

О.І. Дерев'янку, О.М. Ватченко

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОПОКРИТТІВ

Анотація. Розглянута комп'ютерна модель PVD – технології та її дослідження з метою прогнозування впливу технологічних параметрів на характеристики наноструктурних функціональних покриттів.

Ключові слова: Physical Vapor Deposition (PVD), модель, метод молекулярної динаміки, алгоритм Верле, потенціал Морзе, кластери.

Вступ. Розвиток технології формування функціональних покриттів спрямовано на підвищення їх прецизійності, тобто мінімізацію допуску на параметри. Порівняння різних технологій, які здатні забезпечити виконання цих вимог, показує, що зросла роль фізичних - Physical Vapor Deposition (PVD) методів осадження плівок з потоків атомів парової або газової фази речовини [1]. Для PVD процес формування плівок досить просто регулюється за рахунок енергії часток, що осаджують, а не загальної температури, та виконується в три етапи [2]:

1. Дисоціація молекул прекурсора (початкової речовини).

2. Формування елементів структури функціонального покриття в середовищі парової фази..

3. Осадження сформованих елементів та організація їх адгезії з поверхністю покриття.

Постановка задачі. В роботі розглянуто питання розробки комп'ютерної моделі другого етапу PVD та дослідження розробленої моделі з метою прогнозування впливу технологічних параметрів на характеристики наноструктурних функціональних покриттів. В якості загальної теоретичної основи для побудови комп'ютерної моделі в роботі використаний метод молекулярної динаміки (МД).

Загальна частина. Метод молекулярної динаміки складається в поданні тіла сукупністю взаємодіючих часток, що рухаються відповідно законам класичної механіки [3]. Крім того, існують квантово-механічні узагальнення молекулярної динаміки, однак вони виходять

за рамки даної роботи. У класичній молекулярній динаміці в якості часток виступають атоми та молекули. У зв'язку з відкриттям принципово нових механічних і фізичних властивостей матеріалів, що мають структурні елементи нанометрового масштабу, підвищився інтерес до моделювання матеріалів на мікроскопічному масштабному рівні [4].

Перевага методу МД у порівнянні з методами, заснованими на концепції суцільного середовища, полягає у тому, що він вимагає значно менше апріорних припущень про властивості матеріалу. Дійсно, використання тільки найпростішого потенціалу взаємодії (наприклад, Ленарда-Джонса) дозволяє моделювати такі складні ефекти, як пластичність, утворення тріщин, руйнування, температурну зміну властивостей матеріалу, фазові переходи..

Розглянемо сукупність із N взаємодіючих матеріальних часток (атомів), що знаходяться також під дією зовнішнього силового поля. Рівняння руху часток мають вигляд [3]

$$m\ddot{\underline{r}}_k = \sum_{n=1}^N \Phi(r_{kn}) \underline{\Gamma}_{kn} + \sum_{n=1}^N \Psi(r_{kn}, v_{kn}) \underline{\Gamma}_{kn} + \underline{\varphi}(\underline{r}_k) + \underline{\psi}(\underline{r}_k, \underline{v}_k) \quad (1)$$

де \underline{r}_k та \underline{v}_k - вектори положення й швидкості k -ої частки,

$$\underline{\Gamma}_{kn} \stackrel{\text{def}}{=} \underline{r}_k - \underline{r}_n, \quad \underline{v}_{kn} \stackrel{\text{def}}{=} \underline{v}_k - \underline{v}_n, \quad r_{kn} \stackrel{\text{def}}{=} |\underline{\Gamma}_{kn}|, \quad v_{kn} \stackrel{\text{def}}{=} |\underline{v}_{kn}| \quad (2)$$

де m - маса частки, $\Phi(r)$ і $\Psi(r, v)$ описують консервативну та неконсервативну складову взаємодії між частками, $\varphi(r)$ і $\psi(r, v)$ описують зовнішнє консервативне й неконсервативне силове поле. Консервативна складова взаємодії $\Phi(r)$ визначається в такий спосіб:

$$\Phi(r) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{r} f(r), \quad f(r) \stackrel{\text{def}}{=} -\Pi'(r) \quad (3)$$

де $f(r)$ - модуль сили взаємодії між частками, $\Pi(r)$ - потенціал взаємодії. Величина $\Phi(r)$ є найважливішим силовим фактором, у багатьох задачах моделювання, якщо всі інші силові фактори в рівняннях відкидаються, то розглядається консервативна система взаємодіючих часток. Неконсервативна складова взаємодії $\Psi(r, v)$ описує внутрішню дисипацію в матеріалі. Зовнішні силові поля $\varphi(r)$ і $\psi(r, v)$ звичайно використовуються для двох цілей: для завдання зовнішніх силових впливів (гравітаційного, електромагнітного) та для завдання силових

граничних умов. У першому випадку зазначені сили розподілені в повному обсязі простору, де проводиться розрахунок, у другому випадку вони локалізовані поблизу деяких поверхонь, що є границями області моделювання. Крім того, неконсервативний вплив $\psi(r, v)$ може бути використано для експорту енергії із системи за допомогою зовнішньої дисипації

$$\underline{\psi}(r, v) = -Bv, \quad B > 0. \quad (4)$$

Ефективним методом чисельного розв'язання рівнянь (1) є алгоритм Верле [4], відповідно до якого обчислення положення частки здійснюється по її попередніх двох положеннях:

$$\underline{r}(t + \tau) = 2\underline{r}(t) - \underline{r}(t - \tau) + \underline{w}(t)\tau^2 \quad (5)$$

де τ - крок інтегрування, $w(t)$ - прискорення частки, одержуване підстановкою розрахованих значень $r(t)$ у праву частину рівнянь (1). Дана схема не вимагає обчислення швидкостей і зручна, якщо в рівняннях (1) відсутні неконсервативні сили. Для прискорення розрахунку потенціал взаємодії звичайно обрізається на деякій заданій відстані r_{cut} . Однак, при великій кількості часток, навіть обчислення відстані між ними вимагає занадто великого часу, тому що кількість необхідних операцій пропорційно квадрату числа часток.

Розглянемо ряд парних унімодалних потенціалів які найбільш часто зустрічаються в літературі. Для довільного парного потенціалу $\Pi(r)$ відповідна сила взаємодії $f(r)$ визначається як

$$f(r) \stackrel{\text{def}}{=} -\Pi'(r) \quad (6)$$

Позначимо σ , a й b відстані, на яких звертається в нуль, відповідно, потенціал і його перша й друга похідні:

$$\Pi(\sigma) \equiv 0, \quad \Pi'(a) \equiv -f(a) \equiv 0, \quad \Pi''(b) \equiv -f'(b) \equiv 0. \quad (7)$$

Розглянемо потенціали, для яких рівняння (7) мають єдине рішення, причому $\sigma < a < b$. Це виконується для всіх простіших потенціалів взаємодії, таких як потенціал Леннарда-Джонса, Мі, Морзе та інших. Зразковий вид подібного потенціалу й відповідної йому сили зображений на рис. 1. Властивість потенціалу полягає в тому, що при наближенні ($r < a$) частки відштовхуються, при видаленні ($r > a$) - притягаються. Відстань a є рівноважною відстанню між частками, відстань b є критичною, при якій настає розрив міжатомного зв'язу.

зку. Відзначимо, що сказане строго вірно тільки для двохатомної молекули та для кристалів, у яких враховуються взаємодії тільки найближчих сусідів.

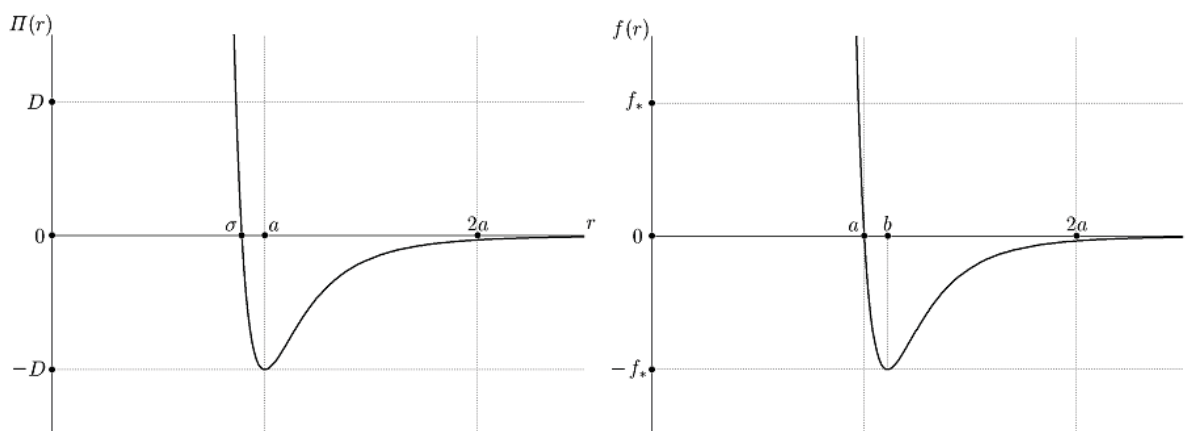


Рисунок 1- Потенціал та сила взаємодії

Потенціал та сила взаємодії Морзе мають вигляд

$$\Pi(r) = D \left[e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} \right], \quad f(r) = 2\alpha D \left[e^{-2\alpha(r-a)} - e^{-\alpha(r-a)} \right] \quad (8)$$

де D - енергія зв'язку, a - довжина зв'язку (відстань, на якому звертається в нуль сила взаємодії).

Для візуалізації комп'ютерного моделювання процесу формування кластерних структур внаслідок міжатомної взаємодії при отриманні функціональних плівок за технологією PVD розроблено графічний інтерфейс, який дозволяє у процесі експерименту і на етапі підготовки обертати (рис.2) та наближати сцену моделювання на якій відбувається експеримент. Обертання здійснюється за допомогою лівої клавіші мишки. Наближення сцени здійснюється за допомогою правої клавіші комп'ютерної миші та її рухів.

При відображенні сцени у програмі використана лінійна перспектива. В наслідок чого частки при зображенні сцени (рис. 2) мають розмір залежно від їх відстані до переднього плану (насправді, всі частки мають однаковий розмір).

Експеримент з чисельного моделювання можна провести задавши параметри модельної системи на контрольній панелі (рис.2). При цьому зміни параметра "Енергія", значення якого задається у відсотках відносно енергії дисоціації D потенціалу Морзе (11), викликають виникнення трьох режимів поведінки часток:

- від 0 до 50, частки здійснюють коливання відносно нерухомої точки, дифузія часток відсутня;

- від 50 до 70, частки формують стійкі формоутворення - кластери;

- від 70 до 100, частки рухаються вільно в рамках обмежуючої сфери, при зіткненні відбувається пружний удар, відбувається дифузія часток.

У комп'ютерній програмі "Енергія" - єдиний параметр, що в процесі проведення експерименту можна змінювати.

При зміні на контрольній панелі (рис.2) параметра "Кількість" відбувається поновлення чисельного експерименту за нових умов та переформатування сцени (з'являється встановлена кількість часток, у діапазоні від 1 до 1000).

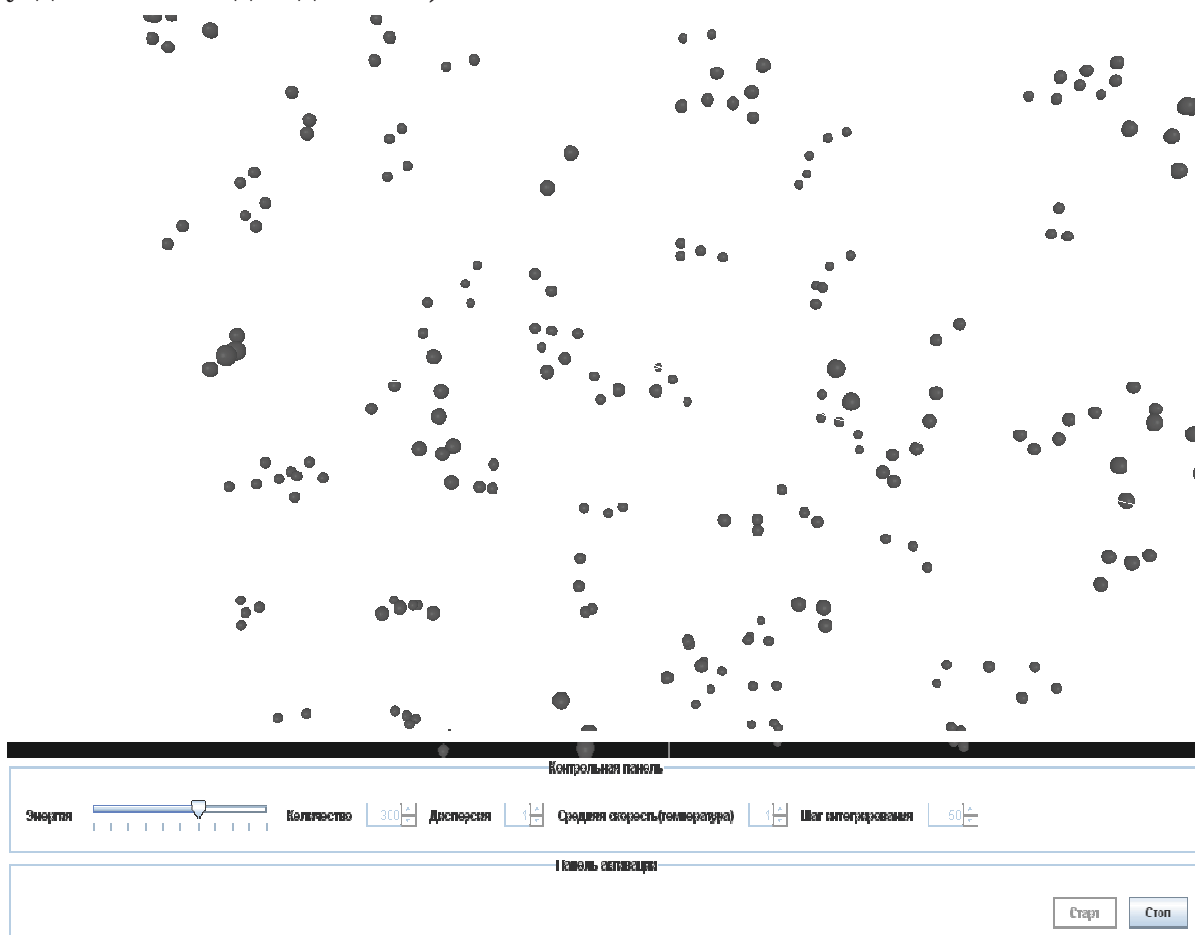


Рисунок 2 - Кластери що утворились в процесі моделювання (збільшення) Кількість часток =300, дисперсія =1, середня швидкість =1, крок інтегрування =50, енергія = 65

"Середня швидкість (температура)" є параметр, що встановлює середню швидкість часток. "Дисперсія" це параметр, що задає діапазон припустимих значень швидкості часток, за нормальним законом розподілу.

Параметр "Крок інтегрування" задає значення кількості внутрішніх кроків інтегрування, що впливає на часовий інтервал виконання розрахунків. Під час виконання чисельного експерименту всі елементи керування на контрольній панелі, крім "Енергія", блокуються.

Вільний рух часток (без формування структур) відбувається за умов високого значення внутрішньої енергії $E > D$. В експерименті з параметрами за цих умов частки вільно рухаються в просторі здійснюючи дифузію, та для них можливі тільки дві події:

- а) зіткнення одна з одною,
- б) зіткнення із зовнішньою сферою, що обмежує область експерименту.

За результатами проведеного чисельного експерименту виявлено, що рух часток хаотичний, тому що через деякий час частка втрачає вплив початкових умов на наступну поведінку. Крім того фазова траєкторія руху окремої частки має властивості дивного атрактора [4]. Формування кластерів відбувається за умов значення внутрішньої енергії $E < D$. За такими параметрами моделювання частки збираються в сталі кластери. Властивості потенціалу Морзе не дають часткам можливості вирватися назовні та зруйнувати кластер, доти внутрішня енергія часток системи не стане завбільшки енергії дисоціації D . При цьому у складі кластерів частки продовжують виконувати коливання

Висновки. Комп'ютерне моделювання процесу формування структурних елементів функціональних покриттів за технологією PVD виявило три варіанти можливого стану часток (атомів) в залежності від їх внутрішньої енергії:

- коливання в складі існуючої структури;
- вільний рух без утворення структури;
- формування сталих структурних утворень.

Крім того, процес дифузії структурних утворень (кластерів) має межу існування, що обумовлена з внутрішньою енергією. Розроблена комп'ютерна модель дає можливість провести чисельні експери-

менти в широкому діапазоні значень параметрів та прогнозувати результати фізичних експериментів, щодо структурних властивостей функціональних покриттів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mattox D.M. Physical vapor deposition. – New Mexico, 1998. -P. 907.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Наука, 2006. - С. 592
3. Валуев А.А., Норманн Г.Е., Полипчук В.Ю. Методы молекулярной динамики: теория и приложения.//Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества. М.: Наука. 5-39с.
4. Frenkel D., Smit B. Understanding molecular simulation. – Academic press. 2002, -P.628.

Отримано 01.02.2011г.