для розрахунку вільного об'єму системи Al-Si використано так званий метод статистико-геометричного аналізу атомної структури у міжфазній області. Відповідно до цього методу атомна конфігурація поділяється на

багатогранники Вороного [130], [131], [132], об'єм яких можна обчислити. Вільний об'єм, який припадає на атом дорівнює різниці об'ємів багатогранника і даного атома, а відносний вільний об'єм можна визначити як відношення вільного об'єму до об'єму багатогранників, тобто.

$$\frac{V_{at}^f}{V_p} = \frac{V_p - V_{at}}{V_p}$$

Для аналізу розподілу вільного об'єму за розмірами ми використовували диференціальні функції розподілу, розраховані відповідно до рівняння:

$$P\left(\frac{V_{at}^f}{V_p}\right) = \frac{1}{N} \frac{dN_i}{dV_i}$$

де  $N$  – загальна кількість атомів, для яких розраховується вільний об'єм, а  $dN_i$  – кількість атомів, вільний об'єм яких знаходиться в діапазоні від  $V_i$  до  $V_i+dV_i$ . Площа під цією функцією дорівнює одиниці, а інтеграл в інтервалі від  $V_i$  до  $V_i+dV_i$  дорівнює частці вільного об'єму в цьому інтервалі.

Таким чином, розраховано залежність кількості порожнин від їх розміру в відносних одиницях (рис. 4.37). На цьому рисунку показано розподіл вільного об'єму для різної кількості шарів алюмінію на кремнії лише при температурі 1250 °С. Слід зазначити, що для інших температур залежності схожі. Нетиповою ознакою всіх розподілів є наявність асиметрії максимумів, а для середнього розподілу вільного об'єму (рис. 4.37,а) – існування двох максимумів. Положення цих максимумів відповідають найбільш імовірним вільним об'ємам для алюмінію (перший максимум) і кремнію (другий максимум). Як бачимо, вільний об'єм атомів кремнію за розмірами перевищує вільний об'єм алюмінію. Крім того, вільний об'єм атомів кремнію в дифузійній області більший за аналогічний вільний об'єм для випадку рівноважного евтектичного розплаву Al-Si при тій же температурі. З іншого боку, вільний об'єм алюмінію в дифузійній області близький до вільного об'єму алюмінію для рівноважного Al-Si евтектичного

розплаву. З огляду на це можна сказати, що дифузійна взаємодія в міжфазній області відбувається переважно за рахунок переміщення атомів кремнію.

Отож, в результаті досліджень було встановлено, що процес дифузійного перемішування з подальшим плавленням двох кристалічних фаз на межі Al-Si можна пояснити в рамках теорії контактного плавлення.

Аналіз залежності концентрації алюмінію та кремнію, а також атомної густини вздовж модельованої комірки показав, що стрибок швидкості розчинення алюмінію в кремнії для різної кількості моношарів алюмінію спостерігається при температурах вище 600 °С, що відповідає початку плавлення евтектики алюміній-кремній. Крім того, встановлено, що незалежно від кількості шарів алюмінію на кремнії, при однакових температурах кінцевий склад дифузійної області однаковий.

Показано, що при температурі, близькій до евтектичної, на початковій стадії контактного плавлення утворюється атомний розчин кремнію в алюмінії, а на межі розділу знайдено двовимірні нанокластери алюмінію, які замінюють атоми кремнію. У зв'язку з цим можна говорити про острівковий характер контактного плавлення на початковій стадії. На основі візуального аналізу атомних конфігурацій, а також температурних залежностей міжатомних відстаней виявлено утворення квазірідкого шару на межі алюміній-кремній. Завдяки тому, що дифузійний шар можна розглядати як малорозмірний об'єкт, ріст дифузійної зони на початковій стадії процесу відбувається за лінійним законом.

Аналіз розподілу вільного об'єму в міжфазній області дозволив встановити, що дифузійна взаємодія в міжфазній області відбувається переважно за рахунок переміщення атомів кремнію.



#### 4.4. Формування міжфазної границі в системі мідь-кремній в процесі нагрівання.

Мідь є одним з найдешевших матеріалів, має високі значення електро- та теплопровідності, тому все частіше використовується як матеріал для формування з'єднань в напівпровідникових технологіях для заміни золота та алюмінію [133], [134], [135] крім того, мідь використовують як основний компонент для синтезу нанокompatитів з металевою матрицею. В основному властивості тонких шарів металів в тому числі і міді на межі з напівпровідниками залежать від технології їх отримання [136]. Однак у багатьох випадках їх властивості також залежать від подальшої обробки. Зокрема, відпал може змінити мікроструктуру, електричні та механічні властивості межі розділу [137], [138], [139]. У цьому випадку вирішальне значення мають дифузійні процеси на межі двох фаз на нанорозмірному рівні. У зв'язку з широким використанням кремнію в електронній техніці а також його сполук як наповнювача в композитах, процес його дифузійної взаємодії з металами стоїть на передньому плані досліджень.

Дифузійні процеси на межі розділу мідь-кремній неодноразово вивчалися в численних експериментальних роботах [140], [137], [135], [139], [138], [141], [134]. У цих оботах досліджували взаємну дифузію після відпалу в діапазоні температур 180-800 градусів, тобто при температурах нижче евтектичної точки (802 °C). Результати досліджень свідчать про те, що відпал сплавів системи мідь-кремній у кристалічному стані призводить до утворення інтерметалідів різного хімічного складу. Зокрема, в [135] показано, що структура міжфазної області узгоджується з структурою  $\kappa$ -фази, яка має ГЦУ  $\text{CuSi}_x$  структуру де  $x$  змінюється від 11,2 до 14 ат. %. Однак, як припускається в [139], після осадження міді на кремній було відмічено невелику кількість ділянок взаємодифузії або їх відсутність. Відпал зразків призводить до утворення сполуки  $\eta''$  -  $\text{Cu}_3\text{Si}$  яка стабільна при кімнатній температурі. Середній розмір областей  $\eta''$  -  $\text{Cu}_3\text{Si}$  був збільшений до 200 нм після відпалу при 800 °C [134]. У зразках, відпалених при 850-900°C, було виявлено, що

разом із  $\eta''$ - $Cu_3Si$  утворюється невелика частка  $\eta'$ - $Cu_3Si$  [142]. Проте дифузія міді в кремній є основною причиною, яка перешкоджає широкому використанню міді в кремнієвій електроніці [141]. Одним із рішень цієї проблеми може бути створення дифузійного бар'єру між Cu та Si, що досягається використанням Cr, Ti, W або комплексних сполук [143], а також Zr-Cu [144] Ta-Co [145], Ta-Ni [146], Cu-Ta [147] та Ta-Zr [148]. аморфних подвійних сплавів. На нашу думку, для успішного вирішення цієї проблеми необхідні більш детальні дослідження кінетики дифузії в системі мідь-кремній.

Методи комп'ютерного моделювання дають змогу не тільки вивчити результат дифузії, а й простежити його кінетику. Зокрема, метод молекулярної динаміки успішно використано для моделювання процесу плавлення наночастинок Cu-Si [136] і особливо для дослідження осадження кластерів [149], [150] і тонких плівок [151], [152] міді на кремнії. У [153] показано, що взаємодія міді та кремнію глибина взаємодифузії збільшується від 6 Å з температурою підкладки  $T = 300$  К до 14 Å при  $T = 900$  К. Крім того, було виявлено, що дифузія атомів міді через поверхню (111) є інтенсивнішою, ніж інші площини [152]. Ця особливість пояснюється меншою поверхневою густиною атомів у площині (111) порівняно з площинами (100) та (110).

Наскільки нам відомо, наразі немає результатів детального вивчення процесу відпалу міжфазної границі мідь-кремній методом молекулярної динаміки. З іншого боку, такі дослідження дозволять вивчати не лише результат дифузії, а й її хід у часі. З цієї причини було досліджено процес дифузії 2, 3, 4, 7 і 10 атомних моношарів (МШ) міді на поверхні кремнію (111) в інтервалі температур 450-1150 °С. Вибраний температурний інтервал є симетричним відносно евтектичної горизонталі (Рис. 4.38) і охоплює область існування твердого та двофазного станів. (Горизонтальні пунктирні лінії на рисунку 4.38 показують температури, за яких проводилося моделювання).

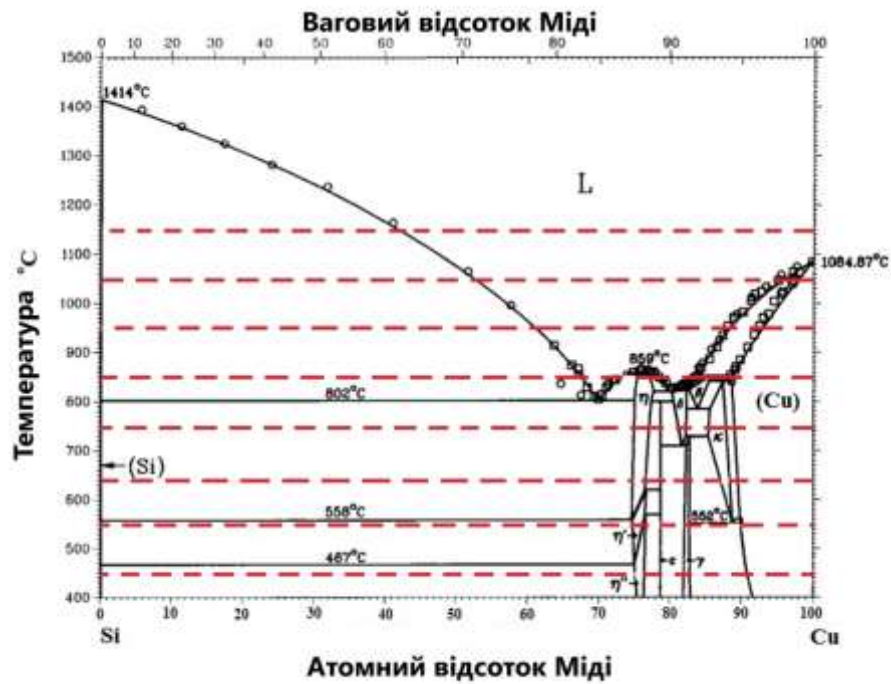


Рис. 4.38 Фазова діаграма системи Cu-Si

Початкову конфігурацію атомів було створено так, що вільна поверхня міді була перпендикулярною до осі Z (Рис. 4.39). Періодичні граничні умови були використані в горизонтальних (X, Y) напрямках. Тривалість моделювання була встановлена на  $1 \cdot 10^6$  -  $2 \cdot 10^6$  кроків.

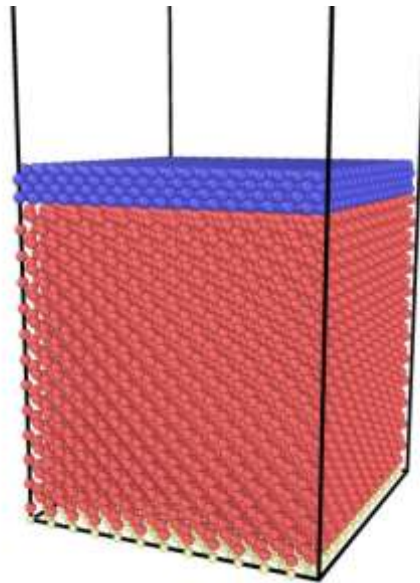


Рис. 4.39 Початкові положення атомів у модельній комірці

На початку моделювання комірка моделювання складалася з 38 шарів кремнію, на які було розміщено 2, 3, 4, 7 та 10 шарів міді (рис. 4.40). Розміри комірки в напрямках  $X$ ,  $Y$  та  $Z$  становили  $65,7 \text{ \AA}$ ,  $65,7 \text{ \AA}$  та  $224,3 \text{ \AA}$  відповідно. Кількість атомів кремнію становила 13824, а міді 1296 (2 МШ), 1944 (3 МШ), 2592 (4 МШ), 4536 (7 МШ) і 6480 (10 МШ) відповідно. Середній атомний склад досліджуваних систем відповідав 8,6; 12,3; 15,8; 24,7 і 31,9 атомних відсотків міді в кремнії.

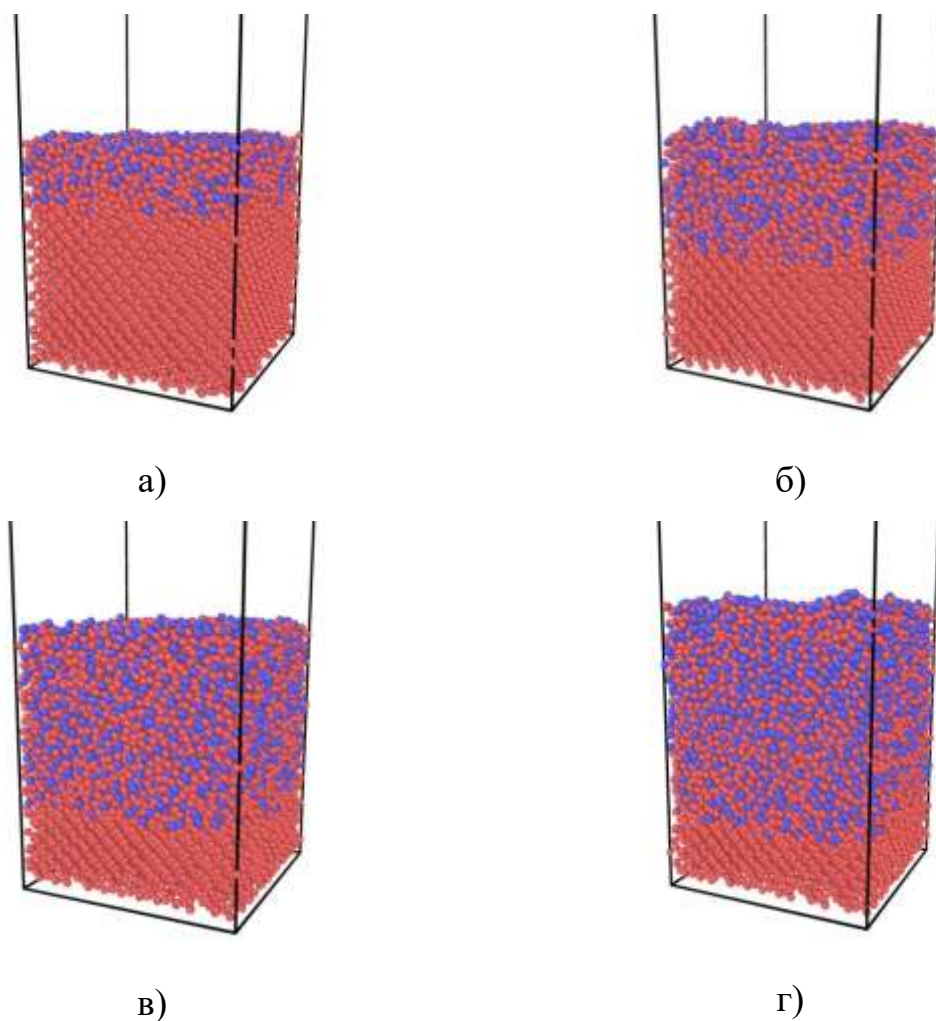


Рис. 4.40. Зображення симуляційної комірки, отримані в результаті дифузійної взаємодії 2 (а), 4 (б), 7 (в) і 10 (г) атомних моношарів міді з кремнієм ( $T=1150 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Як бачимо, нагрівання системи мідь-кремній призводить до дифузійного перемішування, глибина якого залежить як від температури, так

і від часу моделювання. Важливим параметром у цьому випадку є час моделювання, оскільки він пов'язаний з наближенням системи до рівноваги. Тому ми проаналізували залежність глибини дифузійного шару ( $\Delta Z_{\text{diff}}$ ) від часу моделювання при найвищій температурі моделювання 1150°C (рис. 4.41). При більш низьких температурах рівноважний стан досягається швидше. На рисунку видно, що у разі взаємодії двох і трьох атомних шарів міді з кремнієм товщина дифузійного шару перестає змінюватися протягом 0,5 наносекунд після початку моделювання. Для випадку взаємодії чотирьох шарів міді з кремнієм товщина дифузійного шару не змінюється через 1 нс після початку моделювання. Тому можна стверджувати, що рівноважний розчин утворюється при взаємодії двох, трьох і чотирьох шарів міді з кремнієм. Інша залежність спостерігається в процесі взаємодії семи і десяти шарів міді з кремнієм. У цьому випадку рівноважна товщина дифузійного шару досягається в кінці моделювання. Тому ми можемо лише стверджувати про утворення квазірівноважного стану при взаємодії семи і десяти атомних шарів міді з кремнієм.

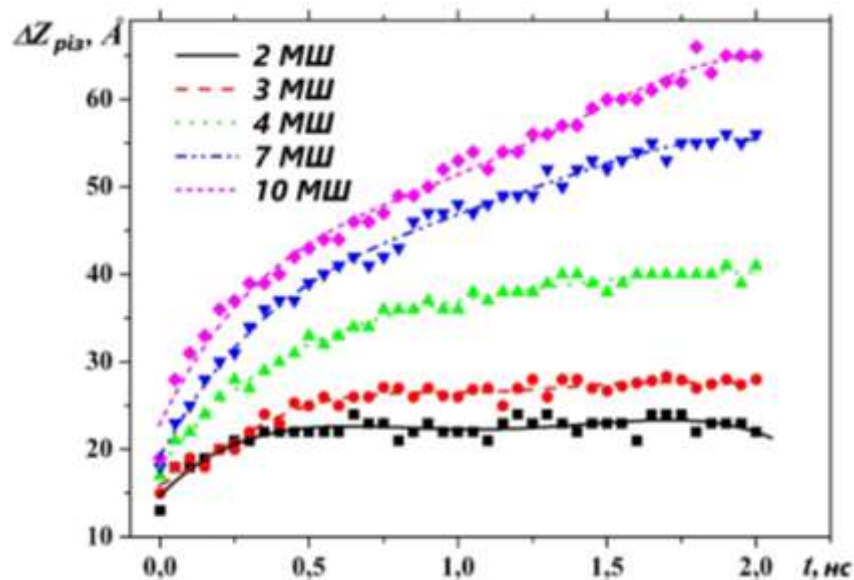
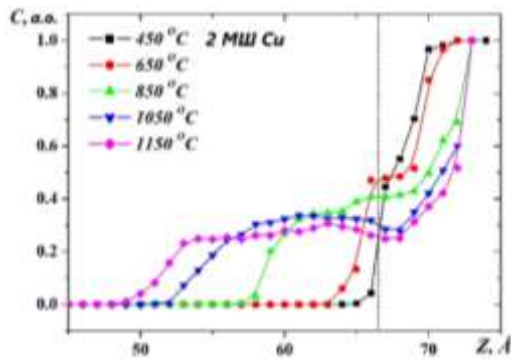
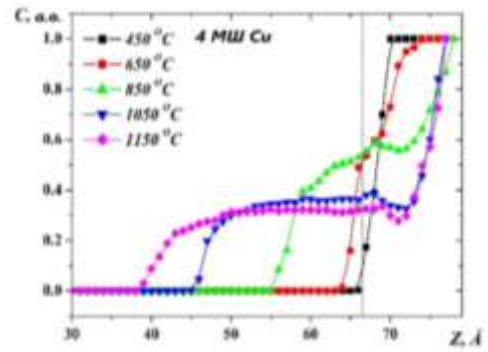


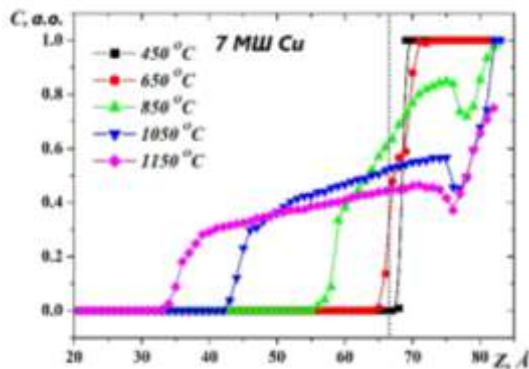
Рис. 4.41 Залежність глибини дифузійного шару від часу моделювання



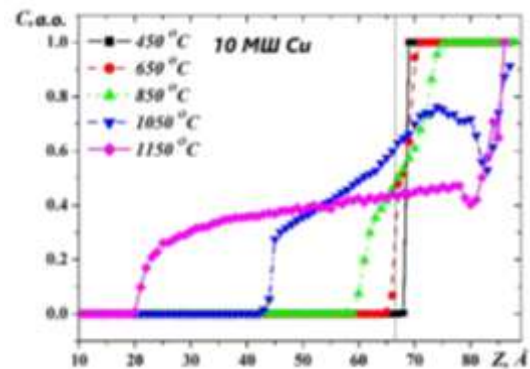
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.42 Профілі концентрації атомів Cu для різної кількості шарів міді на поверхні кремнію

Аналіз розподілу міді по висоті модельованої комірки показує її немонотонну зміну (рис. 4.42). На цьому малюнку вертикальна пунктирна лінія показує межу шару кремній-мідь на початку моделювання. Мінімум на профілі концентрації біля вільної поверхні міді спостерігається в області збагаченій міддю. Слід зазначити, що подібний мінімум був спостережений і в нашому пробному моделюванні системи мідь-кремній з меншою кількістю атомів. Досягаючи мінімуму при температурах 850°C (7 МШ) і 1050°C (10 МШ), концентрація міді зростає до значення близько 70-75 атомних відсотків, що близько до стехіометричної сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . Отже, можна припустити, що нагрівання супроводжується утворенням хімічно впорядкованих ділянок зі структурою зазначеної вище хімічної сполуки.

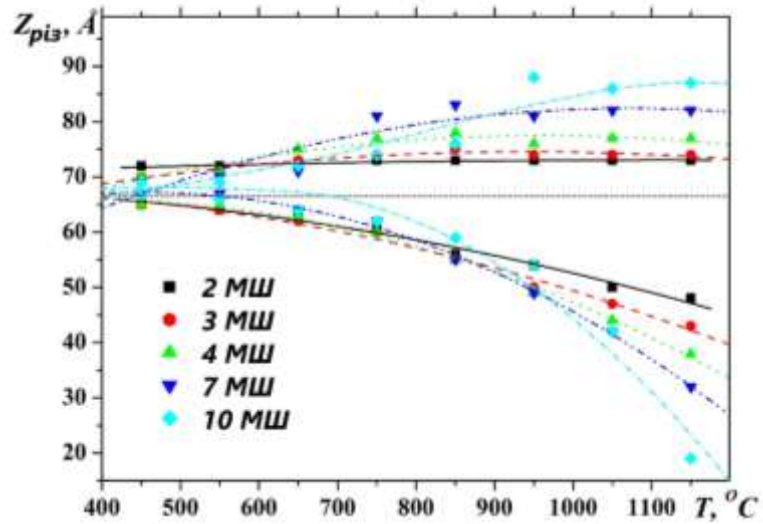


Рис. 4.43 Температурна залежність глибини дифузійного проникнення

Температурна залежність глибини дифузії міді в кремнії (Рис. 4.43) чітко вказує на існування двох температурних областей, а саме нижче та вище температури, що відповідає лінії солідусу ( $T=802$  °C) на фазовій діаграмі рівноваги. Над лінією солідусу швидкість дифузії міді в кремній зростає зі збільшенням кількості моношарів міді.

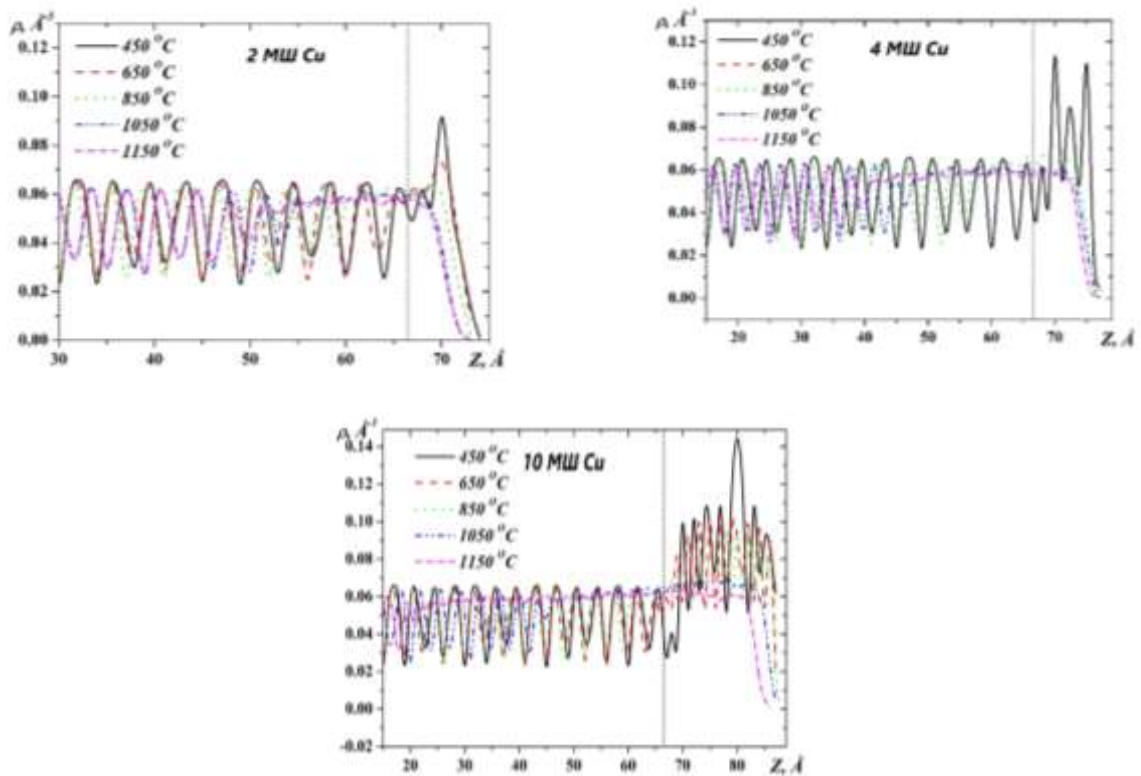


Рис. 4.44. Профіль густини системи Cu-Si

Зрозуміло, що крім взаємної дифузії компонентів, нагрівання системи мідь-кремній має супроводжуватися її плавленням. Спостерігати за процесом плавлення зручно, аналізуючи профіль атомної густини вздовж перпендикулярного напрямку до межі розділу. В області кристалічного стану атомна густина буде коливатися через наявність впорядкованої кристалічної структури. З іншого боку, в області, де почався процес плавлення, густина не змінюється уздовж досліджуваного напрямку. Аналіз профілю густини (рис. 4.44) дозволив встановити температуру плавлення межі розділу мідь-кремній та визначити ширину розплавленої області (рис. 4.45). Як видно з рисунка 4.45, плавлення починається в діапазоні температур 750-850 °С, що узгоджується з положенням лінії солідуса на фазовій діаграмі. Товщина розплавленого шару з підвищенням температури збільшується майже лінійно, а частка рідкої фази змінюється від 15 до 75 відсотків залежно від температури та кількості шарів міді.

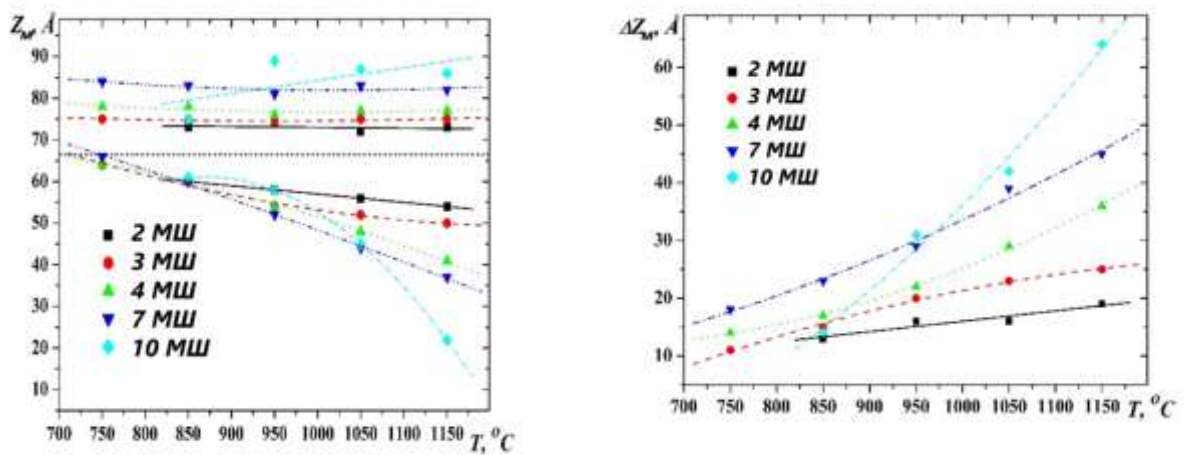


Рис. 4.45 Температурна залежність глибини розплавленого шару



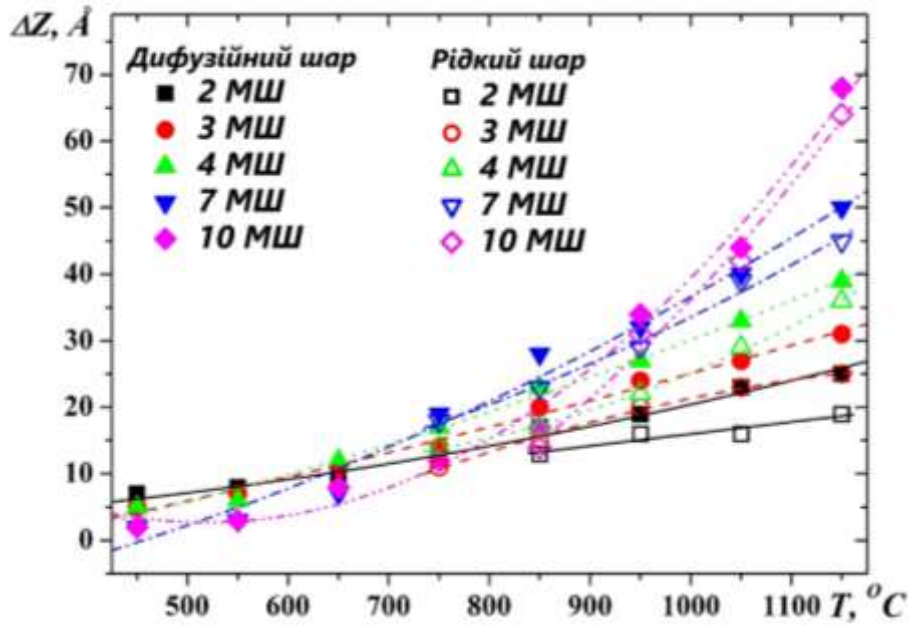


Рис. 4.46 Товщина дифузійного та рідкого шарів у системі мідь-кремній

Порівняння дифузійної та розплавленої областей показує, що товщина рідкої області менша за товщину дифузійної області у випадку невеликої кількості моношарів міді (2, 3 і 4 ML) на кремнії. Збільшення кількості шарів міді призводить до зменшення різниці товщин дифузійної та рідкої областей.

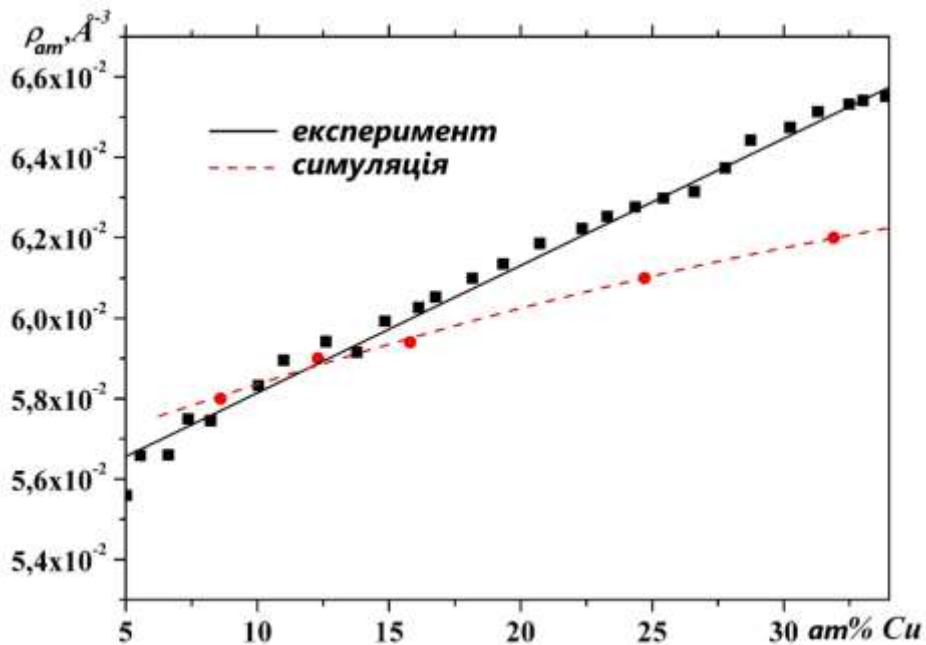


Рис. 4.47 Концентраційна залежність експериментальної та змодельованої густин при температурі 1150°C

Числові значення густини, отриманої в результаті моделювання розплавленої області добре узгоджуються з експериментальною густиною [133] для двох, трьох і чотирьох шарів міді на кремнії (рис. 4.47). Це свідчить про досягнення рівноважного стану при моделюванні дифузійної взаємодії невеликої кількості шарів міді з кремнієм. У разі моделювання дифузії семи та десяти шарів міді з кремнієм, як було зазначено раніше, досягнуто квазірівноважного стану, тому експериментальна та змодельована густини не збігаються одна з одною. Нижчі значення змодельованої густини в цьому випадку можуть мати місце через меншу концентрацію міді в кремнії порівняно з рівноважним станом.

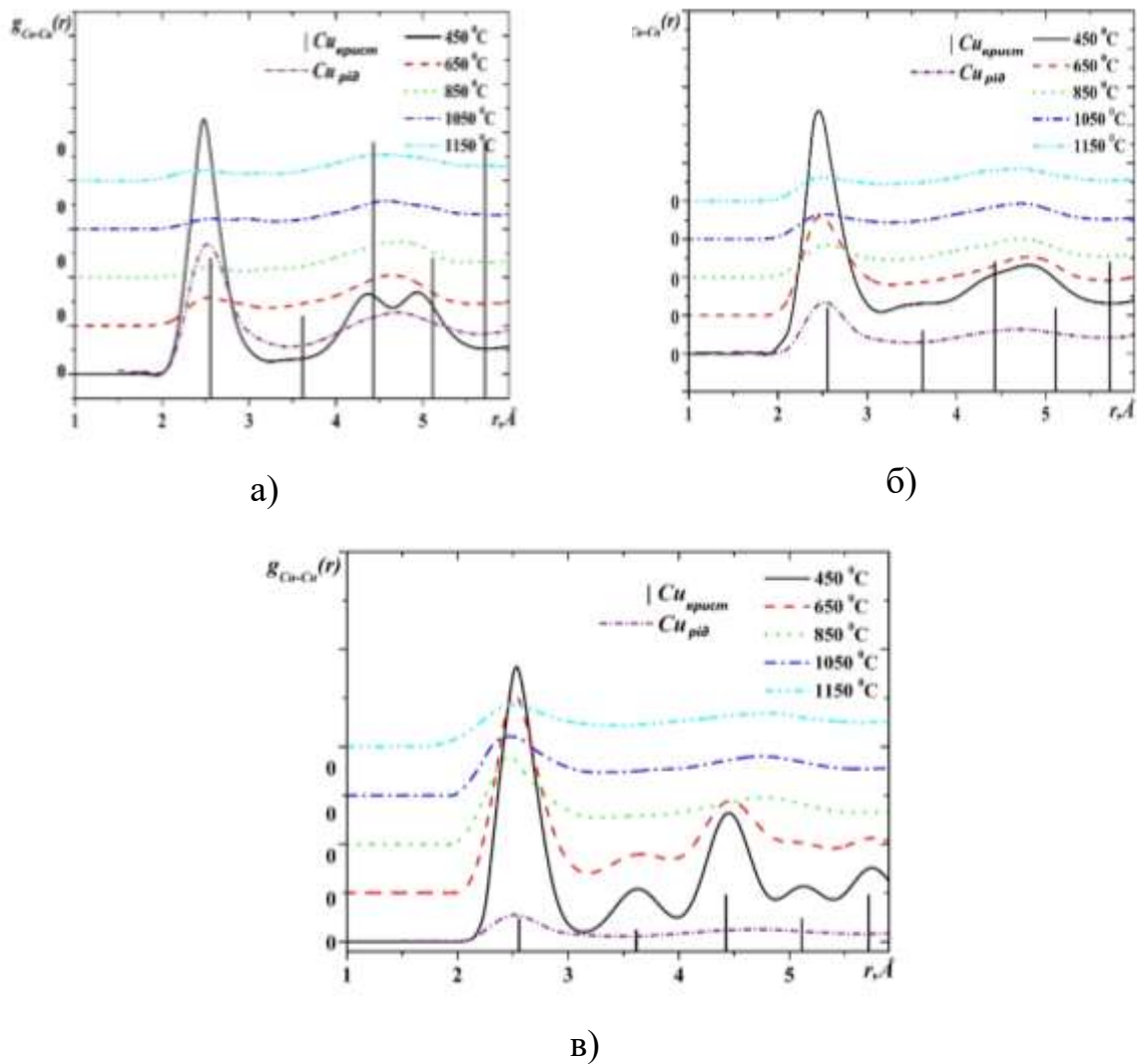


Рис 4.48 Квазідвовимірні парціальні парні кореляційні функції Cu-Cu для випадку двох (а), чотирьох (б) і десяти (в) моношарів міді на поверхні Si

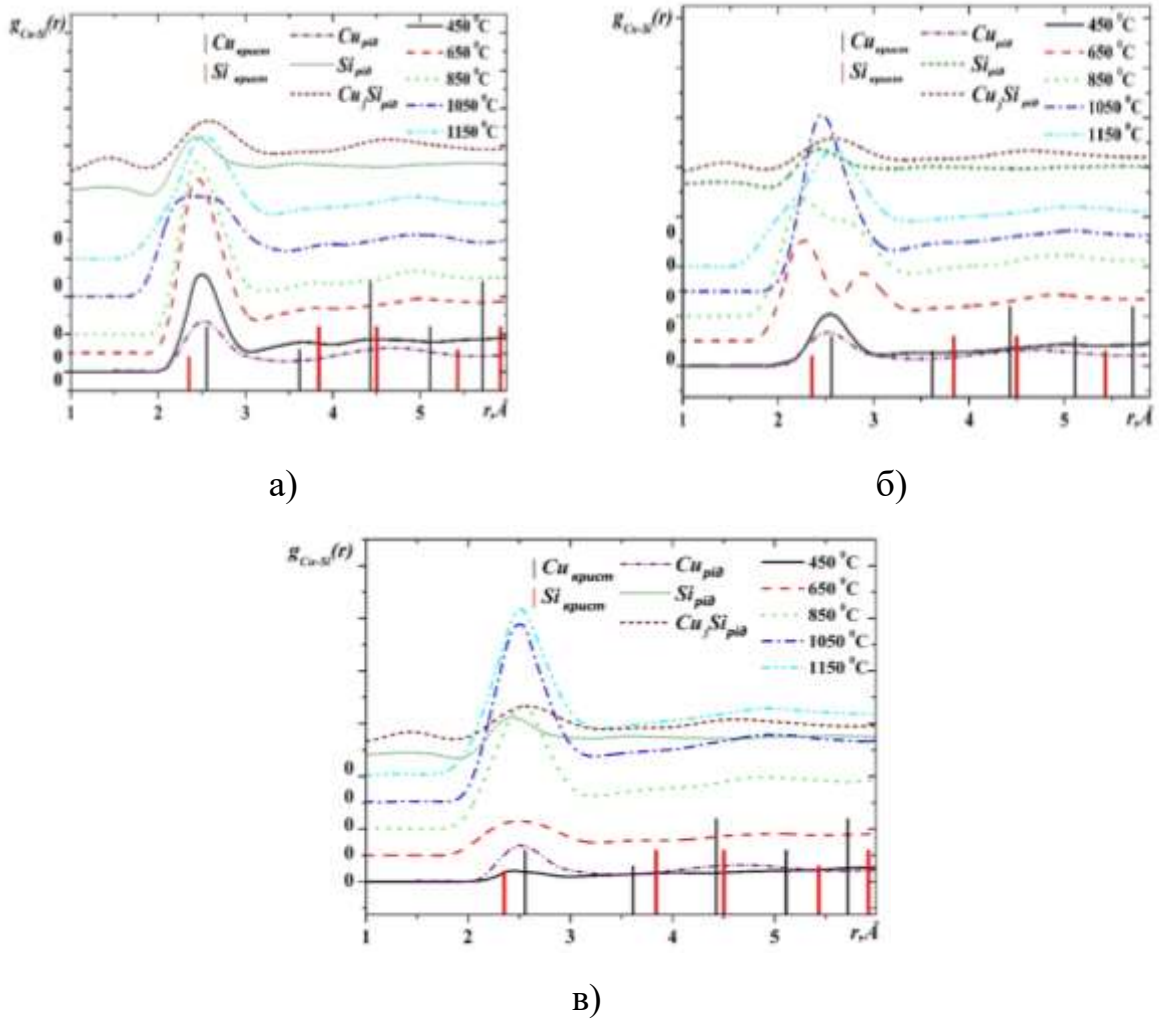


Рис 4.49 Квазідвовимірні парціальні парні кореляційні функції Cu-Si для випадку двох (а), чотирьох (б) і десяти (в) моношарів міді на поверхні Si

Нагрівання системи мідь – кремній призводить до зміни атомної структури міді та кремнію, а також до утворення двокомпонентного сплаву зі своєю унікальною структурою. Для дослідження атомної структури в цій роботі використано відомий формалізм квазідвовимірних парних кореляційних функцій (q2D-ПКФ). Зокрема, розраховано парціальні q2D-ПКФ для пар атомів Cu-Cu (рис. 4.48), Cu-Si (рис. 4.49) та Si-Si (рис. 4.50). На рисунках показано як приклад q2D-ПКФ, розраховані для випадку двох, чотирьох і десяти атомних шарів міді на кремнії за деяких температур. Вертикальні лінії на цих рисунках показують положення координаційних сфер кристалічної міді та кремнію, а висота цих ліній пропорційна

координаційному числу. Інтерпретація парних кореляційних функцій дозволила отримати температурні залежності парціальних міжатомних відстаней (рис. 4.51).

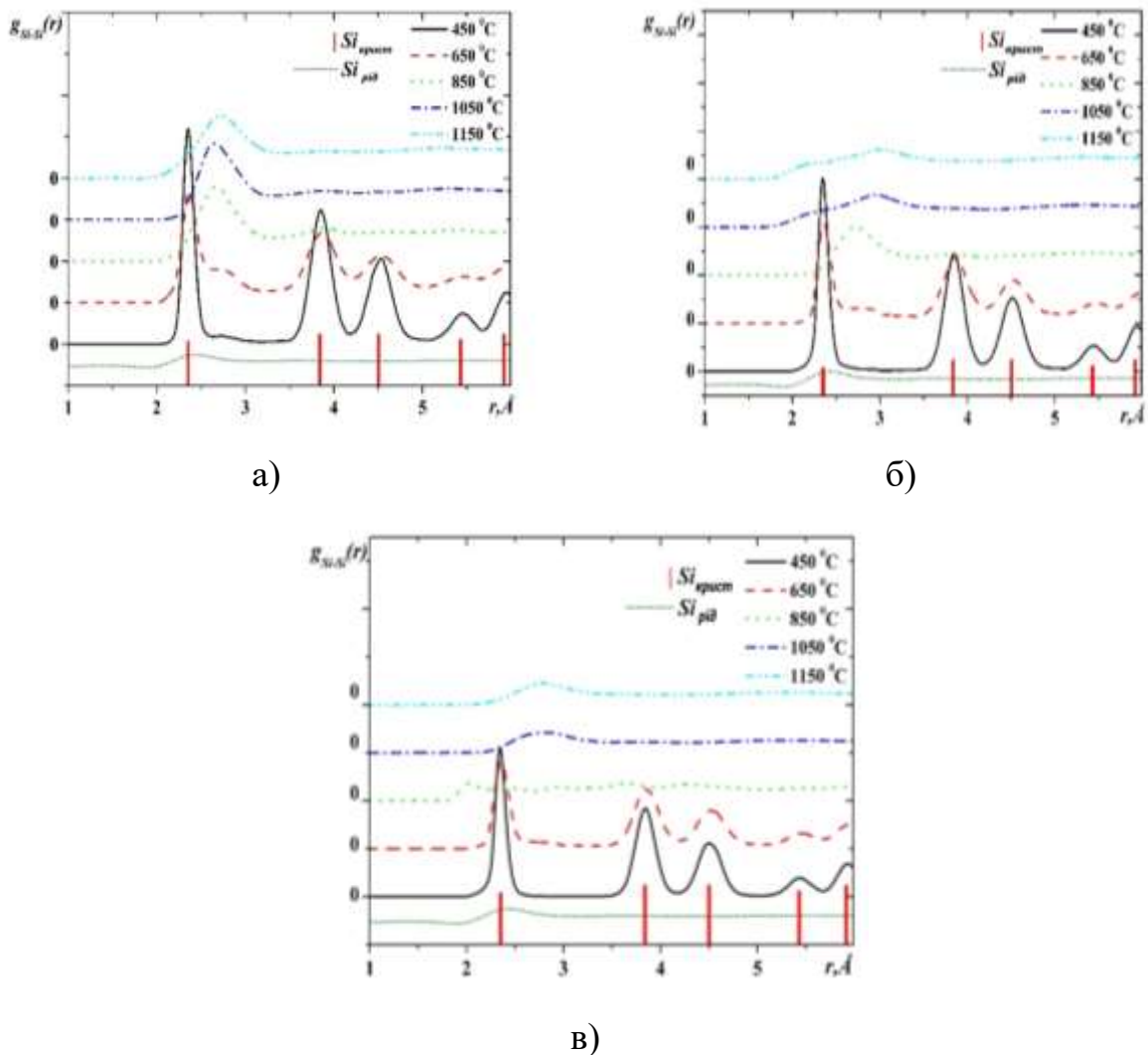


Рис. 4.50 Квазідвовимірні парціальні парні кореляційні функції Si-Si для випадку двох (а), чотирьох (б) і десяти (в) моношарів міді на поверхні Si

Загальною рисою парціальних парних кореляційних функцій Cu-Cu і Si-Si при низьких температурах (450-550°C) є задовільний збіг положень їх максимумів з положеннями координаційних сфер у кристалічному стані. Слід зазначити, що для кремнію ця особливість більш виражена в порівнянні з міддю, а структура міді при температурі 450°C краще узгоджується з кристалічною зі збільшенням кількості атомних моношарів. Це свідчить про те, що основні риси будови міді та кремнію зберігаються в зоні контакту між

ними, незважаючи на початок дифузійних процесів. Підвищення температури призводить до зменшення висоти максимумів парних кореляційних функцій Cu-Cu і Si-Si і до збільшення їх ширини. Це свідчить про зменшення ступеня дальнього порядку в розміщенні атомів Cu-Cu і Si-Si, зумовленого нагріванням, а при температурах вище  $1000^{\circ}\text{C}$ , як бачимо на рисунках 4.48 і 4.50, кореляція в положення подібних атомів зведено до мінімуму. При цьому вплив температури на порядок атомів більш проявляється вище температури  $850^{\circ}\text{C}$ , тобто вище температури ліквідусу ( $802^{\circ}\text{C}$ ).

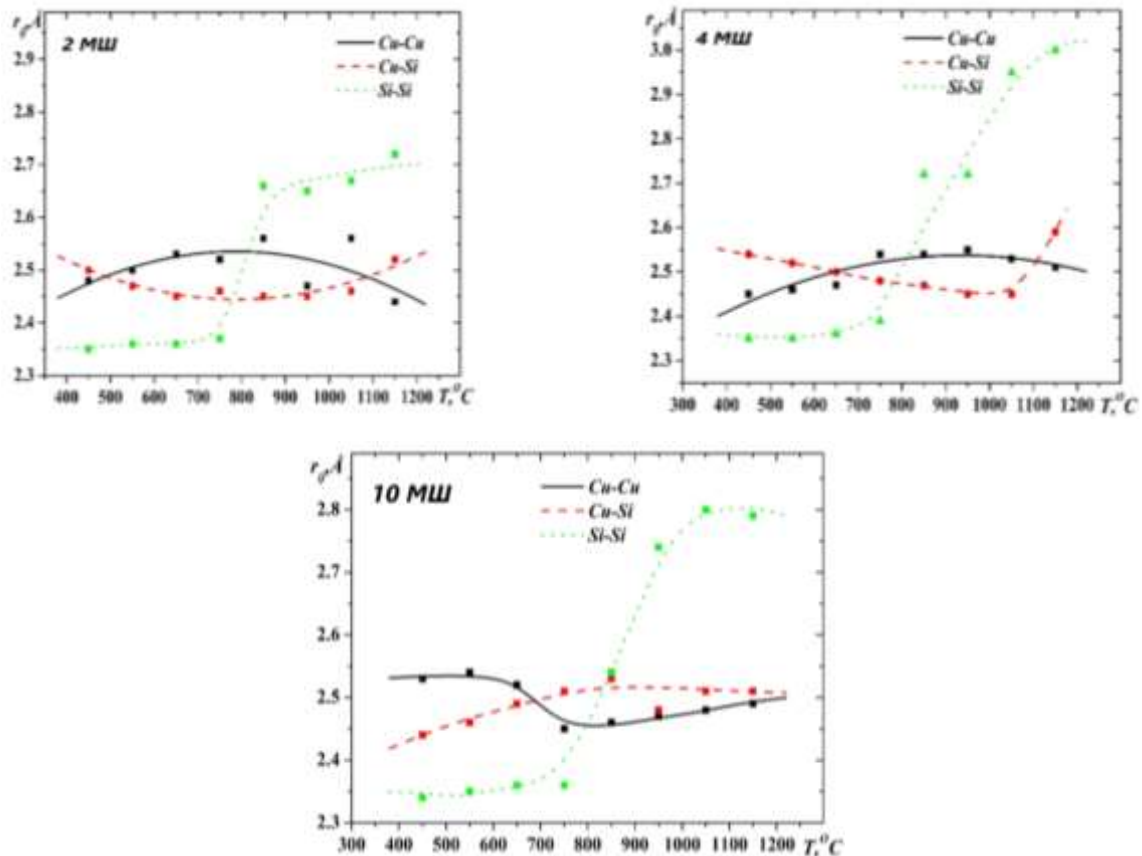


Рис. 4.51 Температурні залежності парціальних міжатомних відстаней для області дифузійного змішування системи Cu-Si

Аналіз q2D-ПКФ Cu-Si вказує на можливість утворення структури ближнього порядку, подібної до сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . Це припущення можна підтвердити, враховуючи, що при високих температурах ця функція стає все більше схожою на парну кореляційну функцію для сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ , отриману

нами раніше [96] [98] [99] [97]. Крім того, наявність ближнього хімічного впорядкування в області розділу свідчить про зміну парціальних міжатомних відстаней із температурою (рис. 4.51). Як відомо [154], мінімальні відстані між атомами міді в кристалічній сполуці  $\text{Cu}_3\text{Si}$  становлять 2,45 Å, відстані між атомами міді та кремнію змінюються від 2,3 Å до 2,6 Å, а мінімальні відстані між атомами кремнію становлять 3,26 Å. Якщо поглянути на температурні залежності парціальних міжатомних відстаней для досліджуваних систем, то побачимо, що з підвищенням температури вони наближаються до відповідних відстаней сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ .

Підводячи підсумки дослідження можемо стверджувати, що нагрівання тонких плівок міді на кремнії призводить до дифузійного перемішування, глибина якого залежить як від температури, так і від часу моделювання. Встановлено, що у разі взаємодії двох, трьох і чотирьох атомних шарів міді з кремнієм утворюється рівноважний розчин. Для більшої кількості шарів міді ми можемо лише стверджувати про утворення квазірівноважного стану під час взаємодії. На першому етапі дифузійного процесу спостерігалось утворення хімічно впорядкованих областей зі структурою хімічної сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . Подальше нагрівання призводить до плавлення міжфазної області яке починається в інтервалі температур 750-850 °C, що узгоджується з положенням лінії солідусу на фазовій діаграмі. Частка рідкої фази коливається від 15 до 75 відсотків залежно від температури та кількості шарів міді.

Порівняння атомної структури розплавленої області на межі мідь-кремній зі структурою кристалічної інтерметалічної сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$  виявило наявність хімічно впорядкованих областей зі структурою, подібною до цієї сполуки. Детальне вивчення дифузійної та розплавленої областей показує, що товщина рідкої області менша за товщину дифузійної області у випадку невеликої кількості моношарів міді (2, 3 і 4 МШ) на кремнії. Збільшення кількості шарів міді призводить до зменшення різниці товщин дифузійної та рідкої областей.

#### Висновки до розділу 4.

1. Моделювання поверхневої дифузії атомів золота на поверхні кремнію вказує на переважну взаємодію між ними в широкому діапазоні температур. В результаті цього спостерігалось кластеризація атомів золота.
2. Аналіз температурних залежностей середніх міжатомних відстаней показує, що температурна стабільність кластерів золота зменшується зі зменшенням кількості атомів у кластері.
3. Показано, що евтектична реакція відіграє важливу роль у процесі змішування золота та кремнію. При температурах як нижче евтектичної точки, так і вище за неї виявлено наявність впорядкованих атомних шарів на межі Au-Si. У цьому випадку поверхня твердого кремнію викликає значне впорядкування в профілях густини рідкої системи Au-Si поблизу межі розділу.
4. Встановлено, що евтектична реакція в системі кремній-золото починається на початку формування межі розділу, і критична товщина шару металу не є необхідною для початку реакції
5. Показано, що процес дифузійного змішування з подальшим плавленням двох кристалічних фаз на межі Al-Si можна пояснити в рамках теорії контактного плавлення.
6. На основі візуального аналізу атомних конфігурацій, а також температурних залежностей міжатомних відстаней виявлено утворення квазірідкого шару на межі алюміній-кремній. У зв'язку з тим, що дифузійний шар можна розглядати як нанорозмірний об'єкт, ріст зони дифузії на початковій стадії процесу можна описати лінійним законом.
7. В результаті дослідження системи Cu-Si методом молекулярної динаміки встановлено, що на першому етапі процесу дифузії спостерігалось утворення хімічно впорядкованих областей зі структурою хімічної сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . Подальше нагрівання призводить до плавлення міжфазної області.

## Розділ 5. Дослідження теплофізичних властивостей на межі двох фаз методом молекулярної динаміки.

### 5.1. Обчислення коефіцієнта теплопровідності на межі двох фаз.

Коефіцієнт теплопровідності і температуропровідність - це пов'язані, але різні фізичні властивості матеріалу. Коефіцієнт теплопровідності - це показник швидкості поширення тепла в матеріалі, тоді як коефіцієнт температуропровідності - це показник легкості проходження тепла крізь матеріал. Коефіцієнт температуропровідності  $\chi$  матеріалу пропорційний його теплопровідності  $\lambda$  та питомій теплоємності матеріалу  $c_p$  і густині  $\rho$ .

$$\chi = \frac{\lambda}{c_p \rho}$$

Для обчислення коефіцієнта теплопровідності або температуропровідності необхідно обчислити тепловий потік в матеріалі. Тепловий потік можна розрахувати, ароксимувавши залежність температури від часу. Одним із поширених підходів є використання рівняння теплопровідності Фур'є, яке описує, поширення тепла в матеріалі з часом. Рівняння можна розв'язати аналітично, а розв'язок можна використати для побудови кривої залежності температури від часу. Тепловий потік можна обчислити, взявши похідну від кривої за часом, яка дає швидкість зміни температури з часом у кожній точці. Ця швидкість зміни пропорційна тепловому потоку через матеріал в даній точці. Інтегруючи тепловий потік по всьому матеріалу, можна отримати загальний тепловий потік.

Підбір кривої до даних - це математичний метод, який використовується для опису основного взаємозв'язку між змінними в даних. Він передбачає пошук математичної функції, яка найкраще відповідає точкам даних і представляє тенденції та закономірності в даних. У контексті теплового потоку, підбір кривої до даних температури і часу може дати



уявлення про фізичні процеси, пов'язані з теплопередачею. Шляхом підбору кривої до даних можна отримати інформацію про теплопровідність і температуропровідність матеріалу, а також про швидкість передачі тепла з часом. Таким чином, підбір кривої до даних може допомогти нам краще зрозуміти фізичне значення даних і зробити прогнози щодо майбутньої поведінки на основі підібраної кривої.

Методику, яка була використана для дослідження структури поверхневих шарів в однокомпонентних та двокомпонентних системах можна використати для вивчення теплофізичних властивостей на межі двох фаз. Зокрема, цим методом можна визначити коефіцієнт теплопровідності, який можна досліджувати визначивши коефіцієнт температуропровідності розв'язавши рівняння нестационарної теплопровідності. Розв'язок цієї задачі є відомим у випадку тіл правильної геометричної форми, на кінцях якого в момент часу  $t = 0$  температури дорівнюють  $T_1$  та  $T_2$ .

Реалізація алгоритму розв'язування такої задачі методом молекулярної динаміки може складатися з двох частин. У першій частині необхідно створити систему, яка б складалася з двох частин, температури яких є різними. Друга частина пов'язана з розрахунком залежності  $T(x)$  в різні моменти часу, тобто обчислення залежності  $T(t, x)$ . Порівнюючи обчислені методом молекулярної динаміки залежності  $T(t, x)$  з аналогічними залежностями що було отримано аналітичним методом можна визначити шуканий коефіцієнт температуропровідності.

Як відомо, рівняння для нестационарної теплопровідності має наступний вигляд за умови, що  $\chi = const$ :

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \chi \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (5.1)$$

У цьому рівнянні  $\chi$  – коефіцієнт температуропровідності, який залежить від коефіцієнта теплопровідності матеріалу.

Наведена вище формула дозволяє розрахувати температуропровідність матеріалу у даній точці та в даний момент часу, коли відомий розподіл атомної концентрації у певній початковій точці  $t = 0$ . Математично задача зводиться до розв'язання диференціального рівняння відносно  $c(x, t)$ . Оскільки цей розв'язок завжди включає коефіцієнт температуропровідності  $\chi$ , його можна використовувати для обчислення  $\chi$  для заданого розподілу  $c(x, t)$ , що виникає в результаті дифузії теплового потоку, що обчислюється градієнтом температури  $i$  в даний момент часу  $t$ .

Загальний розв'язок для ізотропного нескінченного тіла, де коефіцієнт температуропровідності  $\chi$  є сталим, можна отримати методом розділення змінних, а саме заміною функції  $c(x, t)$  на добуток двох функцій  $X(x)$  і  $T(t)$ , які залежать тільки від однієї змінної

$$c(x, t) = X(x)T(t) \quad (5.2)$$

Підставивши вираз (5.2) в рівняння (5.1), отримаємо

$$\frac{1}{\chi T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (5.3)$$

Ліва частина рівняння (5.3) залежить лише від змінної  $t$ , а права — лише від змінної  $x$ . У такому випадку обидві частини рівняння (5.3) повинні дорівнювати певному постійному значенню, яке ми позначимо  $\alpha^2$ . Розв'язуючи обидва диференціальні рівняння

$$\frac{dT}{T} = -\alpha^2 \lambda dt \quad (5.4)$$

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = -\alpha^2 X \quad (5.5)$$

отримуємо вирази:

$$X(x) = \alpha \cos \alpha x + \beta \sin \alpha x \quad (5.6)$$

$$T(t) = \gamma e^{(-\alpha^2 \chi t)} \quad (5.7)$$

Значення константи  $-\alpha^2$  завжди має бути від'ємним, оскільки інакше функція  $T(t)$  з часом зростала б необмежено, а отже, функція  $c(x, t)$  зростала б необмежено. Константи  $\alpha, \beta, \gamma$  у виразах (5.6) і (5.7) можуть бути функціями  $\alpha$ . Підставивши вирази (5.6) і (5.7) у формулу (5.2), отримаємо конкретні розв'язки рівняння дифузії

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \gamma e^{(-\alpha^2 \chi t)} (\alpha \cos \alpha x + \beta \sin \alpha x) \\ &= e^{(-\alpha^2 \chi t)} [A(\alpha) \cos \alpha x + B(\alpha) \sin \alpha x] \end{aligned} \quad (5.8)$$

Де

$$A = \alpha \gamma \quad (5.9)$$

$$B = \beta \gamma \quad (5.10)$$

Загалом розв'язок розглянутого диференціального рівняння можна представити у вигляді суми конкретних розв'язків, виражених формулою (5.8)

$$c(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} e^{(-\alpha_k^2 \chi t)} [A(\alpha_k) \cos \alpha_k x + B(\alpha_k) \sin \alpha_k x] \quad (5.11)$$

Оскільки в розглянутому випадку для необмеженого тіла параметр  $\chi$  може бути довільним, тому цю суму можна перетворити в інтеграл

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(-\alpha^2 \chi t)} [A(\alpha) \cos \alpha x + B(\alpha) \sin \alpha x] d\alpha \quad (5.12)$$

Тоді нам потрібно знайти функції  $A(\alpha)$  і  $B(\alpha)$ , використовуючи вираз (5.12) для початкового моменту  $t = 0$ , тому з рівняння

$$c(x, 0) = f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [A(\alpha)\cos\alpha x + B(\alpha)\sin\alpha x] d\alpha \quad (5.13)$$

Якщо  $f(x)$  записати як інтеграл Фур'є, то отримаємо

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\cos\chi(\xi - x)d\xi \right] d\chi \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\cos\chi\xi d\xi \right] \cos\chi x d\chi \\ &\quad + \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\sin\chi\xi d\xi \right] \sin\chi x d\chi \end{aligned} \quad (5.14)$$

Де  $f(\xi) = c(\xi, 0)$ . Порівнюючи вирази (5.13) і (5.14), отримуємо:

$$A(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\cos\alpha\xi d\xi \quad (5.15)$$

$$B(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)\sin\alpha\xi d\xi \quad (5.16)$$

Підставивши згодом вирази  $A(\alpha)$  і  $B(\alpha)$ , представлені формулами (5.15) і (5.16), у формулу (5.12), отримаємо

$$\begin{aligned}
c(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(-\alpha^2 \chi t)} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) [\cos \alpha \xi \cos \alpha x \right. \\
&\quad \left. + \sin \alpha \xi \sin \alpha x] d\xi \right\} d\alpha \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(-\alpha^2 \chi t)} \cos \alpha (\xi - x) d\alpha \right] d\xi
\end{aligned} \tag{5.17}$$

тому що

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 \chi t} \cos \alpha (\xi - x) d\alpha = \sqrt{\frac{\pi}{\chi t}} e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4\chi t}} \tag{5.18}$$

Отже, функція  $c(x, t)$  стає кінцевою

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\chi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi) e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4\chi t}} d\xi \tag{5.19}$$

Функція (5.19) є загальним розв'язком диференціального рівняння (5.12) для ізотропного нескінченного тіла [155].

Для обчислення функції  $c(x, t)$  потрібен аналітичний вигляд функції  $f(\xi)$ , яку ми запишемо з початкових умов задачі теплопровідності зі змінними граничними умовами, що залежать від  $x$  і  $t$ . [156]

Необхідно знайти розподіл температури в стержні  $0 \leq x \leq l$  з термоізолюваною бічною поверхнею, якщо в кінці  $x = 0$  підтримується температура  $T_1$ , а в кінці  $x = l$  температура дорівнює  $T_2$ ,  $T_2 > T_1$ . Враховуємо, що стрижень досить тонкий, щоб у будь-який момент часу температуру в усіх точках площі поперечного перерізу можна було вважати постійною.

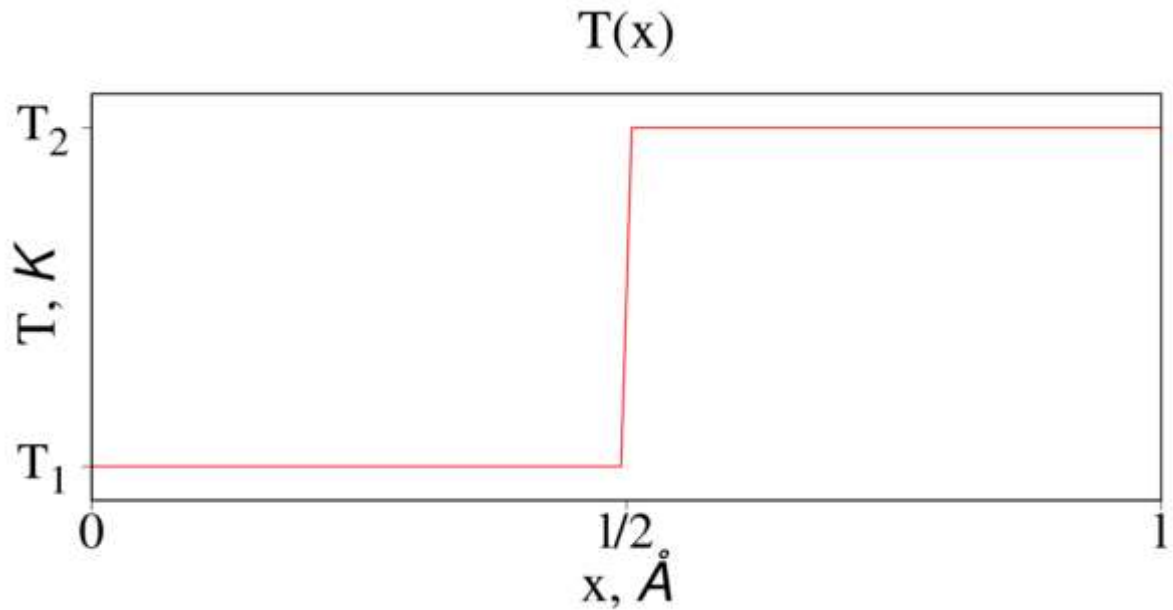


Рис. 5.1 Залежність температури  $T(x)$ , від довжини стрижня  $x$

Завдяки теплопровідності теплопередача в стрижні буде проходити від кінця з більшою температурою  $T_2$ , до кінця з нижчою температурою  $T_1$ , що призведе до зміни температури всього стрижня.

Зовнішній вигляд функції  $f(\xi)$  можемо переписати так:

$$f(\xi) = \begin{cases} T_1, & x < 0 \\ T_2, & x > 0 \end{cases} \quad (5.20)$$

Для обчислення  $c(x, t)$  у вигляді інтеграла (5.19) будемо використовувати заміну змінних

$$\begin{aligned} z &= \xi - x, \\ dz &= d\xi, \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \xi = -\infty, z = -\infty \\ \xi = 0, z = -x \\ \xi = +\infty, z = +\infty \end{cases} \quad (5.21)$$

Здійснюючи заміну, отримуємо:

$$c(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\chi t}} \left[ T_1 \int_{-\infty}^{-x} e^{-\frac{z^2}{4\chi t}} dz + T_2 \int_{-x}^{+\infty} e^{-\frac{z^2}{4\chi t}} dz \right] \quad (5.22)$$

Інтеграли легко обчислити, оскільки вони є Гаусовими.

$$c(z, t) = \frac{1}{2} \left[ T_1 \operatorname{erfc} \left( \sqrt{\frac{1}{4\chi t}} z \right) + T_2 \left( \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{1}{4\chi t}} z \right) + 1 \right) \right] \quad (5.23)$$

Де  $\operatorname{erf}()$  - це функція помилки Гаусса і тісно пов'язана з додатковою функцією помилки  $\operatorname{erfc}()$ , як:  $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ .

Повертаючись до вихідних змінних, ми отримуємо:

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left[ T_1 + T_2 + (T_2 - T_1) \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{1}{4\chi t}} (\xi - x) \right) \right] \quad (5.24)$$

Функції  $\operatorname{erf}(x)$ , також можна записати як ряд Тейлора:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{10} - \frac{x^7}{42} + \frac{x^9}{216} + \dots \right) \quad (5.25)$$

Функції  $c(x, t)$  можна налаштувати на початкові умови за допомогою  $\operatorname{erf}(x)$  у вигляді ряду Тейлора.

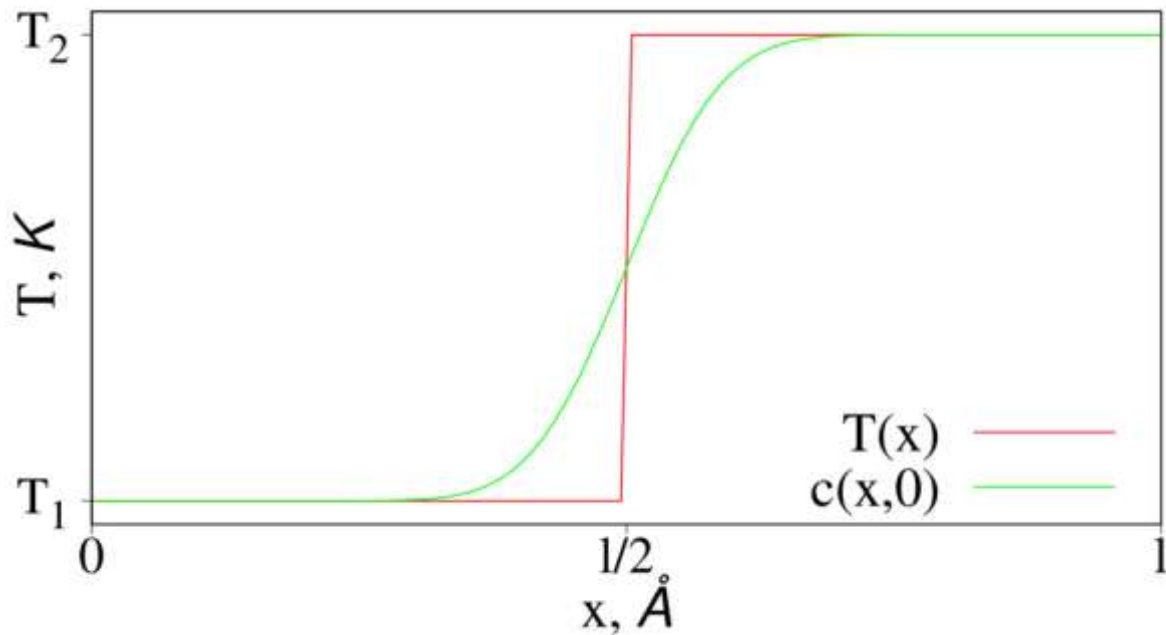


Рис. 5.2. Представлення апроксимованої функції  $c(x, t)$  за час  $t = 0$  до початкових умов зразка

Як видно з рис. 5.2, залежність температури від координати не є ступеневою, а являє собою  $S$  – подібну криву. Для моментів часу  $t > 0$ , межа переходу може змінюватися залежно від дифузії «гарячих» і «холодних» атомів. З плином часу  $S$  – подібний перехід буде плавним, і при  $t = \infty$ , ми отримаємо лінію з однаковою температурою  $T$  для всього зразка.

Крім цього, буде зміна центру стержня, для цього у функції  $c(x, t)$  маємо параметр  $\xi$ , який відповідає тому, наскільки зміниться геометричний центр на межі температурного переходу.

Підбір функції  $c(x, t)$  на кожному кроці часу та виправляючи параметр  $\xi$  так щоб аналітична функція розподілу температури відповідала функції отриманої за результатами моделювання, отримуємо значення цієї функції, за допомогою якого можна знайти коефіцієнт теплопровідності  $\chi$ . Для отримання найбільш точного значення  $\chi$ , залежність  $\chi(t)$  повинна збігатися до величини  $\chi = \text{const}$ .





Рис. 5.3. Початковий вигляд модельованої структури для Si.

Реалізацію цього методу починали зі створення початкової структури яке здійснювали в кілька етапів. Перший етап – підготовка структур при температурах  $T_1$  і  $T_2$  в окремих моделюваннях. У LAMMPS [44] створюється структура з розмірами  $(5a_0, 5a_0, 20a_0)$ , де  $a_0$  – стала ґратки елементарної комірки для вибраних елементів Si, Au, Cu, Al. На цьому етапі періодичні граничні умови діють у всіх напрямках. Для Si та Cu використовувався потенціал MEAM, параметризований Єлінком [35], для Au – потенціал MEAM, параметризований Рю і Кай [33], для Al – потенціал ADP, параметризований Старіковим [40].

На наступному кроці два файли з координатами атомів були об'єднані, і був виконаний процес мінімізації для узгодження відстані між двома половинами при різних температурах. Важливо те, що вздовж осі Z граничні умови змінюються на фіксовані, а грані встановлюються на кінцях, щоб атоми не перемішувалися: *fix hardwalls all wall/reflect zlo EDGE zhi EDGE*.

Урівноваження мінімізованої системи проводили в ансамблі NVT протягом 10 000 фс для швидкої стабілізації системи.

На етапі відбору симуляційних результатів рівноважної змодельованої системи тривалість моделювання залежала від швидкості встановлення середньої температури у всій системі, яка не залежала від температур системи. Для цього було проведено тестовий запуск. Залежно від коефіцієнта достовірності апроксимації який являє собою корінь  $\sqrt{\frac{1}{4\chi t}}$  функції  $c(x, t)$  та потенціалу, тривалість моделювання була підбраною до значень з найменшою похибкою, а запис температурного профілю проводився кожні 10 000 фс. Загальний час моделювання складав для Au - 400 000 фс (рис. 5.4), для Cu - 300 000 фс (рис. 5.5), для Al - 300 000 фс (рис. 5.6) для Si - 1 000 000

фс (рис. 5.10). Температуру розраховували за значеннями кінетичної енергії молекул.

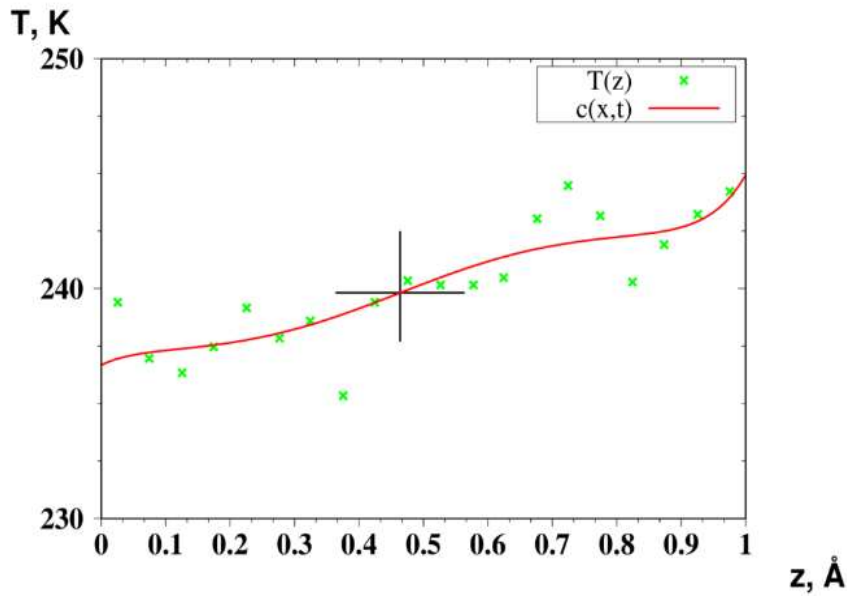


Рис. 5.4. Профіль температури для рівноважного стану за умови  $\bar{T}=239$  K ( $(T_1 = 237$  K,  $T_2 = 242$  K)) з тривалістю моделювання 400 000 фс для Au. Де  $\lambda_{\Delta T=150$  K = 787.382 Вт/мК, геометричний центр  $\xi = 0.482$

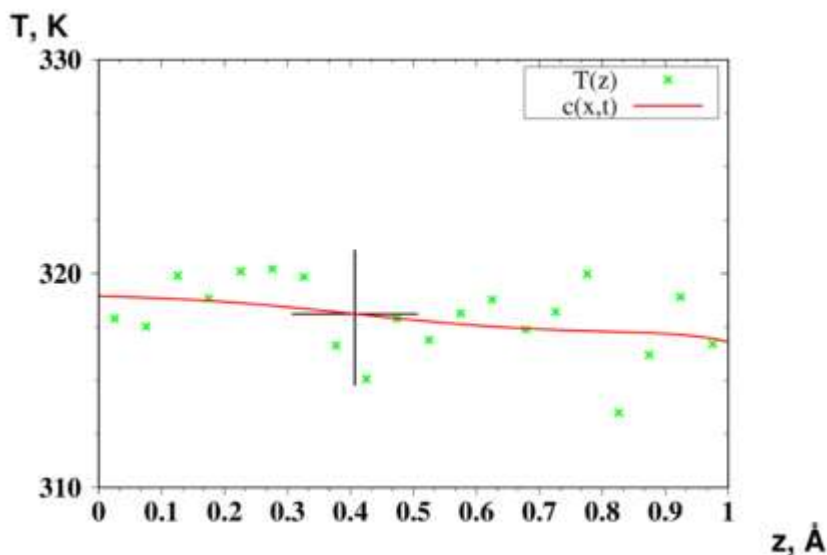


Рис. 5.5. Профіль температури для рівноважного стану за умови  $\bar{T}=317$  K ( $(T_1 = 319$  K,  $T_2 = 317$  K)) з тривалістю моделювання 300 000 фс для Cu. Де  $\lambda_{\Delta T=150$  K = 523.83 Вт/мК, геометричний центр  $\xi = 0.419$

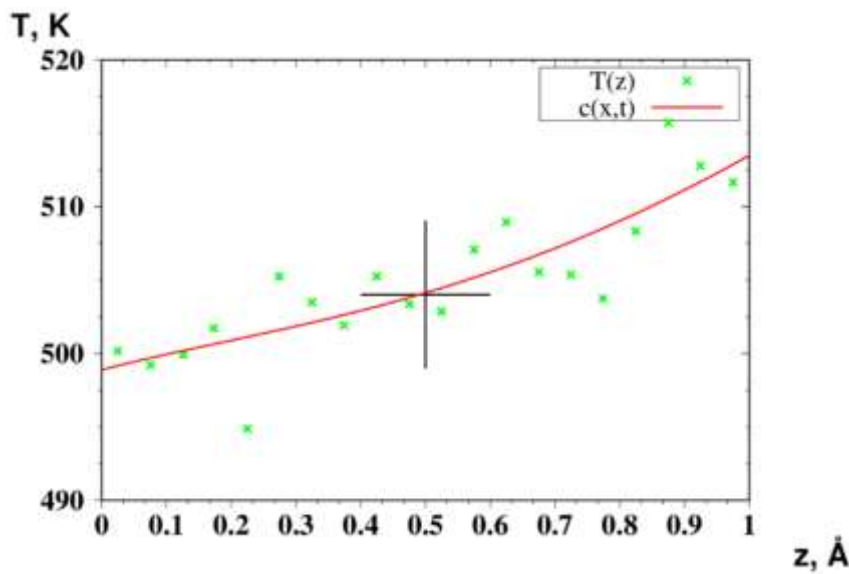


Рис. 5.6. Профіль температури для рівноважного стану за умови  $\bar{T} = 504$  К ( $T_1 = 500$  К,  $T_2 = 509$  К) з тривалістю моделювання 300 000 фс для Al. Де  $\lambda_{\Delta T=150 \text{ К}} = 161.534$  Вт/мК, геометричний центр  $\xi = 0.50$

Для уточнення методу послідовних наближень лінії розподілу температури або ліній тренду необхідно було встановити різницю температур між половинами модельованого зразка та те, яка температура буде встановлена після досягнення рівноваги. Для цього були обрані наступні діапазони ( $T - 100$  К:  $T + 100$  К), ( $T - 150$  К:  $T + 150$  К), ( $T - 200$  К:  $T + 200$  К), ( $T - 300$  К:  $T + 300$  К) для випадку моделювання кремнію, де  $T$  – температура в кінці моделювання за якої визначають коефіцієнт теплопровідності. Очікувалося, що значення температури після досягнення стану рівноваги буде нижчим, ніж передбачали.

На наступних рисунках (Рис. 5.7.-5.14.) показано профілі температури вздовж осі  $Z$  перпендикулярної до межі розділу для кремнію за різних умов моделювання. Спільною рисою профілів температури за малих часів моделювання є значна різниця температур на кінцях зразка, що не дає змоги отримати значення коефіцієнта теплопровідності, який був би близький до експериментального. Збільшення тривалості моделювання до  $10^6$  фс за різниці температур між кінцями стержня 100К (Рис. 5.8) не веде до прийнятних результатів. Тому, для пошуку оптимальних умов моделювання

було проведено низку симуляцій з різними початковими умовами (Рис. 5.9 – 5.14).

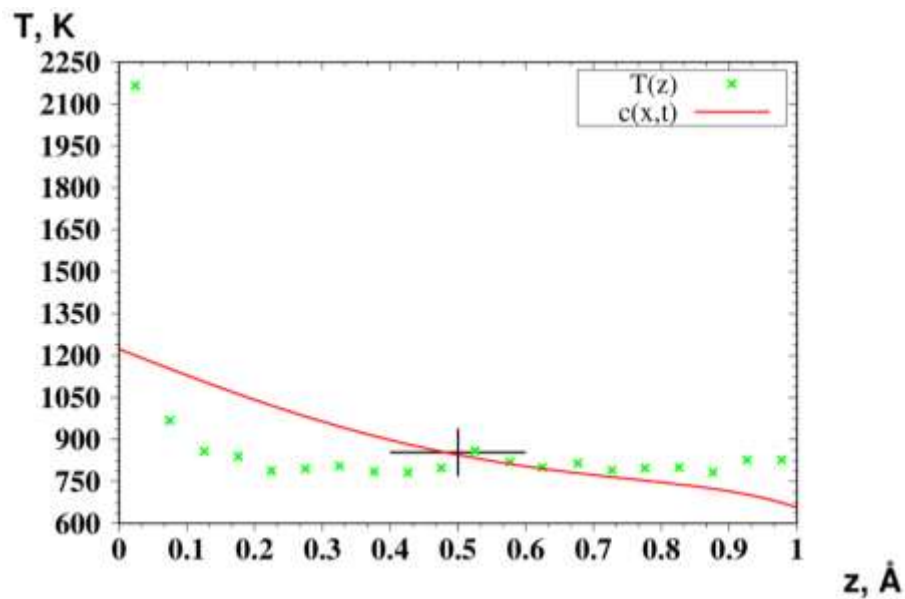


Рис. 5.7 Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 100\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 879\text{ K}$  ( $T_1 = 1063\text{ K}$ ,  $T_2 = 798\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $1000$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=100\text{ K}} = 27042167.31\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.50$

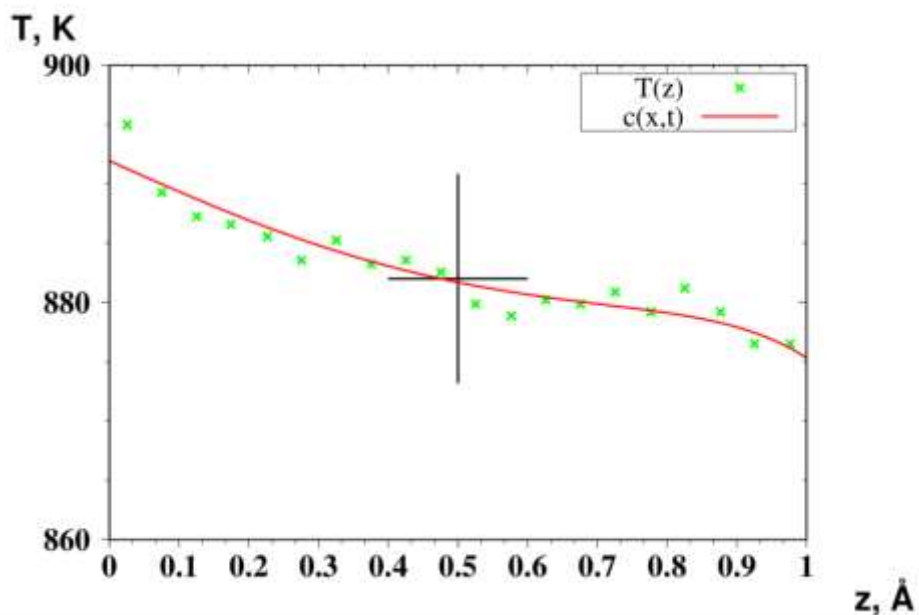


Рис. 5.8 Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 100\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 883\text{ K}$  ( $T_1 = 888\text{ K}$ ,  $T_2 = 879\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $10^6$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=100\text{ K}} = 0.0126\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.50$

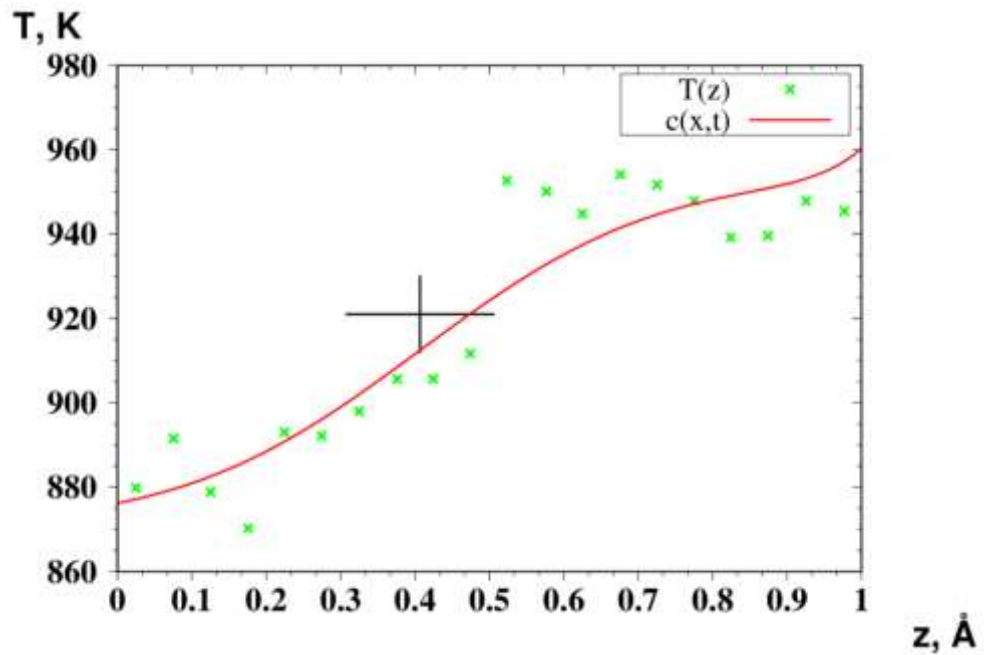


Рис. 5.9. Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 150\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 919\text{ K}$  ( $T_1 = 884\text{ K}$ ,  $T_2 = 945\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $10\,000$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=150\text{ K}} = 2202.89\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.43$

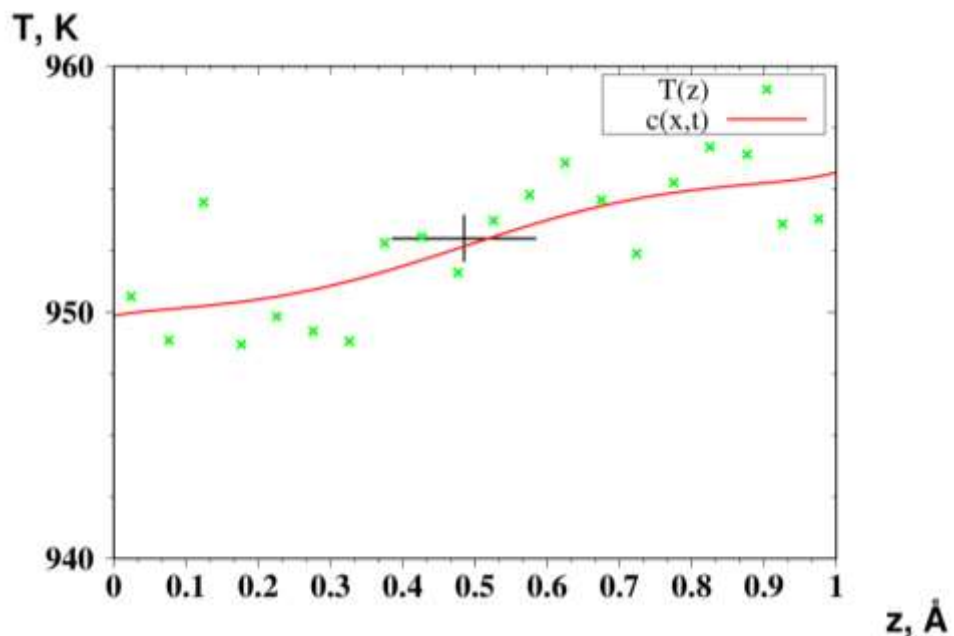


Рис. 5.10. Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 150\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 952\text{ K}$  ( $T_1 = 950\text{ K}$ ,  $T_2 = 954\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $10^6$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=150\text{ K}} = 25.342\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.48$

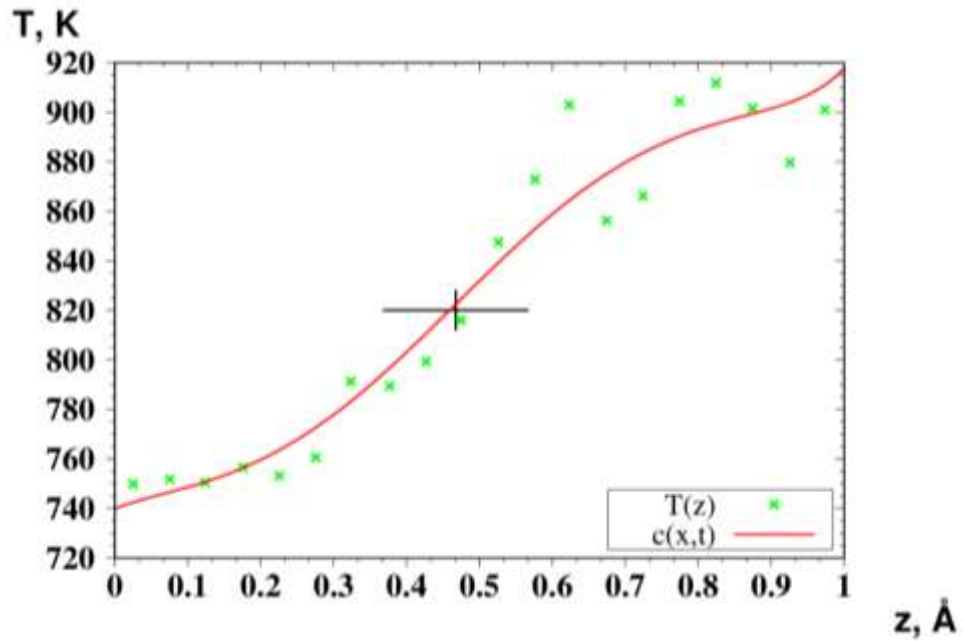


Рис. 5.11. Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 200\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 828\text{ K}$  ( $T_1 = 753\text{ K}$ ,  $T_2 = 894\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $10\,000$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=200\text{ K}} = 251.18\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.467$

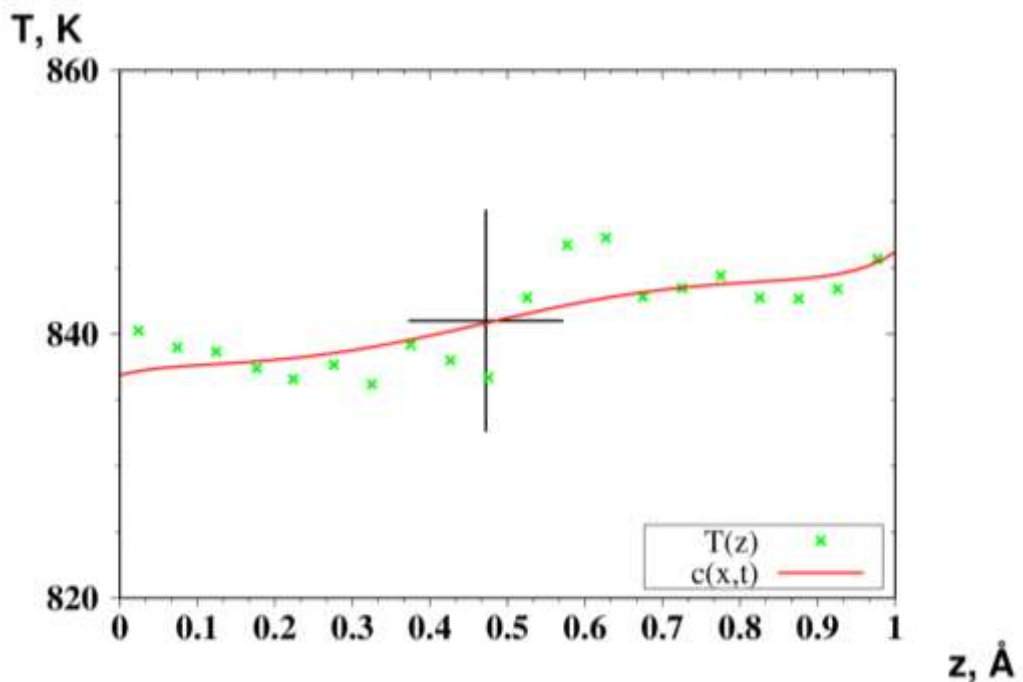


Рис. 5.12. Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 200\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 841\text{ K}$  ( $T_1 = 838\text{ K}$ ,  $T_2 = 843\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $10^6$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=200\text{ K}} = 19.53\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.473$

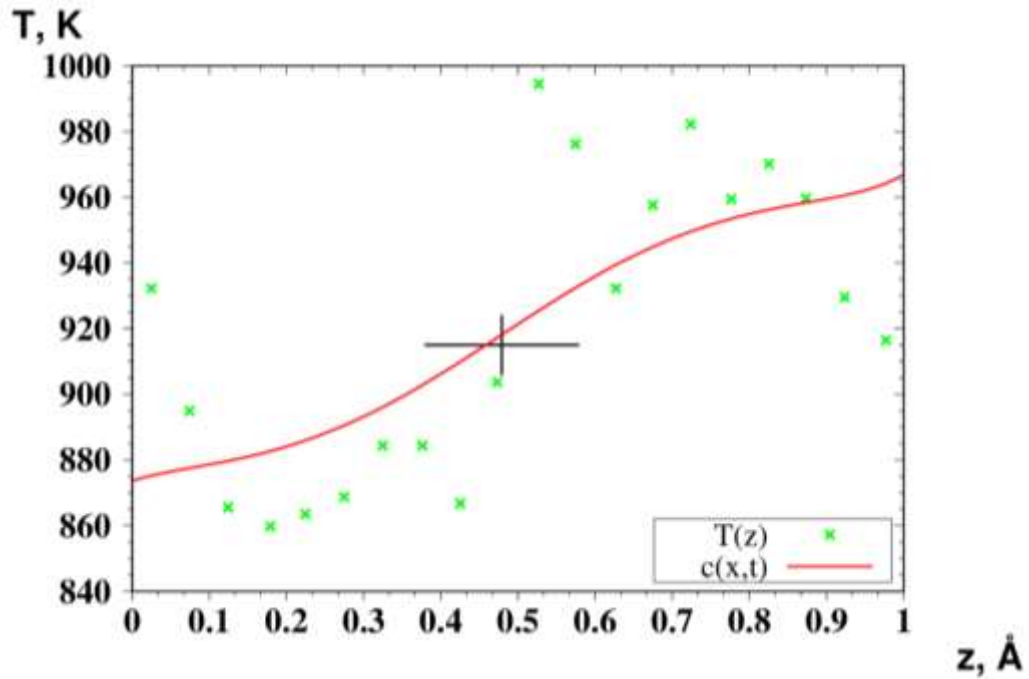


Рис. 5.13. Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 300\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 920\text{ K}$  ( $T_1 = 880\text{ K}$ ,  $T_2 = 953\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $10\ 000$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=300\text{ K}} = 2511.83\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.479$

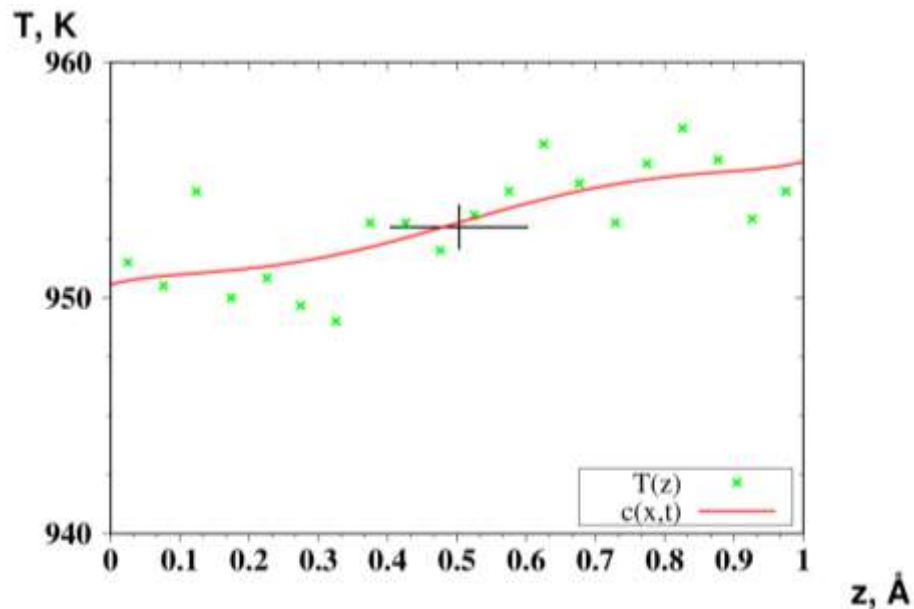


Рис. 5.14. Профіль температури при початкових умовах  $1000\text{K} \pm 300\text{K}$ , рівноважний стан за умов  $\bar{T} = 953\text{ K}$  ( $T_1 = 951\text{ K}$ ,  $T_2 = 955\text{ K}$ ) з тривалістю моделювання  $10^6$  фс. Де  $\lambda_{\Delta T=300\text{ K}} = 22.76\text{ Вт/мК}$ , геометричний центр  $\xi = 0.502$  Коефіцієнт теплопровідності близький до очікуваного експериментального значення

В результаті аналізу результатів моделювання (рис. 5.8-5.14), методом послідовних наближень для визначення коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  для чистого Si (де  $z$  - показані у відносних одиницях) встановлено, що мінімальна різниця температур на кінцях стержня повинна бути не меншою 300К для того, щоб отримати S - подібну залежність профілю температури. Варто зазначити, що якщо не отримаємо S - подібну залежність, то варто збільшити різницю температур. Метод також чутливий до нерівноважного розподілу профілю температури, що впливає на параметри послідовних наближень.

Хоча цей метод є конвергентним і базується на статистиці, параметри на графіках усереднювали. Залежність коефіцієнта теплопровідності від часу вказує на незначну дисперсію значень для часів моделювання близьких до  $10^6$  фс (Рис. 5.15).

З метою підвищення точності розрахунків, моделювання для кожної температури здійснювали п'ять разів після чого визначити стандартне відхилення. Разом з обчисленням коефіцієнта теплопровідності вище описаним методом, нами обчислено цю величину широко вживаним методом Гріна-Кубо [157]. Розрахунки відповідно до методу Гріна-Кубо були аналогічними, після вибору параметрів часових інтервалів.

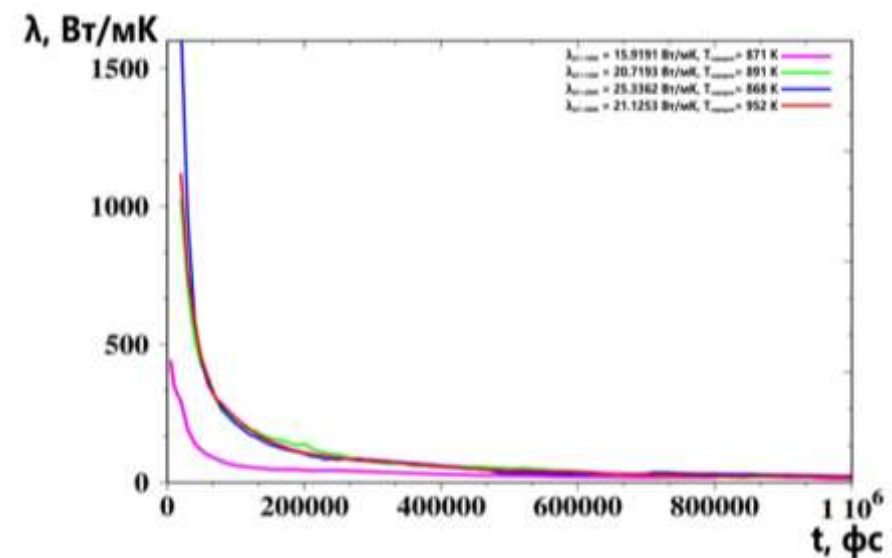


Рис. 5.15. Залежність коефіцієнта теплопровідності від часу для різниці граничних температур 200К, 300К, 400К і 600К.



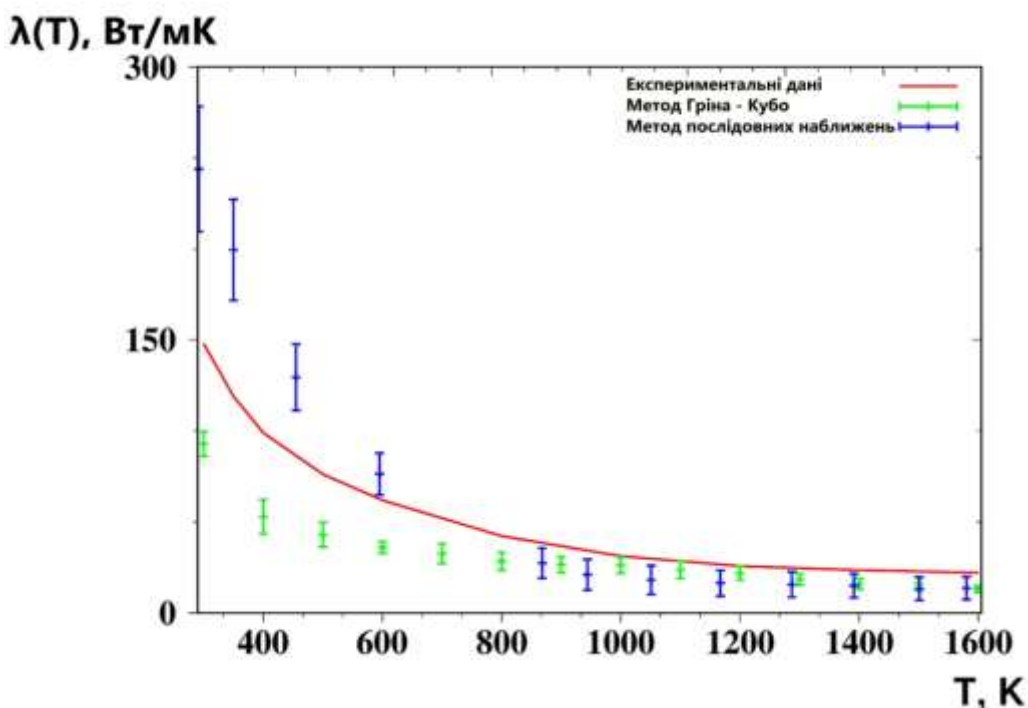


Рис. 5.16. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності для кремнію.

На рисунках 5.16-5.19 наведено результати обчислення коефіцієнта теплопровідності залежно від температури різними методами. Також на цих рисунках наведено експериментальні результати вимірювання цієї величини.

Для кремнію спостерігаємо добре узгодження коефіцієнтів теплопровідності отриманих різними методами. Значення, отримані методом послідовних наближень для високих температур (вище 800 K) найкраще узгоджуються з експериментальними даними.

Для золота бачимо гірше збіг експериментальних даних з обчисленими методом послідовних наближень. Результати отримані відповідно до методу Гріна-Кубо [157], подібного до Si, узгоджуються з експериментальними даними за високих температур.

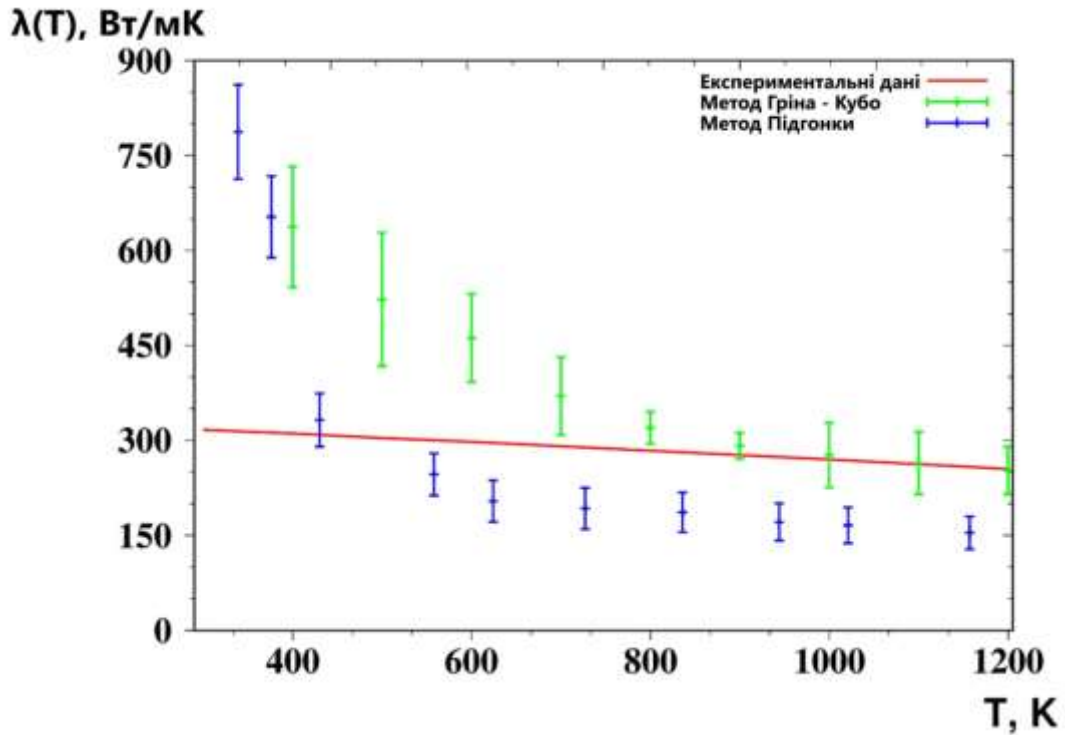


Рис. 5.17. Залежність коефіцієнта теплопровідності для золота від температури.

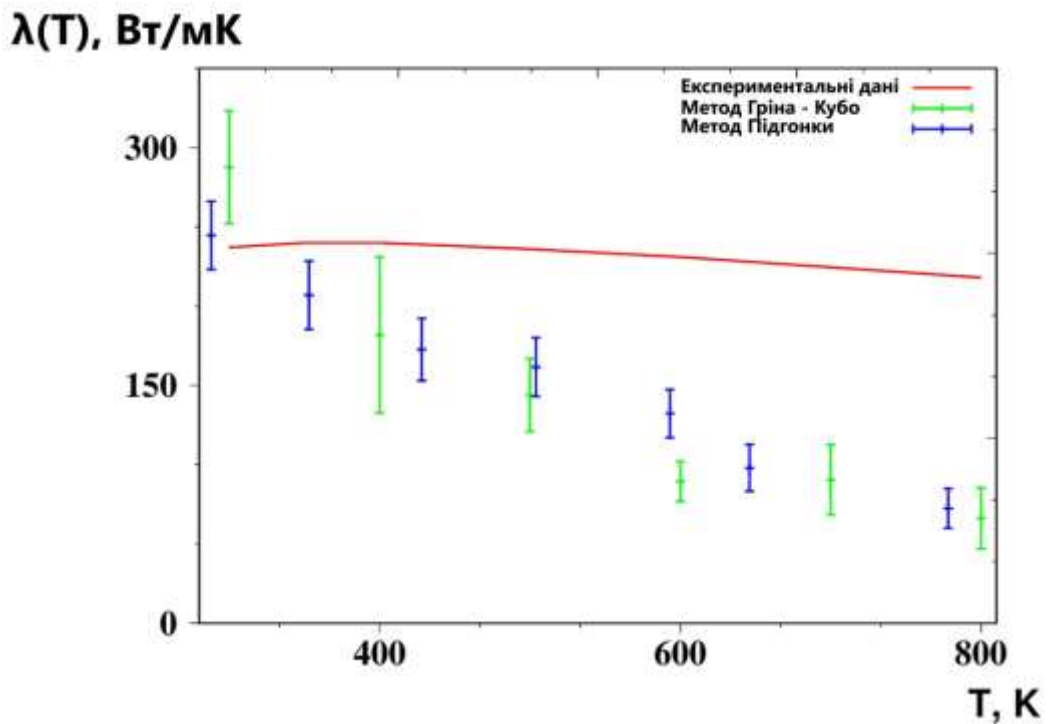


Рис. 5.18. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності для алюмінію.

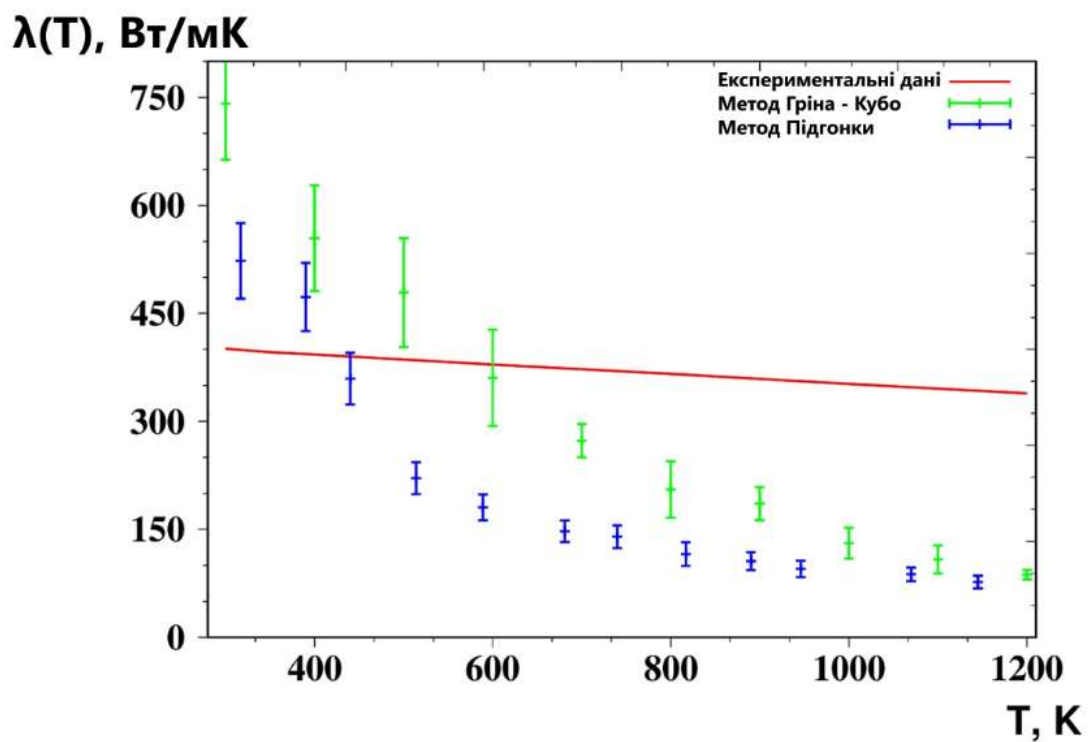


Рис. 5.19. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності для міді.

## 5.2. Розрахунок міжфазної енергії для досліджуваних матеріалів на нанорівні.

Міжфазні явища відіграють важливу роль у багатьох технологічних процесах, оскільки вони впливають на процеси зародкоутворення під час фазових перетворень в рідкому та кристалічному станах, а також процеси змішування композитів з рідкою матрицею та гомогенізації систем з незмішуванням в рідкому стані. З технологічної точки зору міжфазні явища відіграють важливу роль в багатьох сучасних методах обробки матеріалів, зокрема в галузі адитивних технологій. В цьому випадку, особливу увагу необхідно звертати на явища, які відбуваються на межі двох фаз при переході від матеріалів міліметрової чи мікрометрової розмірності до наноматеріалів.

Одним з основних параметрів, який визначає міжфазну взаємодію є поверхнева енергія на межі двох фаз. Для межі розділу рідина-газ у випадку однокомпонентної системи (наприклад рідини, яка межує з власною парою) величина міжфазної енергії співпадає з величиною поверхневого натягу [158], яку можна визначити експериментальними методами. Що стосується вимірювання поверхневої енергії рідина-кристал, то експериментальними методами її виміряти дуже складно. На сьогодні існують методи вимірювання цієї енергії лише для прозорих матеріалів [159], [160], [161] тоді як для непрозорих матеріалів міжфазну енергію визначають за результатами експериментів з переохолодженими рідинами відповідно до теорії гомогенної кристалізації [162] [163] [164].

Існує також низка теоретичних методів визначення вільної міжфазної енергії [19], [165], [166], [167], [168]. Найбільш популярні з них базуються на припущенні про гладку поверхню розділу між рідкою та кристалічною фазами. Проте, для металів це припущення є не очевидним, що ставить під сумнів запропоновані теоретичні моделі. До теоретичних методів визначення міжфазної енергії можна віднести методи комп'ютерного моделювання, а саме метод Монте-Карло та молекулярної динаміки.

Використовуючи метод молекулярної динаміки було запропоновано два основних підходи до обчислення міжфазної енергії. Перший з них – метод стінки розділення в основі якого лежить термодинамічне визначення вільної міжфазної енергії як роботи, яка виконується за умови зростання площі поверхні на одиницю [169], [170], [171]. Другий підхід базується на дослідженні капілярних флуктуацій на межі двох фаз [172], [173].

Нами здійснено розрахунок міжфазної енергії для кремнію та деяких металів (Al, Cu, Au) за температури близької до точки плавлення кожного з досліджених матеріалів. Для моделювання було вибрано потенціали міжатомної взаємодії, використані нами для моделювання процесу дифузійної взаємодії кремнію з моношарами металу [118], [119], [174]. Для початку моделювання було сформовано модельну комірку наведену на рисунку 5.20. Тут атоми займають лише частину комірки що дало можливість отримати вільну поверхню над модельованим матеріалом. Тут вісь  $z$  спрямовано перпендикулярно до вільної поверхні. В напрямі  $x$  застосовували періодичні граничні умови, а в напрямках  $y$  та  $z$  граничні умови були фіксованими.

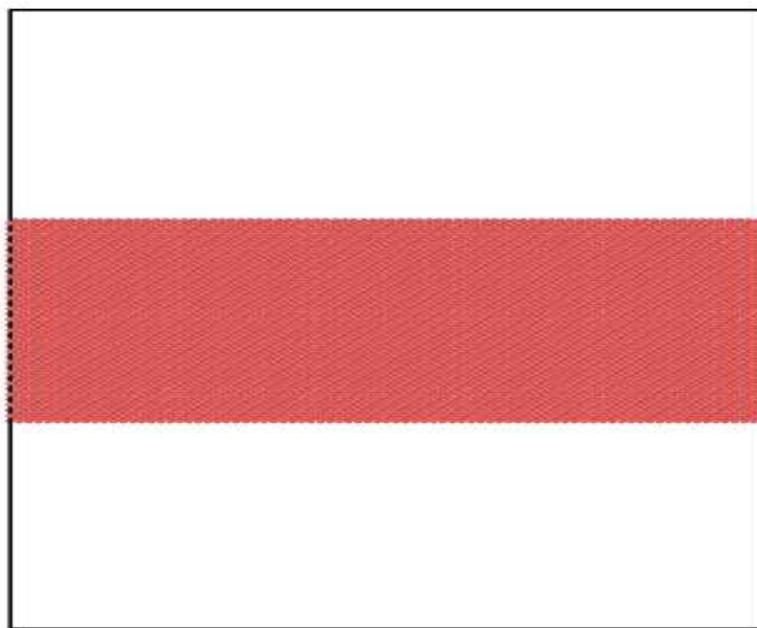


Рис. 5.20. Початковий вигляд комірки симуляції розмірами відповідно вздовж осей :  $L_x = 211 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 13 \text{ \AA}$ ,  $L_z = 105 \text{ \AA}$ .

Для розрахунку міжфазної вільної енергії нами був використаний метод капілярних флуктуацій (CFM), описаний у [172]. Відповідно до цього методу на першому етапі розрахунку міжфазної енергії проводили моделювання процесу плавлення матеріалу методом молекулярної динаміки, яке тривало не менше 100000 часових кроків, тривалість кожного з яких становила  $10^{-15}$  с. Координати атомів моделі зберігали в окремому файлі кожні  $10^{-13}$  с. Атомна комірка в процесі плавлення складалася з кристалічної та рідкої частини (Рис. 5.21, 5.22), а міжфазна границя за товщиною становила близько 2 Å. На рисунку 5.21 наведено як приклад двовимірний переріз модельної комірки для атомів алюмінію. Цифрами позначено різні області простору комірки. Зокрема, цифрою 1 позначено простір не зайнятий атомами, який необхідний для утворення вільної поверхні модельованої речовини. Цифрою 2 позначено рідкий поверхневий шар атомів, а 3 – позначає матеріал в кристалічному стані. Подібні результати було отримано для золота, міді та кремнію.

Для визначення границі між рідкою та кристалічною фазами використали програмний інструмент OVITO, який дає змогу аналізувати файл з координатами атомів. В процесі аналізу структури міжфазної границі, комірку з атомами було відфільтровано за допомогою алгоритму Polyhedral Template Matching (PTM), та знайдено межу, яка розділяє частину атомної комірки з розміщенням атомів, що відповідає структурі в кристалічному стані з тією частиною, структура якої відповідає розплаву.

На наступному етапі було отримано усереднений профіль межі між рідкою та кристалічною фазами за багатьма часовими кроками, а також обчислено середнє квадратичне значення амплітуди  $\langle |A(k)|^2 \rangle$  осциляції міжфазної межі  $h(y)$ , отримане за допомогою швидкого перетворення Фур'є. Після цього можна розрахувати міжфазну жорсткість  $\sigma_n$  за наступною формулою [175]:

$$\sigma_n = \frac{k_b T_m}{bW \langle |A(k)|^2 \rangle k^2}, \quad (5.26)$$

де  $k_b$  - стала Больцмана,  $T_m$  – температура плавлення матеріалу під час моделювання,  $b$  – товщина розділу поверхні вздовж напрямку –  $y$ , яка є набагато меншою порівняно з шириною шару  $W$  вздовж напрямку –  $x$ .  $k = 2\pi K/W$  ( $K = 1, 2, 3 \dots$ ) хвильове число,  $A(k)$  - амплітуда флуктуацій профілю поверхні розділення фаз яку обчислюють як

$$A(k) = \frac{1}{W} \int_0^W h(y) \exp(iky) dy \quad (5.27)$$

З розрахованої міжфазної жорсткості  $\sigma_n$  можна обчислити усереднену за всіма напрямками вільну міжфазну енергію  $\gamma_0$ , використовуючи рівняння для кристалографічних орієнтацій межі розділу, яку ми використовували при моделюванні

$$\sigma(n) = \gamma_0 \left[ 1 + \varepsilon_1 \left( \sum_i n_i^4 - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left( 3 \sum_i n_i^4 + n_1^2 n_2^2 n_3^2 - \frac{17}{7} \right) \right], \quad (5.28)$$

де  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – параметри.

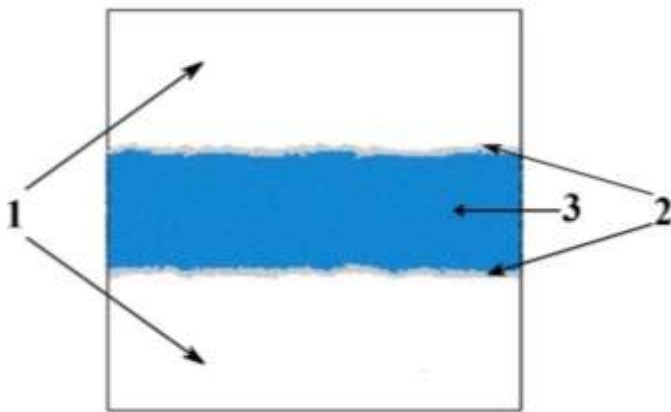


Рис. 5.21 Структура кремнію на останньому кроці моделювання.



Рис. 5.22. Нижня міжфазна межа на останньому кроці моделювання.

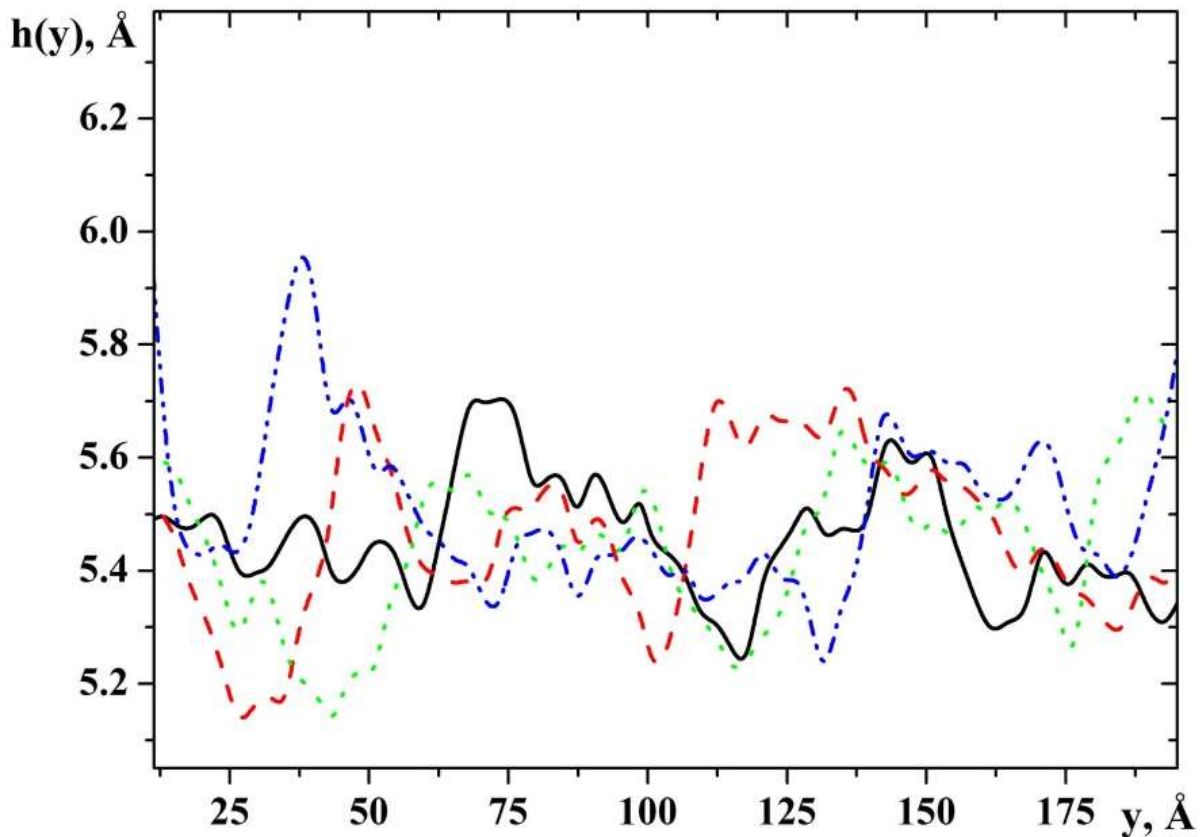


Рис. 5.23. Форма міжфазного профілю для алюмінію поблизу температури плавлення для декількох останніх часових кроків моделювання, які позначено різним типом ліній

Зрозуміло, що в процесі плавлення межа між рідкою та кристалічною фазами, або іншими словами міжфазний профіль, не є атомарно гладким. Як видно з рис. 5.23, міжфазний профіль для алюмінію обчислений для різних часових кроків осцилює в межах  $1 \text{ \AA}$  відносно середнього значення. Осциляції в цьому випадку є набагато меншими за параметр ґратки алюмінію. Подібні результати було отримано і для інших досліджених матеріалів (золота, міді та кремнію).

Для аналізу спектру амплітуди флуктуацій профілю поверхні розділу фаз  $\langle |A(k)|^2 \rangle$  залежність (5.26) було прологарифмовано а результат наведено на рисунку 5.24. Як видно з рисунка, ця залежність може бути лінійно



апроксимованою в середній області хвильових векторів і узгоджується з рівнянням

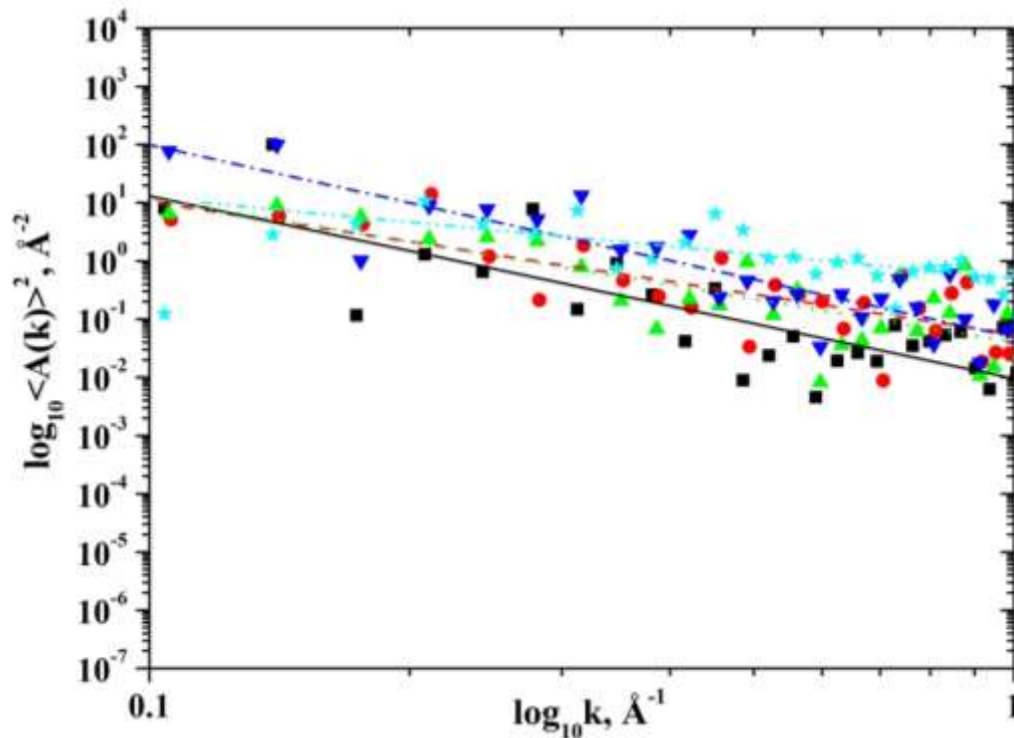


Рис. 5.24. Флуктуаційний спектр  $\langle |A(k)|^2 \rangle$  алюмінію отриманий методом перетворення Фур'є для декількох останніх часових кроків моделювання (позначено різним типом ліній та символів) побудований в логарифмічному масштабі.

$$\lg \langle |A(k)|^2 \rangle = -2 \lg k + \lg \frac{k_b T_e}{b W \sigma_n} \quad (5.29)$$

У випадку менших та більших значень хвильових векторів ця залежність відрізняється від лінійної. Причиною таких відхилень є значна систематична похибка, яка пов'язана з різними причинами [176]. Зокрема, відхилення від лінійної залежності для малих  $k$  пов'язане з тим, що час релаксації для цієї області хвильових векторів є більшим порівняно з часом моделювання. Для великих значень  $k$  залежність (5.26) між міжфазовою жорсткістю та середньою величиною флуктуацій перестає бути

справедливою, коли величина хвильового вектора стає співмірною з розміром кристалічної ґратки.

Міжфазну жорсткість на межі розділення рідина-кристал можна визначити за нахилом залежності  $k_b T_e / bW \langle |A(k)|^2 \rangle$  від  $k^2$  (Рис. 5.25). Таким чином було визначено міжфазову жорсткість для алюмінію (Рис. 5.26,а.), міді, золота та кремнію для різних орієнтацій міжфазової поверхні, на основі яких визначено усереднене значення міжфазової енергії за орієнтаціями ( $\sigma_{100}, \sigma_{110}, \sigma_{111}$ ). Для зазначених обчислень було використано рівняння (5.30) для різних орієнтацій поверхні:

$$\begin{aligned}\sigma_{100} &= \gamma_0 \left( 1 + \frac{18}{5} \varepsilon_1 - \frac{80}{7} \varepsilon_2 \right) \\ \sigma_{110} &= \gamma_0 \left( 1 + \frac{39}{10} \varepsilon_1 - \frac{1155}{4} \varepsilon_2 \right) \\ \sigma_{111} &= \gamma_0 \left( 1 + \frac{12}{5} \varepsilon_1 - \frac{1280}{63} \varepsilon_2 \right)\end{aligned}\tag{5.30}$$

Розв'язавши ці рівняння, отримали усереднену величину міжфазової енергії.

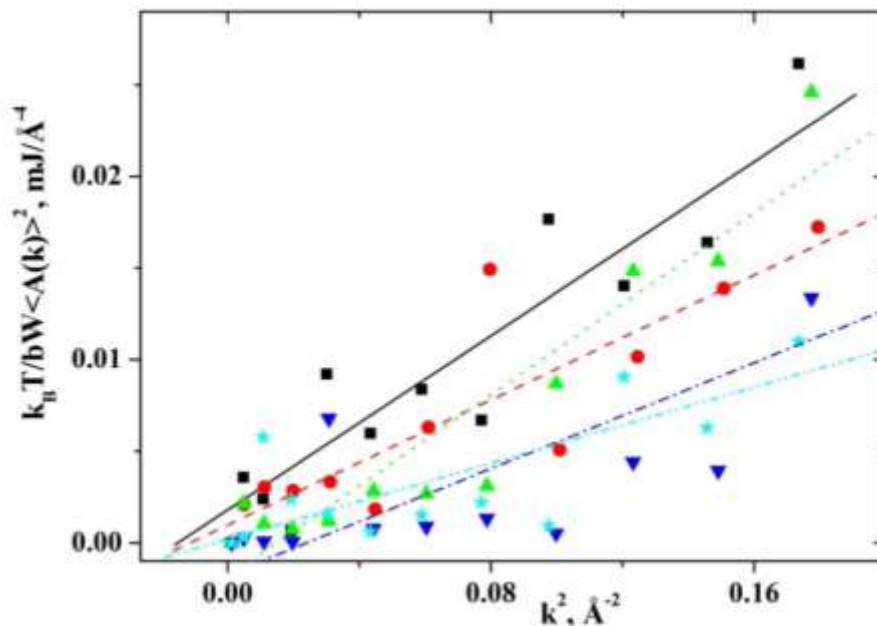


Рис. 5.25. Типові залежності для розрахунку міжфазної жорсткості для декількох останніх часових кроків моделювання (позначено різним типом ліній)

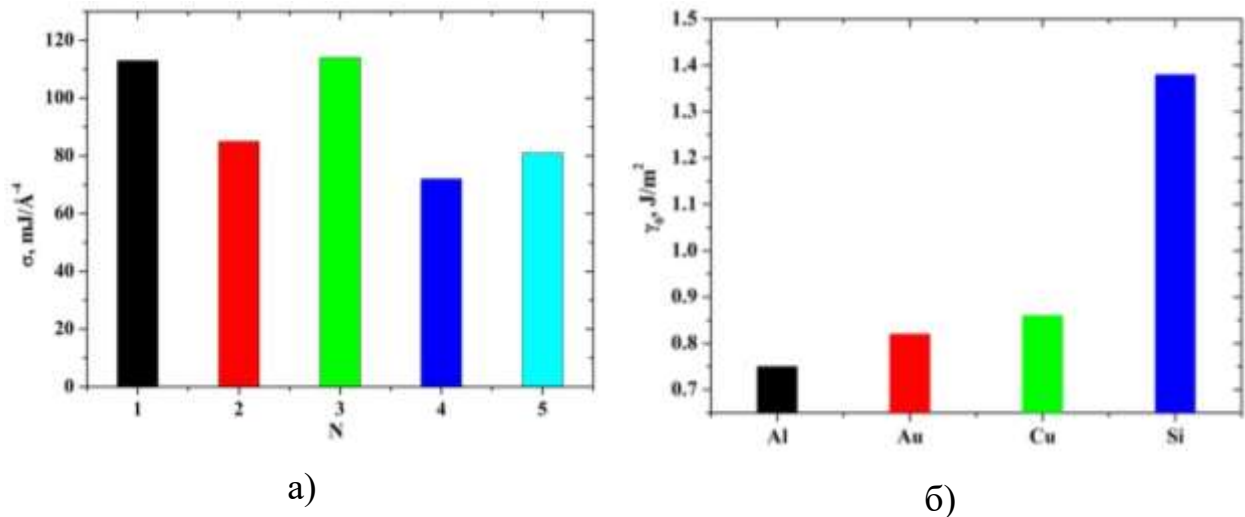


Рис. 5.26. Значення міжфазної жорсткості алюмінію для орієнтації (111) отриманих на різних часових кроках моделювання (а), та міжфазна енергія для досліджених матеріалів за температури плавлення.

Обчислені значення міжфазової енергії (Рис. 5.26.б) задовільно узгоджуються з експериментальними даними [177] та засвідчують зростання в ряді  $\text{Al} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Si}$ . Зокрема, міжфазова енергія  $\gamma_0$  для кремнію при температурі  $T = 1673 \text{ K}$  дорівнює  $1.38 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , для міді  $\gamma_0 = 0,86 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , для золота  $\gamma_0 = 0,82 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , а для алюмінію  $\gamma_0 = 0,75 \text{ Дж}/\text{м}^2$ ,

Зважаючи на викладене, можемо стверджувати, що метод капілярних флуктуацій який використано для розрахунку міжфазової енергії для деяких щільно упакованих металів (Al, Au, Cu) та кремнію дає змогу отримати значення міжфазної енергії для систем різної розмірності. Встановлено [178], що отримані результати обчислених значень енергії засвідчують зростання в ряді  $\text{Al} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Si}$  та добре узгоджуються з експериментальними значення. Крім того, встановлено також що міжфазна енергія для різних орієнтацій кристалічної фази змінюється відповідно до нерівності  $\gamma_{110} > \gamma_{100} >$

$\gamma_{111}$ . Використаний в даній роботі метод можна використати для дослідження міжфазної енергії для багатокomпонентних систем.

### **Висновки до розділу 5.**

1. Використовуючи метод молекулярної динаміки для мінімізації енергії та розв'язок рівняння теплопровідності обчислено коефіцієнти теплопровідності для однокомпонентних систем на межі двох фаз.
2. Показано добре співпадіння результатів моделювання з експериментальними даними для об'ємних зразків у випадку кремнію та золота. Для алюмінію та міді краще співпадіння результатів спостерігається за температур нижче точки плавлення.
3. Метод капілярних флуктуацій використано для розрахунку міжфазової енергії для деяких щільно упакованих металів (Al, Au, Cu) та кремнію. Встановлено, що отримані результати обчислених значень енергії засвідчують зростання в ряді Al→Au→Cu→Si та добре узгоджуються з експериментальними значення.
4. Встановлено також що міжфазна енергія для різних орієнтацій кристалічної фази змінюється відповідно до нерівності  $\gamma_{110} > \gamma_{100} > \gamma_{111}$ . Використаний в даній роботі метод можна застосувати для дослідження міжфазної енергії для багатокomпонентних систем.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В роботі методом молекулярної динаміки вивчено структуру та деякі фізичні властивості поверхневих шарів та межі розділу рідина-кристал щільноупакованих металів з кремнієм. Зокрема, для випадку однокомпонентних систем (золото, мідь, алюміній та кремній), досліджено атомну структуру, теплопровідність та міжфазну енергію. Вивчено процеси дифузійного змішування та формування межі рідина-кристал в системах Au-Si, Cu-Si, Al-Si для різного співвідношення частки металу на кремнії. Отримані в роботі результати можуть бути використані для вибору умов для формування композитів з металевою матрицею.

За результатами досліджень, можна сформулювати такі загальні висновки:

1. Вивчення атомної будови межі між рідкою та кристалічною фазами дало змогу встановити наявність впорядкування атомів на межі двох фаз, яке є когерентним структурі кристалічної фази.
2. Встановлено, що спільною особливістю для однокомпонентних матеріалів є поверхнєве плавлення на початку фазового перетворення в межах 3-4 атомних шарів, що, очевидно, відіграє вирішальну роль при рідкофазному спіканні композитних матеріалів.
3. Аналіз температурних залежностей статичних та динамічних структурних параметрів вказує, що температурна стабільність кластерів золота за умови їхнього формування на поверхні кремнію зменшується а енергія активації атомного переміщення зростає зі зменшенням кількості атомів у кластері.
4. Встановлено, що евтектична реакція відіграє домінуючу роль у процесі взаємодії на межі золота і кремнію. При температурах як нижче евтектичної точки, так і вище від неї виявлено наявність упорядкованих атомних шарів на межі Au-Si. Виявлено, що евтектична реакція кремній-золото відбувається вже на початку утворення межі розділу і початковій стадії не потрібна критична товщина шару металу.

5. Показано, що евтектична температура системи Au-Si є точкою, яка розмежовує температурні інтервали з різними механізмами дифузії. Відповідно до отриманих нами результатів, в діапазоні низьких температур (425 К–625 К) процес дифузії відбувається відповідно до вакансійного механізму. В інтервалі вищих температур (625 К–925 К) дифузія атомів інтенсивніша, тому основну роль у ній відіграє колективний механізм.
6. Методом молекулярної динаміки доведено, що процес дифузійного перемішування з подальшим плавленням на межі Al-Si двох кристалічних фаз можна пояснити в рамках теорії контактного плавлення. Показано, що при температурі, близькій до евтектичної, на початковій стадії контактного плавлення утворюється атомний розчин кремнію в алюмінії, а на межі розділу виявлено двовимірні нанокластери алюмінію, які заміщують атоми кремнію. У зв'язку з цим можна говорити про острівковий характер контактного плавлення на початковій стадії.
7. Встановлено, що на початковому етапі дифузійного змішування в системі мідь-кремній відбувається утворення хімічно впорядкованих атомних груп зі структурою хімічної сполуки  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . Подальше нагрівання призводить до плавлення міжфазної області яке починається в інтервалі температур 750-850 °С, що узгоджується з положенням лінії солідусу на фазовій діаграмі. Частка рідкої фази знаходиться в межах від 15 до 75 відсотків залежно від температури та кількості шарів міді.
8. Метод молекулярної динаміки використали для дослідження деяких фізичних властивостей на межі двох фаз. Встановлено, що обчислені значення міжфазної енергії зростають у послідовності  $\text{Al} \rightarrow \text{Au} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Si}$ , а міжфазна енергія для різних орієнтацій кристалічного кремнію змінюється відповідно до нерівності  $\gamma_{110} > \gamma_{100} > \gamma_{111}$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нанотехнології і Наноматеріали / Н.А. Азаренков, А.А. Вережкін, Г.П. Ковтун, С.В. Літовченко // Харків. - 2009.
2. L. Bernstein Semiconductor Joining by the Solid-Liquid-Interdiffusion (SLID) Process: I. The Systems Ag-In, Au-In, and Cu-In / Bernstein L. // J. Electrochem. Soc. - 1966/ - Vol. 113. - P. 1282-1288.
3. M. C. Rao A brief survey on basic properties of thin films for device application. / M. C. Rao, M. S. Shekhawat // International Journal of Modern Physics: Conference Series. - 2013. - Vol. 22. - pp. 576-582.
4. М.В. Макарьчук Фізика тонких плінок./ М.В. Макарьчук, А. П. Королев // ТГУ ім. Г. Р. Державина, Тамбов. – 2016. – Vol. 44. - P 24 .
5. G. C. Knollman Adhesion and Adhesives / G. C. Knollman // Internat. J. - 1985. - Vol. 5, No. 3. - P 137–141.
6. Roche A. A. The Formation of Epoxy/Metal Interphases: Mechanisms and Their Role in Practical Adhesion / A. A. Roche, J. J. Bouchet // J. Adhesion - 2002. - Vol. 78, No. 9. - P 799–830.
7. D. Peretz Shear stress-strain characteristics of adhesive layers / Peretz D. // J. Adhesion - 1978/ - Vol. 9 No. 2. - P 115–122.
8. Burst N. Investigating the Thin-Film Versus Bulk Material Properties of Structural Adhesives / N. Burst, D. O. Adams, H. E. Gascoigne // J. Adhesion / - 2009. - Vol. 87.- P. 72-92.
9. Self-Assembled Gold Nanoparticle Thin Films with Nonmetallic Optical and Electronic Properties/ M. Brust, D. Bethell, Ch. J. Kiely, et. al. // Size Effects in Thin Films, Elsevier Scientific Publishing Amsterdam - 1982.
10. A. Bonissent Crystal-Melt, Crystal-Amorphous and Liquid-Vapor Interfaces / Bonissent A. // These d'Etat / Marseille. - 1978.
11. Jackson K. A. Kinetics of solidification / Jackson K. A., Chalmers B. // Can. J. Phys. - 1956 - 34. - P. 473 – 906.
12. A. N Skapski A theory of surface adhesion to metals / Skapski A. N. // Acta Metall. - 1956. - 4. - P. 576–823.
13. D. Turnbull In Physics of Non-Crystalline Solids, Proceedings of the International Conference, ed. JA Prins / Turnbull D. // Delft, Netherlands: Int. Union Pure Appl. Phys - 1965. - P. 41–56.
14. D. Turnbull Physics of Non-Crystalline Solids / Turnbull D. // Proc. Int. Conf. Delft - 1964. -P. 46.
15. D. Turnbull Liquids, Structure, Properties and Solid Interactions / Turnbull D. // New York -1963/ Elsevier -P. 14.
16. J. D. Bernal Geometry of the structure of monatomic / Bernal J. D. // Nature -1960. - 185. -P. 68-70.
17. J. D. Bernal A Dense Packing of Hard Spheres with Five-fold Symmetry / Bernal J. D.

// Proc. Roy. Soc. -1964. -A280. -P. 299.

18. J. L. Finney Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing / Finney J. L. // Proc. Roy. Soc. -1970. -A319. -P. 479.
19. F. Spaepen A structural model for the solid-liquid interface in monoatomic systems / Spaepen F. // Acta Metall. - 1975. -23. -P. 729–743.
20. Observation of five-fold local symmetry in liquid lead / H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Denk, V. Honkimäki, T. Lippmann, G. Reiter // Nature - 2000. - 408. - P. 839- 841.
21. A. Bonissent A computer built random model simulation of the crystal-melt interface / Bonissent A., Mutaftschiev B. // Phil. Mag. - 1977. -35. -P. 65-73.
22. The Ornstein-Zernike equation for a liquid in contact with a surface / Henderson D., Abraham F., Barker J. // Molec. Phys. -1976 -31. -P. 1291–1295.
23. F. F. Abraham The structure of a hard-sphere liquid in contact with a soft repulsive wall / Abraham F. F., Singh Y. // J. Chem. Phys. -1977.-67. -P. 2384–2385.
24. F. F. Abraham Comment on “The structure of a hard sphere liquid in contact with a soft repulsive wall / Abraham F. F., Singh Y. // J. Chem. Phys. -1978. -68. -P. 4767–4768.
25. M.J. Zwanenburg X-ray Waveguiding Studies of Ordering Phenomena in Confined Fluids / Zwanenburg M.J. // University of Amsterdam -2001.
26. Wayne D. Kaplan Structural order in liquids induced by interfaces with crystals / Kaplan W. D., Kauffmann Y. // Annu. Rev. Mater. Res. -2006. -36. -P. 1–48.
27. A. Bonissent Application of perturbation theory to the crystal-melt interface / Bonissent A., Abraham F.F. // J. Chem. Phys. -1981. -74. -P. 1306–9.
28. P. Tarazona A model for density oscillations in liquids between solid walls / Tarazona P., Vicente L. // Molec. Phys. -1985. -56. -P. 557–72.
29. J. G. Kirkwood Critique of the Free Volume Theory of the Liquid State / Kirkwood J. G. // J. Chem. Phys. -1950. - 18. -P. 380-2.
30. E. M. Gosling Determination of the free volume and the entropy by a Monte Carlo method / Gosling E. M., Singer K. // Pure Appl. Chem. - 1970. -22. -P. 303-9.
31. A. J. C. Laddt Structure of the Lennard-Jones (100) crystal-liquid interface / Laddt A.J.C., Woodcock L.V. // The Institute of Physics - 1978. -78. -P. 3565-3719.
32. M. I. Baskes Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities/ Baskes, M. I // Physical Review B -1992/ -46(5). -P. 2727–2742.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2727>.
33. S. Ryu A gold-silicon potential fitted to the binary phase diagram / Ryu S., Cai W. // Journal of Physics Condensed Matter -2010. -22(5). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/5/055401>.
34. C. L. Kuo Development of atomistic MEAM potentials for the silicon-oxygen-gold ternary system / Kuo C.L., Clancy P. // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering -2005. -13(8). -P. 1309–1329. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/13/8/008>.
35. Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys /B.



- Jelinek, S. Groh, M.F. Horstemeyer, J. Houze, S.G. Kim, G.J. Wagner, A. Moitra, M.I. Baskes// *Physical Review B* -2012. -85(24). -P. 245102.  
doi:10.1103/physrevb.85.245102.
36. Universal features of the equation of state of metals / Rose J. H., Smith J. R., Guinea, F., Ferrante J. // *Physical Review B* -1984. - 29(6). -P. 2963–2969.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2963>.
  37. A. Nassour Embedded atom approach for gold-silicon system from ab initio molecular dynamics simulations using the force matching method / Nassour A. // *Bulletin of Materials Science* -2016. -39(5). -P. 1339–1347. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1265-0>.
  38. C.L. Kuo MEAM molecular dynamics study of a gold thin film on a silicon substrate/ Kuo C. L., Clancy P. // *Surface Science* -2004. -551. -P. 39-58.  
doi:10.1016/j.susc.2003.12.043.
  39. Seunghwa Ryu Molecular dynamics simulations of gold-catalyzed growth of silicon bulk crystals and nanowires / Ryu S., Cai W. // *Journal of Materials Research* -2011. - 26(17). -P. 2199–2206.
  40. Optimized interatomic potential for study of structure and phase transitions in Si-Au and Si-Al systems / Starikov S., Gordeev I., Lysogorskiy Y., Kolotova L., Makarov S. // *Computational Materials Science* -2020. -Vol. 184. -P. 109891 .
  41. Y. Mishin Phase stability in the Fe-Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations / Mishin Y., Mehl M., Papaconstantopoulos D. // *Acta*. -2005. -53. -P. 4029–4041.
  42. Atomistic study of structural correlations at a liquid-solid interface / Hashibon A., Adler J., Finnis M. W., Kaplan W. D. // *Computational Materials Science* -2002. -24(4). -P. 443–452. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(01\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(01)00265-8).
  43. D.C. Rapaport The Art of Molecular Dynamics Simulation Cambridge University Press/ Rapaport D. C. // Cambridge -1995 /  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511816581>.
  44. <https://lammps.sandia.gov/>.
  45. <https://en.cppreference.com/w/cpp/language>.
  46. <https://www.boost.org/>.
  47. <https://www.alglib.net/>.
  48. <https://www.ovito.org/>.
  49. <http://www.gnuplot.info/>.
  50. Michael Segal Material history: Learning from silicon / Segal M.// *Nature* - 2012. -Vol. 483. -P. S43-S44 .
  51. J. Bardeen The transistor, a semi-conductor triode / Bardeen J., Brattain W.H. // *Phys. Rev.* -1948. -74. -P. 230.
  52. M. Sparks p-n Junction Transistors / Sparks M., Til G K. // *Phys. Rev.* -1951. -83. -P. 151.
  53. Improvements to the two-phase sandwich method for calculating the melting points of

- pure metals / Rybacki K., Winczewski S., Plechystyy V., Rybicki J. // *Computational Methods in Science and Technology* -2019. -25(2). -P. 105-116.
54. Д. Жерар Алюмінієва плазмоніка / Жерар Д., Грей С. К. // *Журнал фізики D: Прикладна фізика* -2014. -48(18). -P. 184001. doi: 10.1088/0022-3727/48/18/184001.
  55. Алюмінієві плазмонічні нанoантиени / Найт М.В., Лю Л., Ван Ю., Браун Л., Мукерджи С., Кінг Н.С. // *Нью-Джерсі* -2012/ *Nano Letters*. -12(11). -P. 6000–6004. doi:10.1021/nl303517v.
  56. Controllable Synthesis of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution by Microwave Assisted Flow Chemistry / Bayazit B.K., Yue J., Cao E., Gavriilidis A., Tang J. // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* -2016. -4(12). -P. 6435–6442.
  57. Mostafa A. El-Sayed ChemInform Abstract: Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes / El-Sayed M.A. // *ChemInform* -2010. -32(26).
  58. Surface Plasmon Coupling Effect of Gold Nanoparticles with Different Shape and Size on Conventional Surface Plasmon Resonance Signal / Mustafa D.E., Yang T., Xuan Z., Chen S., Tu H., Zhang A // *Plasmonics* -2010. -5(3) -P. 221–231.
  59. Formation of epitaxial gold nanoislands on (100) silicon / Piscopiello E., Tapfer L., Antisari M.V., Paiano P., Prete P., Lovergine N. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* -2008. -78(3).
  60. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shape/Eustis S., El-Sayed M.A.// *Ch. Soc. Rev.* -2006. -35(3) .
  61. Lichang Wang Advanced Molecular Dynamics Simulations on the Formation of Transition Metal Nanoparticles / Wang L., George A. // *Molecular Dynamics - Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy* -2012.
  62. D. Bahloul-Hourlier Thermodynamics of the Au-Si-O system: Application to the synthesis and growth of silicon-silicon dioxide nanowires / Bahloul-Hourlier D., Perrot P. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* -2007 -28(2). -P. 150–157.
  63. Au–Si plasmonic platforms: synthesis, structure and FDTD simulations / Gapska A., Lapinski M., Syty P., Sadowski W., Sienkiewicz J.E., Koscielska B.// *Beilstein Journal of Nanotechnology* -2018. -9. -P. 2599–2608.
  64. W. Swiech A low energy electron microscopy study of the system Si ( III ) -Au / Swiech W., Bauer E., Mundschau M. // *Surface Science* -1991. -253. -P. 283–296.
  65. Sergey Kosolobov Atomic Steps on the Si ( 111 ) Surface During submonolayer gold adsorption / Kosolobov S., Latyshev A.V. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* -2008. -72. -P. 176–180.
  66. Diffusion of gold nanoclusters on graphite / Lewis L.J., Jensen P., Combe N., Barrat J.L. // *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics* -2000. -61(23). -P. 16084– 16090.
  67. Pierre Deltour Fast Diffusion of a Lennard-Jones Cluster on a Crystalline Surface /Deltour, P. Barrat J.L., Jensen P. // *Phys. Rev. Lett.* -1997. -1. -P. 4597–4600.

68. Surface diffusion and cluster formation of gold on the silicon (111)/ V. Plechystyy, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. -2020. -V. 101(2). -P. 49 - 59..
69. Photoemission investigation of the temperature effect on Si–Au interfaces / Abbati I., Braicovich L., Francisi A., Lindau I., Skeath P.R., Su C.Y., Spicer W E. // Journal of Vacuum Science and Technology -1980. -17. -P.930.
70. S.L. Molodtsov Formation and chemical structure of the Au/Si (111) interface / Molodtsov S.L., Laubschat C., Kaindl G. //Phys. Rev. B - 1991. -44. -P. 8850.
71. X.F. Lin Au on the Si (001) surface: Room-temperature growth /Lin X.F., Nogami J. // J. Vac. Sci. Technol. B -1994. -12. -P. 2090.
72. Study of the growth and stability of ultra-thin films of Au deposited on Si (100) and Si (111) / Kim J.H., Yang G., Yang S., Weiss A.H. // Surf. Sci. -2001. -475. -P.37.
73. Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets /Schulli T.U., Daudin R., Renaud G., Vaysset A., Geaymond O., Pasturel A. // Nature -2010. -464. -P.1174.
74. Dongare Avinash M., Leonid Z. / Proc. of ICCES'05 1–10 December 2005 // INDIA 2522 (<https://faculty.virginia.edu/CompMat/articles/ICCES05.pdf>).
75. Setina Batic B., Verbovsek T., Setina J. // Vacuum -2017. -138. -P.134.
76. H. Oh Laser dewetting behaviors of Ag and Au thin films on glass and Si substrates: Experiments and theoretical considerations / Oh H., Pyatenko A., Lee M. // Appl. Surface Science -2019. -475. -P. 740.
77. Gold nanoisland films as reproducible SERS substrates for highly sensitive detection of fungicides / Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Panfilova E.V., Bratashov D.N., Khlebtsov N.G. // ACS Appl. Mater. Interfaces -2015. -7. -P. 6518.
78. Nanoporous Au Thin Films on Si Photoelectrodes for Selective and Efficient Photoelectrochemical CO<sub>2</sub> Reduction /Song J.T., Ryoo H., Cho M., Kim J., Chung S-Y., Oh J.// Adv. Energy Mater -2017. -7. -P. 1601103.
79. Nanoporous gold thin films synthesised via de-alloying of Au-based nanoglass for highly active SERS substrates / Xue Y., Paschalidou E.M., Rizzi P., Battezzati L., Denis P., Fecht H-J.// Philosophical Magazine -2018. -98. -P.2769.
80. W. M. Bullis Properties of gold in silicon / Bullis W.M. // Solid-State Electronics - 1996. -9. -P.143.
81. W. R. Wilcox Mechanism of gold diffusion into silicon / Wilcox W. R., LaChapelle T.J. // J. Appl. Phys. -1964. -35. -P. 240.
82. Diffusion and solubility of gold in silicon / Stolwijk N.A., Schuster B., Holz J., Mehrer H., Frank W. // Physica B+C -1983. -116. -P. 335.
83. A. K. Shurin Thermograph study of the contact melting of metals. I. Simple systems / Shurin A.K., Razumova N.A. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics -1995. -33. -P. 304.
84. A.K. Shurkin Thermographic study of the contact melting of metals. II. Binary systems with intermediate phases / Shurkin A.K., Razumova N.A. // Powder Metallurgy and

- Metal Ceramics -1995. -33. -P. 437.
85. James M. Howe Direct observation of order in the liquid at a solid–liquid interface by high-resolution transmission electron microscopy / Howe J. M. // *Philosophical Magazine A* -1996. -74. -P. 761.
  86. P. Geysers Molecular dynamics study of the solid–liquid interface / Geysers P., Gorse D., Pontikis V. // *Journal of chemical physics* -2000. -113. -P. 6382.
  87. J.M. Howe In situ transmission electron microscopy studies of the solid–liquid interface / Howe J.M., Hiroyasu S. // *MRS Bulletin* -2004. -29. -P.951.
  88. [SiAu<sub>4</sub>]: Aurosilane / Kiran B., Li X., Zhai H.J., Cui L.F., Wang L.S. // *Angew. Chem.* -2004. Int. Ed. -43. -P.2125.
  89. P. Pyykko Relativity, Gold, Closed-Shell Interactions, and CsAu·NH<sub>3</sub> / Pyykko P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2002. -41. -P.3573.
  90. W.J. Peer Metal-ammonia solutions. 11. Gold (1-), a solvated transition metal anion / Peer W.J., Lagowski J.J. // *J. Am. Chem. Soc.* -1978. -100. -P.6260.
  91. Cesiumauride Ammonia (1/1), CsAu·NH<sub>3</sub>: A Crystalline Analogue to Alkali Metals Dissolved in Ammonia? / Mudring A.V., Jansen M., Daniels J., Kramer S., Mehring M., Ramalho J.P.P., Romero A.H., Parrinello M.H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2002. -41. -P. 120.
  92. Lai-Sheng Wang Covalent gold / Wang L.-S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2010. -12. -P. 8694.
  93. Structure of eutectic liquids in the Au-Si, Au-Ge, and Ag-Ge binary systems by neutron diffraction / Chirawatkul P., Salmon P.S., Shin'ichi T., Yukinobu K., Takeshi U., Fischer H.E. // *Phys. Rev. B* - 2011. -83. -P. 014203.
  94. S. Hassam Enthalpies of Formation of Ag—Si, Au—Si and Ag—Au—Si Liquid Alloys at 1423 K / Hassam S., Gaune-Escard M., Bros J.P. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* -1983. -87. -P. 785.
  95. Enthalpies of formation of the Ag-Au-Si, Ag-Au-Ge, and Ag-Au-Sn Ternary Liquid Alloys; experimental determinations and application of the hoch-arpshofen model/ Hassam S., Gaune-Escard M., Bros J.P., Hoch M.// *Metallurgical Transactions A* -1988. -19A -2075.
  96. S. Mudry The structure changes in Al<sub>10</sub>, 88Si<sub>10</sub>, 12 eutectic melt upon addition of Ni / Mudry S., Korolyshyn A., Shtablavyi I. // *Journal of Physics: Conf. Series* -2008. -98. -P.012016.
  97. S. Feliziani The cluster structure of liquid (Cu<sub>0.70</sub>Si<sub>0.30</sub>) 1-xPbx alloys / Feliziani S., Mudry S., Shtablavyi I. // *Journal of Physics: Conf. Series* -2008. -98. -P.012005.
  98. S. Mudry The influence of doping with tin on the structure of Cu<sub>0.70</sub>Si<sub>0.30</sub> eutectic melt / Mudry S., Shtablavyi I. // *Journal of Non-Crystalline Solids* -2006. -352. -P.4287.
  99. S. Mudry Influence of Al on the structure of liquid Cu<sub>0.70</sub>Si<sub>0.30</sub> eutectic alloy / Mudry S. Shtablavyi I. // *Physics and Chemistry of Liquids* -2005. -43. -P.5.
  100. A. Hiraki Low temperature reactions at Si/metal interfaces; What is going on at the interfaces? / Hiraki A.// *Surface Science Reports* -1983. -3. -P.357.

101. Substrate Surface Engineering for High-Quality Silicon/Aluminum Superconducting Resonators/ Earnest C.T., Bejanin J.H., McConkey T.G., Peters E.A., Korinek A., Yuan H., Mariantoni M.// *Supercond. Sci. Technol.* -2018. -31. -P. 125013.
102. Planar Superconducting Resonators with Internal Quality Factors Above One Million / Megrant A., Neill C., Barends R. et al. // *Appl. Phys. Lett.* -2012. -100. -P.113510. <https://doi.org/10.1063/1.3693409>.
103. Fabrication Artifacts and Parallel Loss Channels in Metamorphic Epitaxial Aluminum Superconducting Resonators / Richardson C., Siwak N., Hackley J., Keane Z., Robinson J., Arey B., Arslan I., Palme B.//*Supercond. Sci. Technol.* -2016. -29. -P. 064003.
104. Geometric Scaling of Two-Level-System Loss in Superconducting Resonators / D. Niepce et al. // *Supercond. Sci. Technol.* -2020. -33. -P.025013. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab6179>.
105. Studies on Backside Al-Contact Formation in Si Solar Cells: Fundamental Mechanisms / Sopori B., Mehta V., Rupnowski P., Moutinho H. et al. // *MRS Online Proceedings Library 1123: Symposium P – Photovoltaic Materials and Manufacturing* -2008. -P. 07.
106. Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Back Contact Layers / Popovich V.A., Janssen M., Richardson I., van Amstel T., Bennett I.// *Solar Energy Mater. Solar Cells* -2011. -95(1). -P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.037>.
107. Silicon Diffusion in Aluminum for Rear Passivated Solar Cells / Urrejola E., Peter K., Plagwitz H., Schubert G. // *Appl. Phys. Lett.* -2011. -98. -P.153508. <https://doi.org/10.1063/1.3579541>.
108. Thermal Emissivity of Silicon Heterojunction Solar Cells / Alonso-Álvarez D., Augusto A., Pearce P., Llin L., Mellor A., Bowden S., Paul D., Ekins-Daukes N. // *Solar Energy Mater. Solar Cells* -2019. -201. -P. 110051.
109. Analysis of Contact Reaction Phenomenon Between Aluminum-Silver and p+ Diffused Layer for n-Type c-Si / Park C., Chung S., Balaji N., Ahn S., Lee S., Par J., Yi J. // *Solar Cell Appl. Energies* -2020. -13. -P. 4537. <https://doi.org/10.3390/en13174537>.
110. X. Huang Peijie Li Liquid Structure of Al-Si Alloy: A Molecular Dynamics Simulation / Huang X., Dong X., Liua L. // *J. Non-Cryst. Solids* -2019. -Vol. 503–504. -P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.047>.
111. The Structure and Thermodynamic Properties of Liquid Al–Si Alloys by ab Initio Molecular Dynamics Simulation / Qin J., Pan S., Qi Y., Tingkun G. // *J. Non-Cryst. Solids* -2016. -433. -P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.032>.
112. Ab initio Molecular Dynamics Simulation of Liquid Al<sub>88</sub>Si<sub>12</sub> alloys / Wang S., Wang C.Z., Chuang F.C., Morris J.R., Ho K.M. // *J. Chem. Phys.* -2005. -122. -P. 034508. <https://doi.org/10.1063/1.1833355>.
113. M. Ji Ab Initio Molecular Dynamics Simulation on Temperature-Dependent Properties of Al–Si Liquid Alloy / Ji M., Gong X.G. // *J. Phys. Condens. Matter* -2004. -16. -P. 2507. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/15/004>.
114. V.R. Manga Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Self-Diffusion in Al–Si Binary Melts / Manga V.R., Poirier D.R. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* -2018. -26. -

- P. 065006. <https://doi.org/10.1088/1361-651X/aacdbc>.
115. Z. Zhang Dislocations Penetrating an Al/Si Interface / Zhang Z., Urbassek H.M. // *AIP Adv.* -2017. -7. -P. 125119. <https://doi.org/10.1063/1.5008886>.
  116. P. Saidi Atomistic Simulation of the Step Mobility at the Al–Si(111) Crystal–Melt Interface Using Molecular Dynamics / Saidi P., Hoyt J.J. // *Comput. Mater. Sci.* -2016. -111. -P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.09.040>.
  117. Molecular Dynamics Study on the Nucleation of Al–Si Melts on Sheet Substrates at the Nanoscale / Liu S., Zhou X., Weikang W., Zhu X., Duan Y., Li H., Wang X. // *Nanoscale* -2016. -8, -P. 4520. <https://doi.org/10.1039/C5NR06097D>.
  118. Structure of the Interlayer Between Au Thin Film and Si-Substrate: Molecular Dynamics simulations / Plechystyy V., Shtablavyi I., Winczewski S., Rybacki K., Mudry S., Rybicki J. // *Mater. Res. Express* -2020. -7. -P. 026553.
  119. Effect of Heat Treatment on the Diffusion Intermixing and Structure of the Cu Thin Film on Si (111) Substrate: A Molecular Dynamics Simulation Study / Plechystyy V., Shtablavyi I. et. al // *Mol. Simul.* -2021. -47(17). -P. 1381.
  120. T.B. Massalski Binary alloy phase diagram / Massalski T.B.// ASM, Metals Park, OH, -1990.
  121. G. Celotti Lattice Parameter Study of Silicon Uniformly Doped with Boron and Phosphorus / Celotti G., Nobili D., Ostoja P. // *J. Mater. Sci.* -1974. -9. -P. 821. <https://doi.org/10.1007/BF00761802>.
  122. S.H. Kellington The Lattice Parameters of Some Alloys of Lithium / Kellington S.H., Loveridge D., Titman J.M.// *J. Phys. D Appl. Phys.* -1969. -2. -P. 1162. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/2/8/415>.
  123. Y. Waseda The Structure of Non Crystalline Materials / Waseda Y. // McGraw-Hill, New York -1980.
  124. The Structure of Al–Cu and Al–Si Eutectic Melts / Shtablavyi I., Mudry S., Mykhaylyuk V., Rybicki J. // *J. Non-Cryst. Solids* -2008. -354. -P. 4469. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.071>.
  125. A.A. Akhkubekov Analysis of the Process of Onset and Growth of a Liquid Phase in Contact of Dissimilar Crystals / Akhkubekov A.A. // *J. Eng. Phys. Thermophys.* -2000. -73(4). -P. 863. <https://doi.org/10.1007/s10891-000-0105-6>.
  126. M.H. Cohen Molecular Transport in Liquids and Glasses / Cohen M.H., Turnbull D. // *J. Chem. Phys.* -1959. -31(5). -P. 1164. <https://doi.org/10.1063/1.1730566>.
  127. R. Simha Free Volume, Hole Theory and Thermal Properties / Simha R., Carri G. // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Physics* -1994. -32. -P. 2645. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090321610>.
  128. G. Kaptay A New Theoretical Equation for Temperature Dependent Self-Diffusion Coefficients of Pure Liquid Metals / Kaptay G. // *Int. J. Mat. Res.* -2008. -99. -P. 14. <https://doi.org/10.3139/146.101600>.
  129. Viscosity and Diffusivity in Melts: from Unary to Multicomponent Systems / Chen W., Zhang L., Yong Du., Huang B. // *Phil. Mag.* -2014. -94(14). -P. 1552.

<https://doi.org/10.1080/14786435.2014.890755>.

130. E.T. Turkdogan Activation Enthalpy of Self-Diffusion in Pure Metals Interpreted as a Measure of their Interatomic Force Constant / Turkdogan E.T. // *Can. Metall. Q.* -2002. -41(4). -P. 441. <https://doi.org/10.1179/cmq.2002.41.4.441>.
131. E.T. Turkdogan Rationale on the Parameters of Diffusion in Solid and Liquid Metals / Turkdogan E.T. // *Molten Halides and Slags, Can. Metall. Q.* -2003, -42(1). -P. 71. <https://doi.org/10.1179/cmq.2003.42.1.71>.
132. G. Voronoi Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques Premier mémoire sur quelques propriétés des formes quadratiques positives parfaites/Voronoi G. // *J. für die Reine und Angewandte Mathematik* -1908. -13., -P. 97.
133. Surface tension and density measurement of liquid Si–Cu binary alloys /Adachi M., Schick M., Brillo J., Egry I., Watanabe M.// *Journal of Materials Science* -2010. -45. -P.2002-2008.
134. High-resolution transmission electron microscopy investigation of interfaces in metal-silicon systems /Chen L.J., Liang J.M., Liu C.S., Hsieh W.Y., Lin J.H., Lee T.L., Wang M.H., Chen W.J. // *Ultramicroscopy* -1994. -54. -P. 156-165.
135. L.J. Chen Interfacial reactions of ultrahigh-vacuum-deposited Cu thin films on Si, Ge and on epitaxial Si–Ge layers on Si and Ge / Chen L.J., Liu C.S., Lai J.B. // *Materials Science in Semiconductor Processing* -2004. -7(3). -P. 143-156.
136. I.V. Chepkasov Molecular dynamic simulation of melting copper-silicon nanoparticles / Chepkasov I.V., Baidyshev V.S., Tsuru V.A. // *Journal of Physics: Conference Series* -2018. -1015. -P. 032023. doi:10.1088/1742-6596/1015/3/032023.
137. J.E. Chigoya Thin film reaction and interface structure of Cu on (111)Si / Chigoya J.E., Satoh T., Ohmi T. // *Acta metal. mater.* -1993. -41(1). -P. 229-234.
138. R.R. Chromik Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu-Si system / Chromik R.R., Neils W.K., Cotts E.J. // *Journal of Applied Physics* -1999. -86(8). -P.4273-4281.
139. Growth of Cu films on hydrogen terminated Si(100) and Si(111) surfaces / Demczyk B.G., Naik F.L., Auner G., Kota C., Rao U.// *J. Appl. Phys* -1994. -75(4). -P.1956-1961.
140. C.S. Liu Interfacial reactions of ultrahigh-vacuum-deposited Cu thin films on atomically cleaned (111)Si. I. Phase formation and interface structure / Liu C.S., Chen L.J. // *Journal of Applied Physics* -1993. -Vol. 74(9). -P. 5501-5506.
141. S. Sommadossi Characterization of the reaction process in diffusion-soldered Cu/In–48 at.% Sn/Cu joints / Sommadossi S., Gust W., Mittemeijer E.J.// *Materials Chemistry and Physics* -2003. -Vol. 77(3). -P. 924-929.
142. J.K. Solberg The crystal structure of [eta]-Cu<sub>3</sub>Si precipitates in silicon / Solberg J.K. // *Acta Cryst.* -1978. -A34. -P. 684-698.
143. S.Q. Wang Barriers Against Copper Diffusion into Silicon and Drift Through Silicon Dioxide / Wang S.Q. // *MRS Bull.* -1994. -19. -P.30–40.
144. Application of amorphous Cu–Zr binary alloy as a diffusion barrier in Cu/Si contact

- systems / Takeyama M., Kagomi S., Noya A., Sakanishi K., Sasaki K. // *J. Appl. Phys.* - 1996. -80. -P. 569-573.
145. Crystallization and failure behaviors of Ta-Co nanostructured/amorphous diffusion barriers for copper metallization/ Fang J.S., Chang H.L., Chen G.S., Lee P.Y. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* -2003. -5. -P.510-513.
  146. J.S. Fang Crystallization and failure behavior of Ta-Ni nanostructured/amorphous diffusion barriers for copper metallization / Fang J.S., Hsu T.P., Chen G.S.// *J. Electron. Mater.* -2004. -33. -P. 1176-1181.
  147. C.T. Lin Preparation of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ta}_x$  films and the material interaction in the Si/ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ta}_x$ /Cu structure / Lin C.T., Lin K.L. // *Mater. Chem. Phys.* -2003. -82(2). -P. 306-315.
  148. C. Li Study on the amorphous Ta–Zr films as diffusion barrier in Cu metallization / Li C., Hsieh J.H., Tang Z.Z. // *Journal of Vacuum Science & Technology* -2008. -A26. -P. 980-984.
  149. The effect of deposition velocity and cluster size on thin film growth by Cu cluster deposition / Gong H., Lu W., Wang L., Li G., Zhang S. // *Computational Materials Science* -2012. -65. -P. 230–234.
  150. Atomistic Study of the Copper Cluster Deposition on Si(001) and Si(111) Surface / Gong H., Li G., Zhang S., Lu W., Wang L. // *Materials Science Forum* -2016. -850. -P.287-298.
  151. Growth and properties of Cu thin film deposited on Si(0 0 1) substrate: A molecular dynamics simulation study / Zhang J., Liu C., Shu Y., Fan J. // *Applied Surface Science* -2012. -261. -P.690–696.
  152. J. Zhang Comparison of Cu thin films deposited on Si substrates with different surfaces and temperatures / Zhang J., Liu C., Fan J. // *Applied Surface Science* -2013. -276. -P.417–423.
  153. Advanced multilayer metallization schemes with copper as interconnection metal /Murarka S.P., Gutmann R.J., Kaloyeros A.E., Lanford W.A. // *Thin Solid Films* -1993. -236(1-2). -P. 257–266.
  154. N. Mattern Crystal structure and phase transformation of  $\text{Cu}_3\text{Si}$ / Mattern N., Schüpp B., Bähz C.// *HASYLAB Annual Report Part 1* -2001.  
[http://hasyweb.desy.de/science/annual\\_reports/2001\\_report/part1/contrib/44/4839.pdf](http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2001_report/part1/contrib/44/4839.pdf).
  155. B.M. Budak Zadania i problemy fizyki matematycznej / Budak B.M., Samarski A.A., Tichonow A.N. // Warszawa, PWN -1965.
  156. B.M. Budak Sbornik zadach po matematichiskoi fizike / Budak B.M., Tichonov A.N., Samarskii A.A. // Moskwa -1955..
  157. R. Kubo Statistical-mechanical theory of irreversible processes. II. Response to thermal disturbance / Kubo R., Yokota M., Nakajima S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* -1957. -12. -P. 1203.
  158. S.W. Ip The Equivalency of Surface Tension, Surface Energy and Surface Free Energy / Ip S.W., Toguri J.M. // *J. Mater. Sci.* -1994. -29(3). -P. 688-692.



159. S.C. Hardy A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water / Hardy S.C. // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* -1977. -35. –P. 471-484..
160. J.G. Dash Dynamics of Faceted Grain Boundary Grooves / Dash J.G., Hodgkin V.A., Wettlaufer J.S. // *Journal of Statistical Physics* -1999. -95. – P. 1311–1322.
161. L.A. Wilen Giant facets at ice grain boundary grooves / Wilen L. A., Dash J. G. // *Science*. -1995. -270. – P. 1184–1186.
162. D. Turnbull Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals / Turnbull D. // *J. Appl. Phys.* -1950. -21. – P. 1022–1027.
163. B.A. Mueller The undercooling of aluminum / Mueller B.A., Perepezko J.H. // *Metall. Trans.* -1987. -18A. -P. 1143–1150.
164. Jie Zengyun Solid-liquid Interface Energy of Metals at Melting Point and Undercooled State / Jian Z., Kuribayashi K., Jie W. // *Materials Transactions* -2002. -43(4). – P. 721-726.
165. F. Spaepen The surface tension in a structural model for the solid-liquid interface / Spaepen F., Meyer R. B. // *Scripta Metall.* -1976. -10. – P. 257-263.
166. L. Grananfy Solid-liquid interfacial free energy / Grananfy L., Tegze M., Ludwig A. // *Mater. Sci. Eng.* -1991. -A133. – P. 577–580.
167. F. Spaepen The temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension: a simple model / Spaepen F. // *Mater. Sci. Eng.* -1994. -A178. –P. 15-18.
168. Q. Jiang Free energy of crystal–liquid interface / Jiang Q., Shi H.X., Zhao M. // *Acta Metall.* -1999. -47. – P. 2109–2113.
169. J.Q. Broughton Molecular Dynamics Investigation of the Crystal–Fluid Interface VI. Excess Surface Free Energies of Crystal–Liquid Systems / Broughton J.Q., Gilmer G.H. // *J. Chem. Phys.* -1986. -84. – № 10. – P. 5759.
170. R.L. Davidchack Direct calculation of the hard sphere crystal/melt interfacial free energy / Davidchack R.L., Laird B.B. // *Phys. Rev. Lett.* -2000. -vol. 85. – № 22. – P. 4751.
171. R.L. Davidchack Direct calculation of the crystal–melt interfacial free energies for continuous potentials: application to the Lennard-Jones system / Davidchack R.L., Laird B.B. // *J. Chem. Phys.* -2003. -118(16). – P. 7651.
172. J. Hoyt Method for Computing the Anisotropy of the SolidLiquid Interfacial Free Energy / Hoyt J., Asta M., Karma A. // *Phys. Rev. Lett.* -2001. -vol. 86. – № 24. – P. 5530.
173. J.R. Morris The anisotropic free energy of the Lennard-Jones crystal-melt interface / Morris J.R., Song X. // *J. Chem. Phys.* -2003. -vol. 119. – № 7. – P. 3920.
174. Atomic composition and structure evolution of the solid-liquid boundary in Al-Si system during interfacial diffusion and contact melting / Plechystyy V., Shtablavyi I., Tsizh B. et al. // *J. Phase Equilib. Diffus.* -2022. -43. – P. 256–265.
175. Molecular dynamics simulation of solid/liquid interfacial energy of uranium / Guichao. HU, Chao Luo, Lingkang Wu et al. // *Journal of Nuclear Materials* -2020. -538. – P.

152183.

176. R.L. Davidchack The anisotropic hard-sphere crystal-melt interfacial free energy from fluctuations / Davidchack R.L., Morris J.R., Laird B.B // J. Chem. Phys. -2006. -125. – P. 094710.
177. H. Jones The solid–liquid interfacial energy of metals: calculations versus measurements / Jones H. // Materials Letters. -2002. -53. – P. 364–366.
178. Метод капілярних флуктуацій та поверхнева енергія на межі рідина кристал / В. Плечистий, С. Мудрий, М. Дуфанець, І. Штаблавий. // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. -2022. -В. 34-35. -С. 46-50.

## ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ

### *Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації*

#### *Статті у закордонних виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science*

1. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Short-range order structure and free volume distribution in liquid bismuth: X-ray diffraction and computer simulations studies // Philosophical Magazine. -2020. -V. 100(17). -P. 2165-2182. (Q2 ) (*Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму моделювання, моделювання структури за різних температур, розробка алгоритмів обробки результатів моделювання, участь у формуванні основних положень та висновків*).

DOI: <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1756500>

2. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Surface diffusion and cluster formation of gold on the silicon (111) // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. -2020. -V. 101(2). -P. 49 - 59. (Q3) (*Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму моделювання, моделювання самоорганізації атомів золота, аналіз результатів моделювання та розробка алгоритмів для цього, участь у формуванні основних положень та висновків*).

DOI: 10.5604/01.3001.0014.4920

3. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, K. Rybacki, S. Winczewski, S. Mudry, J. Rybicki. Structure of the interlayer between Au thin film and Si-substrate: Molecular Dynamics simulations // Materials Research Express -2020. -V. 7(2). -P. 026553. (Q2) (*Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму моделювання, моделювання міжфазної границі золото-кремній за різних температур і співвідношення кількості компонент, обчислення та аналіз функцій розподілу на межі двох фаз, участь у формуванні основних положень та висновків*).

DOI: 10.1088/2053-1591/ab5e76

4. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, S. Winczewski, K. Rybacki, B. Tsizh, S. Mudry, J. Rybicki. Effect of heat treatment on the diffusion intermixing and structure of the Cu thin film on Si (111) substrate: a molecular dynamics simulation study// Molecular Simulation. -2021. -V. 47(17). -P. 1381-1390. (Q3) *(Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму моделювання, проведення симуляції міжфазної взаємодії міді та кремнію, розрахунок функцій розподілу атомів та вільного об'єму, участь у формуванні основних положень та висновків).*

DOI: <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1974433>

5. **V. Plechystyy**, I. Shtablavyi, B. Tsizh, S. Mudry, Rybicki J. Atomic Composition and Structure Evolution of the Solid-Liquid Boundary in Al-Si System During Interfacial Diffusion and Contact Melting // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. -2022. -V. 43. -P. 256-265. (Q2) *(Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму моделювання, проведення симуляції міжфазної взаємодії та контактного плавлення алюмінію та кремнію, аналіз результатів моделювання, участь у формуванні основних положень та висновків).*

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-022-00955-8>

#### **Статті у вітчизняних наукових фахових виданнях**

6. I. Shtablavyi, **V. Plechystyy**, B. Tsizh, S. Mudry, Structure and free volume distribution in Bi-Zn liquid alloys // Journal of Physical Studies. -2020. -V. 24(4). -P. 4601 – 4609. (Scopus, Q4) *(Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму моделювання, моделювання структури розплавів Bi-Zn та розрахунок вільного об'єму, участь у формуванні основних положень та висновків).*

DOI: 10.30970/JPS.24.4601

7. I. Shtablavyi, O. Kovalskyi, **V. Plechystyy**, Yu. Pashko, S. Mudry. Modification of the atomic structure of liquid  $Al_{0.973}Ni_{0.027}$  eutectic alloy by carbon nanotubes // Фізика і хімія твердого тіла. -2020. -V. 21(2). -P. 204-210. (Scopus, Q4) *(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, отримання експериментальних*

*результатів, обчислення функцій радіального розподілу атомів та їхній аналіз, участь у формуванні основних положень та висновків)*

DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.204-210>

8. **В. Плечистий**, С. Мудрий, М. Дуфанець, І. Штаблавий. Метод капілярних флуктуацій та поверхнева енергія на межі рідина кристал // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. -2022. -В. 34-35. -С. 46-50. *(Особистий внесок здобувача: розробка алгоритму моделювання, проведення моделювання міжфазної границі, розрахунок поверхневої енергії, участь у формуванні основних положень та висновків).*

DOI: <https://doi.org/10.15407/fmmit2022.34-35.046>

### ***Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації***

9. Плечистий В. Штаблавий І. Дослідження структури рідкого вісмуту методом молекулярної динаміки // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА–2017 Львів, 16-18 травня С. А-17 (очна участь, усна доповідь)

10. Shtablavyi I. Mudry S., Rybicki J., Plechysty V., Winczewski S. Molecular Dynamic Simulations of Solid-Liquid Interface in Bi-Ni System // Joint conferences on advanced materials and technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17; The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17 25–29 September 2017 Lviv & Yaremche, Ukraine P 144 (очна участь, усна доповідь)

11. Shtablavyi I. Plechysty V., Mudry S. et all. Temperature-induced changes of the structure and free volume of liquid bismuth // International Conference PLMMP-2018 Kyiv May 18-22 2018 P. 64. (очна участь, постерна доповідь)

12. V. Plechysty, I. Shtablavyi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Phase formation and structure of the Cu thin film interlayer on Si(111) substrate: a molecular dynamics simulation study // International research and practice

conference "Nanotechnology and nanomaterials" 27-30 August 2019 Lviv, Ukraine, P. 164(очна участь, постерна доповідь)

13. V. Plechystyy, I. Shtablavyi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Molecular dynamics simulations of interlayer structure between Au thin film and Si-substrate // The 16th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'19, 31 August–7 September 2019 Athens and Agri Teodori, Greece P. 64. (очна участь, постерна доповідь)

14. V. Plechystyy, I. Shtablavyi, S. Winczewski, K. Rybacki, S. Mudry, J. Rybicki Molecular dynamic simulations of silicides formation at the interlayer boundary of Cu-Si system // XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, September 22-26, 2019, P. 9. (очна участь, постерна доповідь)

15. І. Штаблавий, Б. Соколюк, В. Плечистий, С. Мудрий Структура рідкометалевих композитів на основі евтектики  $Al_{0,973}Ni_{0,027}$  з вуглецевими нанотрубками // Матеріали VI міжнародної наукової конференції “Фізика неупорядкованих систем”. – Львів, Україна. – 16 жовтня 2018р. – с. 2998-8. (очна участь, усна доповідь)

16. Shtablavyi I. Plechystyy V., Mudry S. Molecular dynamic simulations of the interlayer structure at the boundary of metal-silicon system // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – June 17-19, 2020 Lviv, Ukraine – P. 25 (дистанційна участь, усна доповідь)

17. Shtablavyi I. Plechystyy V., Tsizh B., Mudry S. Free volume distribution in Bi-Zn liquid alloys // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – June 17-19, 2020 Lviv, Ukraine – P. 81. (дистанційна участь, постерна доповідь)

18. Plechystyy V., Shtablavyi I., Winczewski S., Rybacki K., Mudry S., Rybicki J. Evolution of the atomic composition and structure of the interfacial boundary in the aluminum-silicon system // XVII international freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021 P. 111 (дистанційна участь, постерна доповідь)

## ДОДАТОК Б.

### 1. Код програми для читання текстового файлу з координатами атомів

```

double **box_vertices = new double *[3];
for (int dimension = 0; dimension < 3; dimension++) {
    box_vertices[dimension] = new double[3];
}

double **atoms = new double *[n_atoms];
for (int atom_id = 0; atom_id < n_atoms; atom_id++) {
    atoms[atom_id] = new double[4];
}
for (int atom_id = 0; atom_id < n_atoms; atom_id++)
    delete[] atoms[atom_id];
delete[] atoms;

for (int dimension = 0; dimension < 3; dimension++)
    delete[] box_vertices[dimension];
delete[] box_vertices;
while (getline(infile, line)) {
    if (begin_timestep) {
        if (begin_volume) {
            linestream.str(line);

            linestream >> box_vertices[dimension_counter][0];
            linestream >> box_vertices[dimension_counter][1];

            if (!linestream.eof()) {

```

```
    linestream >> box_vertices[dimension_counter][2];
} else {
    box_vertices[dimension_counter][2] = 0.0;
}

dimension_counter++;
if (dimension_counter > 2) {
    begin_volume = false;
    dimension_counter = 0;
}

linestream.str("");
linestream.clear();
}

if (begin_atoms) {
    int atom_type = 0;

    timestep_area = calculateArea(box_vertices);
    height = calculateHeight(box_vertices);

    linestream.str(line);
    linestream >> trashcan;
    linestream >> atom_type;

    for (int dimension = 0; dimension < 3; dimension++)
        linestream >> atoms[atom_counter][dimension];

    atoms[atom_counter][3] = atom_type - 1;
    atom_counter++;
}
```



```
if (atom_counter == n_atoms - 1)
{
    begin_timestep = false;
    begin_atoms = false;
    begin_volume = false;

    begin_analysis = true;
    atom_counter = 0;
    timestep_counter++;
}
}
}
```

## 2. Код програми для розрахунку двовимірних парних кореляційних функцій

```

for (int type = 0; type < n_pair_types; type++) {
    number_of_pairs[type] = 0;
}
int sizeoftable = atoms.size();
for (int atom_i = 0; atom_i < sizeoftable; atom_i++) {
    for (int atom_j = atom_i + 1; atom_j < sizeoftable; atom_j++) {
        for (int type_i = 0; type_i < n_atom_types; type_i++) {
            for (int type_j = 0; type_j < n_atom_types; type_j++) {
                int pair_type = whichTableRow(type_i, type_j, pair_map);
                number_of_pairs[pair_type]++;
            }
        }
    }
}

bool good_pair = false;
int interval = 0;
for (int pair_type = 0; pair_type < n_pair_types; pair_type++) {
    for (int bin = 0; bin < n_bins; bin++) {
        timestep_bin_count[pair_type][bin] = 0;
    }
}

if (z_max > 1.0) {
    for (int atom_id = 0; atom_id < sizeoftable; atom_id++) {
        checkAtomWrapping(atoms[atom_id], box_vectors, origin);
    }
}

```

```

}

double r_ij = 0.0;
double *r_i = new double[3];
double *r_j = new double[3];

for (int atom_i = 0; atom_i < sizeoftable; atom_i++) {
    for (int atom_j = atom_i + 1; atom_j < sizeoftable; atom_j++) {
        for (int type_i = 0; type_i < n_atom_types; type_i++) {
            for (int type_j = 0; type_j < n_atom_types; type_j++) {
                r_ij = 0.0;

                for (int dimension = 0; dimension < 3; dimension++) {
                    r_i[dimension] = atoms[atom_i][dimension];
                    r_j[dimension] = atoms[atom_j][dimension];
                }
                if (((int)atoms[atom_i][3] == type_i && (int)atoms[atom_j][3]
== type_j)) {
                    int pair_type = whichTableRow(type_i, type_j, pair_map);
                    good_pair = checkPeriodicCoundaryConditions(r_i, r_j,
box_vectors, r_max, r_ij, pbx, pby, pbz);

                    if (good_pair) {
                        double ratio = r_ij / dr;
                        interval = checkInterval(ratio, dr);
                        timestep_bin_count[pair_type][interval]++;
                    }
                }
            }
        }
    }
}

```

```

    }
}

delete[] r_i;
delete[] r_j;

for (int pair_type = 0; pair_type < n_pair_types; pair_type++) {
    for (int bin = 0; bin < n_bins; bin++) {
        bin_count[pair_type][bin] += timestep_bin_count[pair_type][bin];
        gr[pair_type][bin] += (timestep_bin_count[pair_type][bin] *
timestep_volume) / (number_of_pairs[pair_type] * 4 * M_PI * (bin * dr) * (bin *
dr) * dr);
    }
}

begin_analysis = false;
begin_timestep = false;
begin_atoms = false;
begin_volume = false;
atoms.clear();
}

```

### 3. Код програми для розрахунку профілю густини та концентрації атомів.

```

if (begin_analysis) {
    double type_au = 1;
    double type_si = 0;

    for (double delta = 0.0; delta < height + 5.0; delta += dz) {
        for (int n = 0; n < n_atoms; n++) {
            int ratio = delta / dz;
            interval = checkInterval(ratio, dz);

            if ((atoms[n][2] > delta - dz / 2) && (atoms[n][2] <= delta + dz / 2)) {
                density_profile[interval][0]++;
                double density_value = density_profile[interval][0] / timestep_area
* dz;
                density_profile[interval][1] = density_value;

                if (atoms[n][3] == type_si) {
                    density_profile[interval][2]++;
                }
            }
            if ((atoms[n][2] > delta - dz / 2) && (atoms[n][2] <= delta + dz / 2)
&& atoms[n][3] == type_au) {
                density_profile[interval][3]++;
            }
        }
    }
    begin_analysis = false;
    begin_timestep = false;
}

```

```
begin_atoms = false;
begin_volume = false;
}
if (!begin_analysis)
{
    if (line.find("TIMESTEP") < line.length() && !begin_timestep) {
        for (int dimension = 0; dimension < 3; dimension++) {
            for (int bound = 0; bound < 3; bound++) {
                box_vertices[dimension][bound] = 0.0;
            }
        }
        timestep_area = 1.0;
        dimension_counter = 0;
        atom_counter = 0;
        begin_timestep = true;
    }
    if (line.find("BOUNDS") < line.length() && !begin_volume) {
        begin_volume = true;
    }
    if (line.find("id type x y z") < line.length() && !begin_atoms) {
        begin_atoms = true;
    }
}
}

infile.close();
```

#### 4. Код програми для розрахунку часу стрибка атомів при моделюванні поверхневої дифузії.

```

r_to = time_distance[0][0] * time_distance[0][0] +
       time_distance[0][1] * time_distance[0][1] +
       time_distance[0][2] * time_distance[0][2];

r_to = sqrt(r_to);

for (int i = 0; i < step; i++) {
    r_t = time_distance[i][0] * time_distance[i][0] +
          time_distance[i][1] * time_distance[i][1] +
          time_distance[i][2] * time_distance[i][2];

    r_t = sqrt(r_t);
    msd = (r_t - r_to) * (r_t - r_to);

    time_distance[i][3] = r_t;
    time_distance[i][4] = msd;
}
for (int i = 0; i < step - 1; i++) {
    if (i > 1) {
        radius_before = time_distance[i - 1][0] * time_distance[i - 1][0] +
                        time_distance[i - 1][1] * time_distance[i - 1][1] +
                        time_distance[i - 1][2] * time_distance[i - 1][2];

        radius = time_distance[i][0] * time_distance[i][0] +
                 time_distance[i][1] * time_distance[i][1] +
                 time_distance[i][2] * time_distance[i][2];

        radius_after = time_distance[i + 1][0] * time_distance[i + 1][0] +

```

```
time_distance[i + 1][1] * time_distance[i + 1][1] +  
time_distance[i + 1][2] * time_distance[i + 1][2];
```

```
radius_before = sqrt(radius_before);
```

```
radius = sqrt(radius);
```

```
radius_after = sqrt(radius_after);
```

```
if (radius <= radius_before) {
```

```
    if (radius_after > radius) {
```

```
        changes_x.push_back(time_distance[i][0]);
```

```
        changes_y.push_back(time_distance[i][1]);
```

```
        changes_z.push_back(time_distance[i][2]);
```

```
        jump_time.push_back(i);
```

```
        count++;
```

```
    }
```

```
}
```

```
}
```

```
}
```

```
for (int i = 0; i < count; i++) {
```

```
    if (displacement[i][0] > 2.16){
```

```
        ave_jump_distance += displacement[i][0];
```

```
        jump_ave++;
```

```
    }
```

```
}
```