

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное

образовательное учреждение высшего образования

«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ

ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Направление: 03.03.02 – «Физика»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

МОЛЕКУЛЯРНО- ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО
РАСПЫЛЕНИЯ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

Студент 4 курса

Группы 06-611

«19» июня 2020 г.

(А.А Хабириянова)

Научный руководитель

к.т.н., доцент

«19» июня 2020 г.

(И.И. Файрушин)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., доцент

«19» июня 2020 г.

(А.В. Мокшин)

Казань-2020

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**

ОТЗЫВ

научного руководителя выпускной квалификационной работы

Тема работы: Молекулярно- динамическое моделирование ионного распыления медного электрода в газовом разряде

Автор (студент/ка) Хабириянова А. А.

Группа 06-611

Институт физики

Кафедра вычислительной физики и моделирования физических процессов

Специальность 03.03.02 – «Физика»

Руководитель к.т.н., доцент Файрушин И.И

**Оценка соответствия требованиям ГОС подготовленности автора
выпускной квалификационной работы**

Требования к профессиональной подготовке	Соответствует (5-4)	Соответствует в основном (4-3)	Не соответствует (2-0)
Уметь корректно формулировать и ставить задачи (проблемы) своей деятельности при выполнении работы, анализировать, диагностировать причины появления проблем, их актуальность	5		
Устанавливать приоритеты и методы решения поставленных задач (проблем)	5		
Уметь использовать информацию - правильно оценить и обобщить степень изученности объекта исследования	5		
Владеть компьютерными методами сбора, хранения и обработки (редактирования) информации, применяемой в сфере профессиональной деятельности	5		
Владеть современными методами анализа и интерпретации полученной информации, оценивать их возможности при решении поставленных задач (проблем)	5		
Уметь рационально планировать время выполнения работы, определять грамотную последовательность и объем операций и решений при выполнении поставленной задачи	5		
Знать методы системного анализа	5		
Уметь делать самостоятельные обоснованные и достоверные выводы из проделанной работы	5		
Уметь пользоваться научной литературой профессиональной направленности	5		

Отмеченные достоинства В работе проведено молекулярно-динамическое моделирование распыления медного электрода ионами аргона с последующим напылением нанопленки меди. Результаты численного моделирования сопоставлены с данными натуральных экспериментов и находятся в хорошем согласии с ними. На основе разработанной в работе модели возможно проводить исследования процессов формирования наноструктур меди, обладающих каталитическими свойствами.

Отмеченные недостатки недостатков нет.

Заключение Работа выполнена на высоком уровне и заслуживает оценки «отлично».

Общая оценка работы Отлично

Научный руководитель: Файрушин И.И., к.т.н., доцент каф. вычислительной физики и моделирования физических процессов КФУ

« 19 » июня 20 20 г.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

РЕЦЕНЗИЯ

Отзыв рецензента о выпускной квалификационной работе

Автор (студент/ка) Хабирьянова А.А.

Группа 06.611

Институт физики

Кафедра вычислительной физики и моделирования физических процессов

Специальность 03.03.02 – «Физика»

Руководитель к.т.н., доцент Файрушин И.И.

ОЦЕНКА ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Показатели	Оценки				
	5	4	3	2	*
Актуальность тематики работы	5				
Степень полноты обзора состояния вопроса и корректность постановки задачи	5				
Уровень и корректность использования в работе методов исследований, математического моделирования, расчетов	5				
Степень комплексности работы, применение в ней знаний обще-профессиональных и специальных дисциплин	5				
Ясность, четкость, последовательность и обоснованность изложения	5				
Применение современного математического и программного обеспечения, компьютерных технологий в работе (для работ прикладного характера)	5				
Качество оформления (общий уровень грамотности, стиль изложения, качество иллюстраций, соответствие требованиям стандартов)		4			
Объем и качество выполнения графического материала, его соответствие тексту	5				
Обоснованность и доказательность выводов работы	5				
Оригинальность и новизна полученных результатов, научно-исследовательских или производственно-технологических решений	5				

*не оценивается (трудно оценить)

Отмеченные достоинства В работе проведено молекулярное моделирование распыления медного электрода в электрическом разряде в среде аргона. Полученные результаты могут быть востребованными как специалистами в области физика газоразрядной плазмы и электрофизики, так и специалистами в области нанотехнологий. Необходимо отметить, что численные результаты сопоставлены с реальными экспериментальными данными и находятся в хорошем согласии с ними.

Отмеченные недостатки в качестве недостатка можно отметить отсутствие нумерации формул.

Заключение Работа выполнена на достойном уровне, а студент заслуживает присуждения ему степени бакалавра

Общая оценка работы Отлично

Рецензент Сайфутдинов А.И. к.ф.-м.н., доцент каф. общей физики КНИТУ-КАИ им. А.Н.Туполева



СПРАВКА о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Проверка выполнена в системе Антиплагиат.Структура

Автор работы	Хабирьянова А.А.
Подразделение	Кафедра вычислительной физики и моделирования физических процессов
Тип работы	Выпускная квалификационная работа
Название работы	МОЛЕКУЛЯРНО- ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ
Название файла	ВКР_Хабирьянова А.А..docx
Процент заимствования	11.43 %
Процент самоцитирования	0.00 %
Процент цитирования	11.82 %
Процент оригинальности	76.75 %
Дата проверки	16:00:09 10 июня 2020г.
Модули поиска	Модуль поиска ИПС "Адилет"; Модуль выделения библиографических записей; Сводная коллекция ЭБС; Модуль поиска "Интернет Плюс"; Коллекция РГБ; Цитирование; Модуль поиска переводных заимствований; Модуль поиска переводных заимствований по eLibrary (EnRu); Модуль поиска переводных заимствований по интернет (EnRu); Коллекция eLIBRARY.RU; Коллекция ГАРАНТ; Модуль поиска "КПФУ"; Коллекция Медицина; Диссертации и авторефераты НББ; Модуль поиска перефразирований eLIBRARY.RU; Модуль поиска перефразирований Интернет; Коллекция Патенты; Модуль поиска общеупотребительных выражений; Кольцо вузов
Работу проверил	Демин Сергей Анатольевич ФИО проверяющего
Дата подписи	10 июня 2020 г.

Подпись проверяющего

Чтобы убедиться
в подлинности справки,
используйте QR-код, который
содержит ссылку на отчет.



Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Цель и задачи выпускной квалификационной работы	4
Глава 1. Обзор	5
§1.1 Моделирование процессов на границе плазма-твердое тело.....	5
§1.2 Молекулярная динамика.....	11
§1.3 Термостатирование.....	14
§1.4 Потенциалы взаимодействия.....	16
Глава 2. Моделирование	20
§2.1 Ячейка моделирования.....	20
§2.2 Описание эксперимента.....	22
§2.3 Масштабирование параметров на реальные размеры.....	23
Глава 3. Результаты	26
§3.1. Расчёт коэффициента распыления.....	26
§3.2. Расчёт скоростей распыления и напыления атомов меди.....	28
Заключение	30
Благодарности	31
Список литературы	32

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярное моделирование является эффективным инструментом вычислительной физики в исследовании структуры и свойств молекул. Потенциал промышленного развития, основанный на технологиях атомной точности, в ближайшие годы будет связан в значительной степени с компьютерно-ориентированными методами моделирования сложных систем.

Применение методов молекулярного моделирования для изучения механизма физико-химических процессов, протекающих при плазменном распылении тонких плёнок, значительно ускоряет получение результатов, по сравнению с экспериментальными исследованиями, часто не уступая им в точности. Это даёт возможность сократить время, необходимое для оптимального планирования экспериментов, проверки и подтверждения результатов расчётов, а затем и для принятия решений о направлении совершенствования технологий в промышленности.

В данной работе разработана модель процесса плазменного напыления наноструктур меди на кремниевую подложку, что является актуальной задачей для химической промышленности в создании катализаторов.

В недавней работе [1] был предложен катализатор, который получают осаждением наночастиц меди на кремниевую подложку методом плазменного напыления. Медь в катализаторе, полученном таким способом, не окисляется даже при высоких температурах за счет изменения электронного строения меди при воздействии высокоэнергетической плазмы.

Практическая значимость работы заключается в разработке модели, которая позволит сократить временные и денежные затраты на реальные эксперименты.

Цель и задачи выпускной квалификационной работы

Целью данной работы является разработка молекулярно-динамической модели процесса плазменного синтеза наноструктур меди.

Поставленные задачи:

1. Разработать программный код и сформировать соответствующий скрипт-файл для молекулярно-динамического расчета процесса распыления и осаждения атомов меди в присутствии атомов аргона.
2. Провести численные эксперименты по разработанной согласно п. 1 программного кода.
3. Обработать данные молекулярно-динамических расчетов. Получить информацию об условиях образования наноструктур меди.

Глава 1. Обзор

1.1. Моделирование процессов на границе плазма-твердое тело

Прогресс в физике низкотемпературной плазмы, как в экспериментах, так и в приложениях [2, 3], создает насущную потребность в точном моделировании границы раздела плазма-твердое тело. Несмотря на то, что в последнее время были достигнуты успехи как в моделировании плазмы, так и в моделировании науки о поверхности, комбинация этих двух факторов все еще находится на ранней стадии. Современные модели в физике низкотемпературной плазмы часто пропускают процессы взаимодействия плазмы и поверхности или рассматривают их феноменологически.

В качестве примера можно рассмотреть воздействие нейтралов. В продвинутых кинетических симуляциях, основанных на уравнении Больцмана, например, [4, 5] или моделирование частиц в ячейке (PIC-MCC), например, [6, 7]. Нейтралы рассматриваются как однородный фон, и их взаимодействие с поверхностями не включается в описание. Тем не менее, влияние высокоэнергетических нейтралов может иметь решающее значение для вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ), как это было продемонстрировано в PIC-моделировании Derszi et al, где были прослежены нейтралы выше пороговой энергии 23eV [8].

Второй пример — это влияние свойств поверхности, таких как шероховатость поверхности или окисление, или покрытие адсорбентом, на поведение плазмы. Использование реалистичных свойств поверхности, возникающих при контакте с плазмой, резко меняет взаимодействие плазмы с поверхностью по сравнению со случаем идеальной (то есть чистой) поверхностью. Это было подробно изучено для случая ВЭЭ Фелпсом и Петровичем [9], а также это было учтено при PIC моделировании с помощью модифицированных сечений в работе [8]. В этой работе было обнаружено, что реалистичная («грязная» [9]) поверхность вызывает значительное увеличение плотности ионов даже вдали от электрода. Данные работы [9] предполагают, что сохраняются существенные неопределенности в значениях коэффициента ВЭЭ. В реальном эксперименте по плазменной обработке «чистая» поверхность может соответствовать начальному состоянию электрода, который, в конечном итоге, превращается в «грязный» металл, покрытый адсорбентами или оксидным слоем. Точно так же, Ли и др. изучали влияние шероховатости поверхности на излучение поля, включая феноменологический коэффициент геометрического усиления [10].

Третий пример связан с попаданием электронов плазмы на твердую поверхность. Стандартное предположение при моделировании состоит в том, что эти электроны теряются без отражения, например [11], и только недавно Бронольд и Фехске выполнили микроскопический расчет коэффициента

слипания электронов [12]. Они также изучали перенос заряда, когда ион стронция из плазмы приближается к поверхности золота [13].

Последние, основанные на квантовой механике, подходы обладают существенными перспективами, но они все еще находятся на очень ранней стадии своего развития. Хотя они основываются на точном описании процессов в системе плазма-поверхность, они всё еще не могут осуществлять надежные прогнозы. Причина в том, что на границе раздела плазма-твердое тело происходит огромное разнообразие сложных физических и химических процессов, которые включают вторичную эмиссию электронов, распыление, нейтрализацию и проникновение (остановка) ионов, адсорбцию и десорбцию нейтральных частиц, а также химические реакции, для иллюстрации см. рис.1.

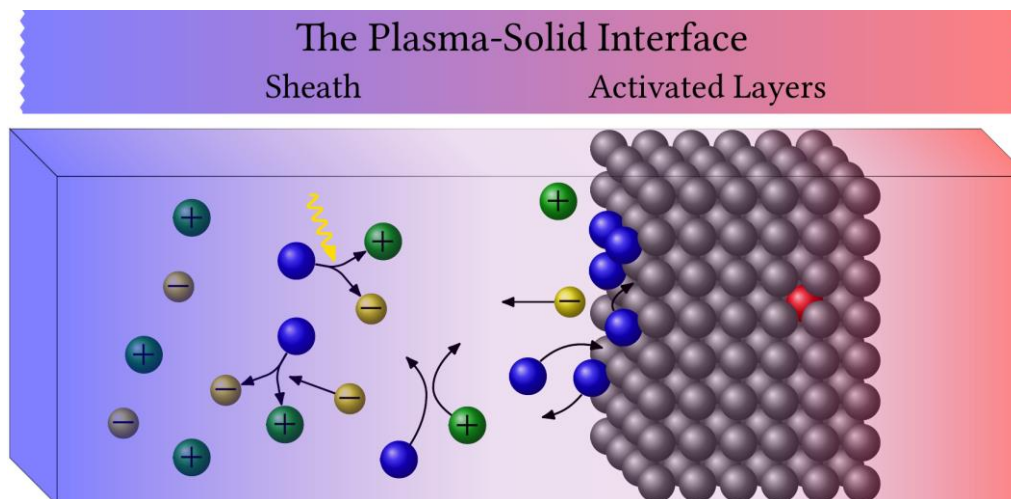


Рисунок 1. Схема границы раздела плазма-твердое тело, которая включает плазменную оболочку (*plasma sheath*) и обращенные к плазме слои твердого тела [14]. Среди соответствующих процессов - диффузия, адсорбция («прилипание») и десорбция нейтральных веществ, проникновение (остановка) ионов и перенос электрона между твердым телом и плазмой. Как правило, при моделировании плазмы влияние поверхности описывается эмпирическими параметрами, такими как коэффициент ВЭЭ, коэффициенты прилипания, скорости распыления и т.д. Взаимное влияние плазмы на

твердое тело и обратно представляет собой серьезную проблему для прогнозирующего теоретического описания и требует комбинации различных теоретических подходов, см. рис. 2.

Первый шаг к решению этих проблем - взглянуть на теоретические подходы, которые были разработаны в физике твердого тела для описания поверхности, которая подвергается воздействию плазмы. Эти методы основаны на теории функционала плотности (DFT) и различных дополнительных методах многих тел, которые позволяют описывать коррелированные материалы. Однако эти методы обычно фокусируются на основных свойствах твердого тела. Когда как, в присутствии плазмы возникают потоки частиц и энергии в твердое тело и из него, что приводит к неравновесным эффектам и сильному возбуждению.

Следовательно, в качестве второго шага необходимо рассмотреть неравновесные методы, которые описывают твердую поверхность и границу раздела плазма-твердое вещество в этих условиях. К ним относятся нестационарные *ab initio* (квантовые) методы теории функционала плотности, неравновесные функции Грина и квантовая кинетическая теория. Однако эти подходы чрезвычайно трудоемки и позволяют охватить только небольшие системы за несколько фемтосекунд.

Поэтому, третий шаг состоит в дополнительных упрощениях, главным образом, в устранении рассмотрения квантовых эффектов из описания динамики границы раздела. Это приводит к полуклассическому моделированию молекулярной динамики для тяжелых частиц, где все квантовые эффекты «включаются» в эффективные потенциалы парного взаимодействия или силовые поля. МД симуляции с точными силовыми полями (как правило, основанными на *ab initio* DFT-симуляциях) очень точны и имеют принципиальный характер (полное решение уравнений Ньютона). Это все еще очень сложно в вычислительном отношении, потому что устойчивое решение этих уравнений требует временного шага около одной фемтосекунды. Следовательно, не существует прямого способа

достичь сопоставимых с экспериментальными шкал времени и длины, даже на суперкомпьютерах.

Это приводит к четвертому шагу: привлечению дополнительных физических идей, которые позволяют либо ускорить, либо расширить эти первые принципы моделирования МД без ущерба для точности, до интересующих временных масштабов. Несмотря на то, что это может показаться невозможным, в статистической физике, физике многих тел, квантовой химии и науке о поверхности был разработан ряд мощных и успешных концепций.

Точное моделирование плазменно-поверхностных процессов, в первую очередь требует надежного описания твердого тела (шаг первый выше). Для этого, прежде всего, необходимо получить основные свойства твердого тела – энергетический спектр (зонная структура) и орбитали Кон-Шама – что сделано в теории функционала плотности (DFT). Однако известно, что DFT имеет проблемы, в частности, при обработке материалов с сильными электронными корреляциями, включая различные оксиды.

При вступлении в контакт твёрдого тела с низкотемпературной плазмой (шаг два выше), энергичные электроны и ионы возбуждают электроны решётки. В последнее время некоторые элементарные процессы, такие как воздействие на ионы со стороны твёрдого тела (тормозная сила), нейтрализация ионов на поверхности и химические реакции изучались с помощью *ab initio* квантового моделирования. Сюда относятся такие подходы как Born-Oppenheimer MD (связь DFT для электронов с МД для ионов), зависящий от времени DFT (TDDFT), [14, 15]. *Ab initio* моделирование неравновесных функций Грина (NEGF) подход, который позволяет проводить более точную обработку электронных корреляций [16–18].

Тем не менее, TDDFT, NEGF требуют очень больших вычислительных мощностей, при этом способны обрабатывать только лишь небольшие

системы на коротких временных масштабах. В то же время для многих процессов точное квантовое моделирование динамики электронов и не требуется. Это касается, в частности, динамики нейтральных частиц на поверхности: диффузия, адсорбция, десорбция и многие другие химические реакции. В таких задачах часто используется полуклассическое моделирование MD (шаг третий выше) – метод, который хорошо развит в науке о поверхности и в теоретической химии [19]. Так же, MD популярен в моделировании низкотемпературной плазмы [21]. Качество результатов MD зависят от точности задаваемых эффективных парных потенциалов, которые обычно выводятся из микроскопического квантового моделирования. MD – это не моделирование *ab initio* (пренебрегаются квантовые эффекты), но все же придерживается главный принцип (точное решение уравнений Ньютона). Как правило этот подход требует временного шага порядка 1 фс и может вычислять довольно объемные системы. Например, в [24] сообщили о симуляции системы, содержащая 1011 атомов, которая достигает времен порядка нескольких миллисекунд. Тем не менее, в настоящее время подобное возможно только на крупнейших суперкомпьютерах или на специализированных аппаратных обеспечениях, например [25].

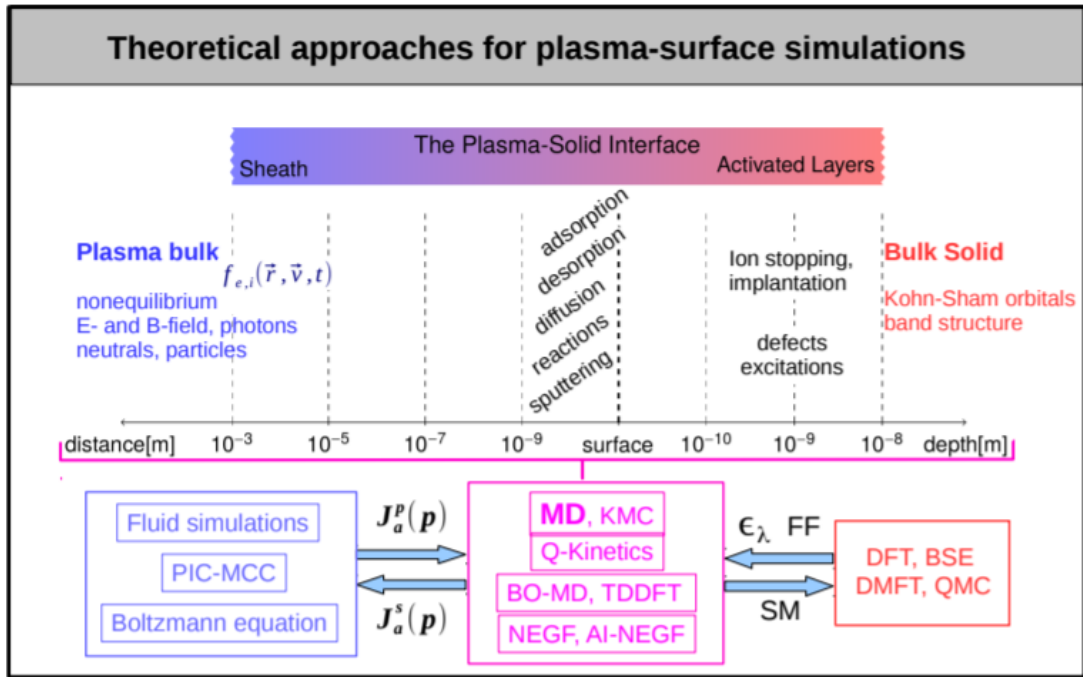


Рисунок 2 Теоретические методы описания границы раздела плазма-твердое тело [14].

Несмотря на впечатляющие результаты, ясно, что в ближайшем будущем размеры и времена MD моделирования будут на несколько порядков меньше размеров сравнимых с экспериментом. Для физики плазмы речь идёт о минутах и (минимум) микрометрах. Поэтому есть необходимость в дополнительных решениях. Интересен подход, который, с одной стороны, сохранял бы принципы MD моделирования, с другой, использовал бы дополнительную информацию о свойствах системы, позволяющую эффективно ускорить моделирование и / или расширить его до больших масштабов без потери точности. На сегодняшний день существует множество стратегий ускорения: гипердинамика [26], метадинамика [27], температурно-ускоренная динамика [28].

Далее рассмотрим основные положения метода MD.

1.2 Молекулярная динамика

Молекулярная динамика — метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить эволюцию системы взаимодействующих частиц во времени с помощью интегрирования уравнений движения. В рамках метода молекулярной динамики молекулы многоатомной системы рассматриваются как материальные точки. Допустимость такого описания для процесса распыления основывается на трех предположениях: а) длина волны де Бройля значительно меньше расстояний между соседними атомами в решётке; б) достаточно большие углы рассеяния (условие выполнения соотношения неопределенности Гейзенберга); в) скорости атомов значительно меньше скорости света.

В начальной конфигурации атомы монокристаллов выстраиваются в геометрически идеальный кристалл, лишь поверхностные атомы могут быть неупорядоченными — релаксировать.

Поведение отдельного атома описывается уравнениями движения. В классическом случае моделирование сводится к решению уравнений движения Ньютона:

$$m \frac{d^2 \bar{r}_i(t)}{dt^2} = \bar{F}_i(t), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где i — номер атома ($1 \leq i \leq N$), N — полное число атомов в системе, m_i — масса атома, r_i — радиус-вектор атома, F_i — равнодействующая сил, действующих на атом.

Сила определяется через градиент от потенциала межатомного взаимодействия:

$$\bar{F}_i = - \sum_{i>j}^N \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \times \frac{\bar{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, N,$$

Существуют несколько подходов к численному решению данной системы уравнений. Одним из эффективных способов — скоростной алгоритм

Верле [29]. Здесь координаты частиц высчитываются с шагом $t + \Delta t$, а импульс с шагом $t + \frac{\Delta t}{2}$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{p}_i(t) \frac{\Delta t}{m} + \vec{F}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2m},$$

$$\vec{p}_i(t + \Delta t/2) = \vec{p}_i(t) + \vec{F}_i(t) \frac{\Delta t}{2},$$

$$\vec{p}_i(t + \Delta t) = \vec{p}_i(t + \Delta t/2) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2}.$$

Разностные схемы численных методов приближенно описывают данную систему дифференциальных уравнений. В приближенном решении системы уравнений (1) выделяют 3 интервала времени накопления ошибки [30]. Выбор разностной схемы определяет погрешность ε на участке $[0, t_1]$ кривой (Рис.3) приведенной в работе [31]. На следующем участке $[t_1, t_2]$ зависимость погрешности от времени линейна и не зависит от порядка точности выбранной разностной схемы; она линейна по времени для погрешности в расчете координат и постоянна для скоростей. На третьем участке $[t_2, t_3]$ следует экспоненциальный рост погрешности. Время моделирования распыления не выходит за пределы второго участка т.е. расчёт траектории заканчивается до участка с экспоненциальным ростом погрешности расчета.

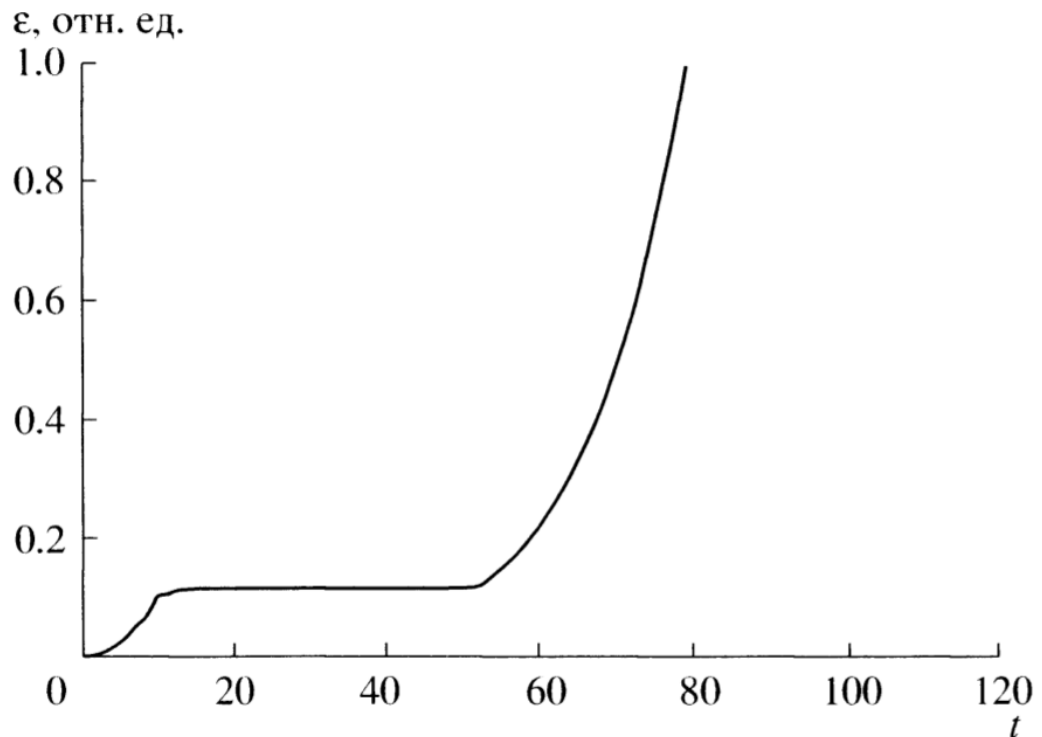


Рисунок 3 Зависимость погрешности от времени

В случае однородной системы достаточно рассмотреть произвольный фрагмент, сохраняющий свойства всей системы. Этот фрагмент называют ячейкой моделирования. Чтобы задать рассматриваемую ячейку моделирования как часть системы, необходимо применить периодические граничные условия (Рис.4). Пространство разбивается на одинаковые кубики. При пересечении молекулой границы одного кубика, она попадает в другой, но при этом такая же молекула появляется в первом кубике с противоположной.

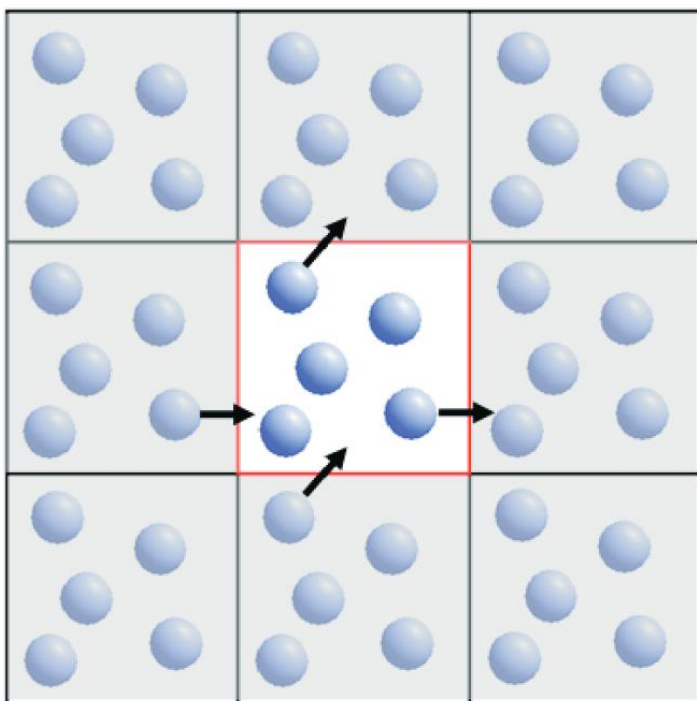


Рисунок 4 Ячейка моделирования с периодическими граничными условиями.

1.2.2 Термостатирование

Влияние окружающей среды в МД учитываются с помощью статистических ансамблей.

- Микроканонический «NVE – ансамбль». При задании данного ансамбля сохраняется число частиц, объём и энергия тела. Он соответствует адиабатическому процессу без теплообмена с окружающей средой.
- Канонический «NVT – ансамбль» Здесь сохраняется число частиц, объём и температура тела. Происходят эндо и экзотермические процессы обмена энергии с термостатом.
- Изобарический изотермический «NPT – ансамбль». Давление и температура остаются постоянными. Давление контролируется с помощью баростата.

Действие термостата симулируется корректировкой скоростей и траекторий частиц. Это осуществляется введением в уравнения движений параметров термостата.

Рассмотрим один из способов моделирования термостата – метод масштабирования скоростей. Пусть T_{exp} – заданная температура, $T(t)$ – мгновенная температура, тогда разница между значениями мгновенной и заданной $\Delta T = T_{exp} - T(t)$ определяется следующим образом

$$\Delta T(t) = \frac{m}{3Nk_B} \left[\sum_{i=1}^N (\lambda_{sc} \vec{v}_i(t))^2 - \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2(t) \right],$$

где λ_{sc} – масштабирующий параметр, корректирующий скорость на каждом временном шаге

$$\begin{cases} v_{xi}(t + \Delta t) = \lambda_{sc} \cdot v_{xi}(t) + a_{xi}(t)\Delta t, \\ v_{yi}(t + \Delta t) = \lambda_{sc} \cdot v_{yi}(t) + a_{yi}(t)\Delta t, \\ v_{zi}(t + \Delta t) = \lambda_{sc} \cdot v_{zi}(t) + a_{zi}(t)\Delta t, \end{cases}$$

где

$$\lambda_{sc} = \sqrt{\frac{T_{ext}}{T(t)}}.$$

При этом мгновенная скорость $T(t)$ не должна быть равной нулю. Поэтому перед включением термостата, необходимо задать скорости.

Ещё одна реализация термостата – термостат Берендсена, в котором масштабирующий параметр выражается следующим образом

$$\lambda_B = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{Q_T^{(B)}} \left(\frac{T_{ext}}{T(t)} - 1 \right)},$$

где $Q_T^{(B)}$ отражает интенсивность взаимодействия системы с внешней средой. Чем больше этот параметр, тем меньше флуктуация температуры. Его подбирают исходя от размера системы и температуры термостата.

1.2.3. Потенциалы взаимодействия

Важную роль в молекулярно – динамическом моделировании играет задание потенциалов межчастичного взаимодействия.

Один из первых потенциалов, описывающих парное взаимодействие, был предложен *Леннардом-Джонсом* [32]. Потенциал описывает Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие нейтральных атомов:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

Здесь σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, ε — глубина потенциальной ямы.

Для лучшего описания свойств металла используют другой потенциал, называемый *потенциалом погруженного атома* (EAM). [33] В этом случае общая энергия для системы из N атомов представляется в виде:

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \left\{ F|\bar{p}_i| + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \left[V_{LJ}(r_{ij}) - \frac{2}{Z_0} F[\rho(r_{ij})] \right] \right\},$$

где

$$F(x) = \frac{AZ_0}{2} x [\ln(x) - 1].$$

Z_0 — число ближайших соседей, A — параметр, описывающий электронную составляющую.

Слагаемое $V_{LJ}(r_{ij})$ является потенциалом Леннарда–Джонса.

В модели ЕАМ учитывается взаимодействие атомов с фоновой электронной плотностью, созданной соседними атомами. Вклад атома j в фоновую электронную плотность, влияющую на атом i , имеет вид:

$$\rho(r_{ij}) = \exp \left[-\beta \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right],$$

r_0 — расстояние до ближайшего соседнего атома в равновесном состоянии. Безразмерный параметр β характеризует уменьшение электронной плотности с координатой. Средняя фоновая электронная плотность определяется как среднее арифметическое вкладов всех ближайших соседей

$$\bar{\rho}_i = \frac{1}{Z_0} \sum_{i \neq j} \rho(r_{ij}).$$

Для описания взаимодействия между высокоэнергетическими частицами и веществом применяют универсальный отталкивающий потенциал *Зиглера–Бирзака–Литтмарка* (ZBL).

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} \varphi(r),$$

где Z_1, Z_2 — атомные числа элементов, r — межатомное расстояние. Экранирующая функция $\varphi(r)$ имеет вид

$$\varphi(r) = \sum_{i=1,4} A_i \exp \left(-\frac{b_i r}{a_u} \right),$$

$$a_u = \frac{0.8854}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}} a_{Bohr}.$$

Данный потенциал по своему виду представляет собой экранированное кулоновское взаимодействие.

Кремний относится к материалам с ковалентным типом связи. Существует множество подходов к построению межатомных потенциалов для материалов с ковалентными связями. Однако задача осложняется для кремния ввиду структурных особенностей этого вещества. При нормальных условиях атомы кремния выстраиваются в алмазную кубическую структуру. При увеличении давления формируются новые структуры - простая кубическая и гранецентрированная кубическая.

Реалистичное описание межатомного взаимодействия в кристалле кремния даёт потенциал *Стиллинжера - Вебера (Stillinger-Weber, SW)* [34]. Здесь полная энергия системы представляется в виде:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} \left[h(r_{ij}, r_{ik}) + h(r_{ji}, r_{jk}) + h(r_{ki}, r_{kj}) \right] \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2$$

$$\phi(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - 1) \exp[(r - a)^{-1}] & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases},$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}) = \begin{cases} \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] & r_{ij} < a, \quad r_{ik} < a \\ 0, & r_{ij} \geq a \\ 0, & r_{ik} \geq a \end{cases}$$

где $\phi(r_{ij})$ – функция двухчастичного взаимодействия, θ_{ijk} – угол между гранями ij и ik , r_{ij} – единичный вектор, направленный от атома i к атому j , a – конечный заранее определённый радиус обрезания, $h(r_{ij}, r_{ik})$ – затухающая функция, критический радиус которой находится между первым и вторым ближайшим соседом.

Для описания взаимодействия между атомами кремния и атомами меди используется потенциал Морзе [34]:

$$E = D_0(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)})$$

Потенциал Морзе может использоваться для моделирования взаимодействия между атомом и поверхностью. На рис. 5 приведен график данной потенциальной функции (пунктирная линия)

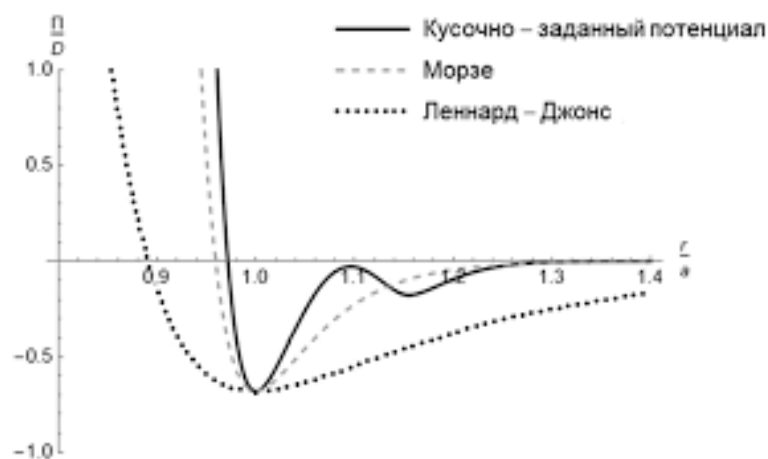


Рисунок 5 Сравнение кривых законов взаимодействия

Глава 2. Моделирование

2.1 Ячейка моделирования

Компьютерное моделирование распыления и осаждения атомов меди производилось методом молекулярной динамики с использованием программы LAMMPS.

Расчетная ячейка представляет собой прямоугольный параллелепипед с размерами по осям X , Y , и Z соответственно $6 \text{ нм} \times 6 \text{ нм} \times 67,5 \text{ нм}$. Вдоль направлений X и Y применялись периодические граничные условия и свободные вдоль направления Z .

Модель составляют медная мишень, кремниевая подложка, пространство между ними заполняется газом аргон. Вся система состоит из 21447 частиц. Из них 16184 атомов Cu , 4624 атомов Si , 639 атомов Ar .

Взаимное размещение атомов в элементарной ячейке Cu эквивалентно ГЦК-решетке. При обычных условиях медь имеет ГЦК-решетку с $a = 3,615 \text{ \AA}$, где a – постоянная решётки. В модели медная мишень делится на 3 зоны. Нижний слой, толщины $0,3 \text{ нм}$, придерживается при нуле градусов для предотвращения движения мишени при воздействии высокоэнергетических ионов. Зону толщиной $3,3 \text{ нм}$ термостатируется для распределения энергии, выделяющейся при ударе ионов Ar . Оставшаяся зона, толщиной $1,2 \text{ нм}$, состоит из свободно движущихся атомов. Она не термостатируется для обеспечения корректного распыления атомов меди.

Элементарная ячейка кремния представляет собой кубическую решетку с параметром решётки $a = 5,431 \text{ \AA}$. Кремниевая подложка так же делится на зоны: нижняя часть, толщиной $0,5 \text{ нм}$, с неподвижными атомами кремния для предотвращения движения кремниевой подложки при ударе атомов Cu , и оставшаяся часть, термостатируемая при 300 K .

Между мишенью и подложкой находится частично ионизированный газ Ar. Температура газа поддерживается при 300 К заданием термостата Берендсона. 10% от всех частиц газа случайно выбирается в качестве ионов.

В итоге, рисунок 6 иллюстрирует начальную конфигурацию модели.



Рисунок 6 Начальная конфигурация модели

2.2 Описание эксперимента

- Подготовительный этап – задание начальной конфигурации системы описан в главе 2.1.
- Задание потенциалов взаимодействия. Потенциал Леннарда-Джонсона задаётся для описания взаимодействия между атомами меди. Для описания взаимодействия высокоэнергетических ионов аргона с атомами меди был выбран потенциал Зиглера–Бирзака–Литтмарка (ZBL). Взаимодействие между атомами кремния описывается потенциалом Стиллинжера – Вебера. Для взаимодействия атомов меди с атомами кремния использовался потенциал Морзе.
- Далее, проводится минимизация потенциальной энергии с помощью встроенной функции в LAMMPS. Она перестраивает координаты атомов уменьшая потенциальную энергию системы.
- Первый этап расчётов – в течение 20000 шагов производится нагрев системы до 300К заданием статистического ансамбля NVT. Временной шаг расчётов $t = 0.1$ фс.
- На втором этапе производится релаксация поверхностного слоя мишени. Достигается путем задания статистического ансамбля NVE.
- На следующем этапе производится процесс распыления, который продолжается в течение 120000 шагов. Каждые 20000 шагов ионам аргона задаются скорости в направлении медной мишени.

- Заключительный этап – 200000 шагов задаётся для осаждения последних расплывённых атомов меди на подложку из кремния.

2.2 Масштабирование параметров на реальные размеры

Для расчёта геометрических параметров, соответствующих параметрам модели, использовалась схема предложенная в [36], которая основывается на условии, что число соударений между атомами газа в единицу времени в моделируемой ячейке и реакторе должны быть одинаковыми. Число соударений пропорционально давлению газа и длине реактора и выражается как:

$$n_{coll} = \frac{Pd\sigma}{k_B T_g},$$

где n_{coll} – число столкновений в секунду в газе, d – размер реактора или блока моделирования, P - давление газа в реакторе или блоке моделирования, T_g - температура газа, и σ – эффективное сечение атома.

Приравнивая число столкновений в модели и в реакторе, получим:

$$P_{exp}d_{exp} = P_{sim}d_{sim}$$

Учитывая, что объём ячейки симуляции можно представить как:

$$V = S_{sim} \times d_{sim},$$

где S_{sim} – площадь поверхности, нормаль которой лежит на отрезке d , если лежит параллелен оси Z , то S_{sim} – площадь поверхности мишени.

Принимая во внимание что:

$$P_{sim} = \frac{N_{sim}}{V_{sim}} \times k_B T_g,$$

где N_{sim} – число атомов газа в ячейке моделирования, получим:

$$P_{exp} = \frac{N_{sim} k_B T_g}{S_{sim} d_{exp}}$$

Реальное давление, соответствующей модели, согласно приведенной выше формуле, составило 1,25 Па.

Для пересчёта времени симуляции в реальное время эксперимента будем основываться на допущении, что между атомы столкновениями движутся равномерно, а значение скорости в эксперименте и в модели должны быть равны.

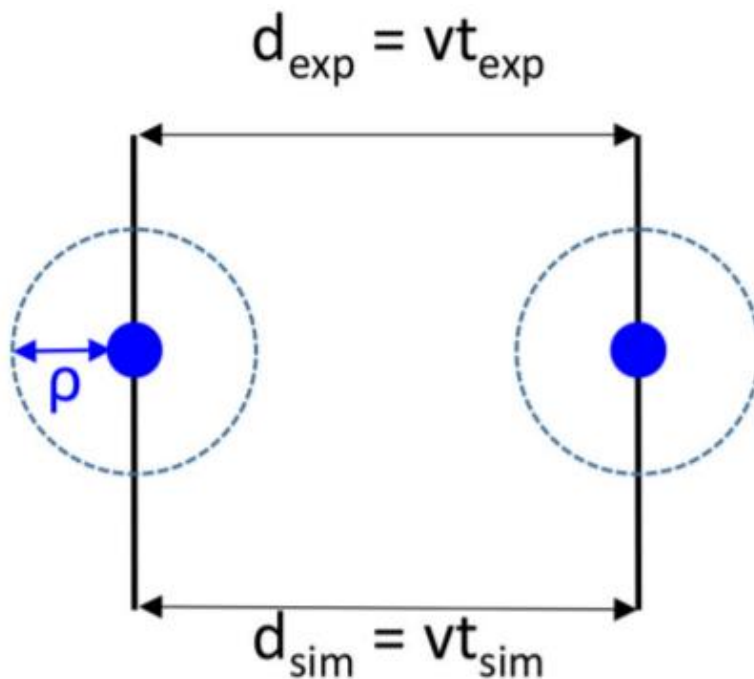


Рисунок 6 Схема столкновения двух частиц

Тогда скорости атомов газа в симуляции и в эксперименте можно записать:

$$v_{exp} = v_{sim} = \frac{d_{exp}}{t_{exp}} = \frac{d_{sim}}{t_{sim}}.$$

Тогда время эксперимента рассчитывается как:

$$t_{exp} = t_{sim} \times \frac{d_{exp}}{d_{sim}}$$

Реальное время эксперимента составило 15 мкс.

Глава 3. Результаты

3.1. Расчёт коэффициента распыления

При распылении материала мишени происходит передача кинетической энергии бомбардирующего иона атомам твердого тела и последующий вылет через поверхность тех частиц, энергия которых достаточна для преодоления поверхностных сил со стороны твердого тела.

Эффективность распыления характеризуют коэффициентом распыления K , который определяется как среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одним бомбардирующим ионом. Для характеристики распыления многокомпонентных материалов используют парциальные коэффициенты распыления отдельных компонентов.

Величина коэффициента распыления зависит от многих факторов: энергии иона, типа бомбардирующих атомов, распыляемого материала, давления рабочего газа, угла падения ионов, температуры мишени и т.д. При малых энергиях существует порог возникновения распыления. Далее коэффициент возрастает и достигает максимума. При очень высоких энергиях он снова падает, так как энергия иона выделяется глубоко и получивший её ион мишени не может выйти наружу.

Рассмотрим полученную в результате моделирования зависимость коэффициента распыления меди от энергии падающих ионов, для того чтобы показать, что развитая в этой работе модель позволяет проводить расчеты распыления. Качественное, а по возможности и количественное согласие с экспериментальными данными выступит критерием корректности модели.

Коэффициент рассчитывается как отношение числа выбитых атомов к числу упавших на мишень ионов. Он может варьироваться в зависимости от

структуры и состава мишени, от её шероховатости, от энергии ионов, от угла падения и других факторов. Коэффициент распыления меньше для веществ с большой энергией связи, она равна работе, затрачиваемой на отрыв атома от поверхности. Коэффициент распыления больше при большем атомном номере падающего иона – ион с большим атомным номером имеет большие размеры, соответственно, взаимодействует с большим числом атомов мишени.

Зависимость коэффициента от энергии падающего иона представлена на рисунке 7 [37].

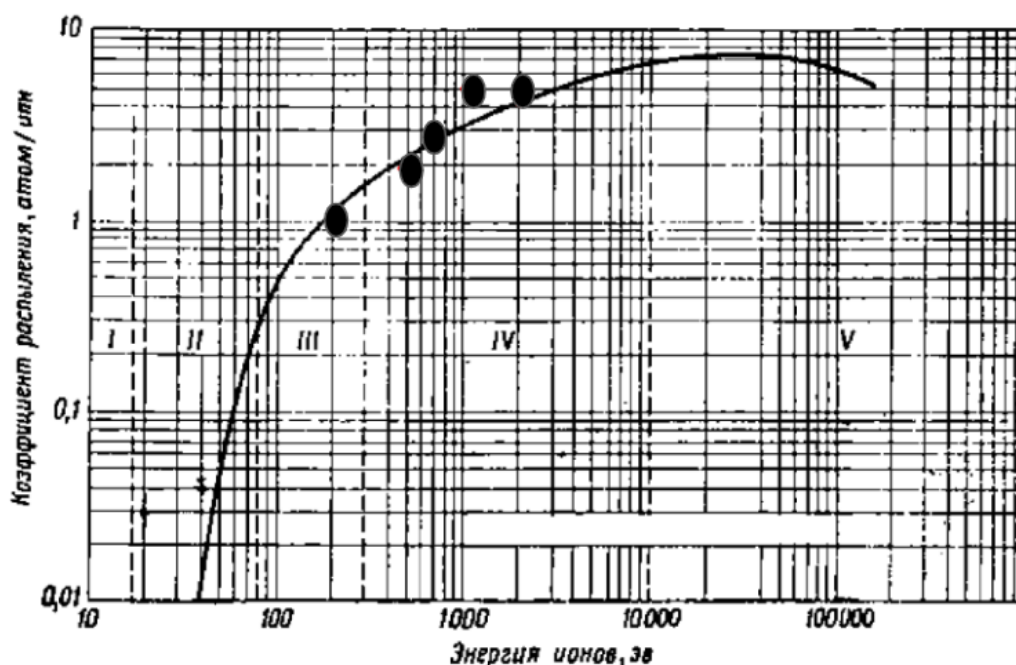


Рисунок 7 Экспериментальная кривая зависимости коэффициента распыления меди от энергии падающего иона и результаты расчётов ●

Сопоставление полученных результатов расчётов с экспериментальной кривой даёт основание считать разработанную модель корректной.

Кривую зависимости распыления от энергии можно разбить на пять зон.

Первая зона соответствует энергиям иона слишком маленькой, чтобы выбить атом, энергия иона меньше энергии связи в мишени. Во второй зоне

быстрый рост коэффициента. Третья зона уже может представлять интерес с практической стороны – величина коэффициента достаточно велика для катодного распыления тонких плёнок. Рост коэффициента линейный. Однако, четвертая зона ещё лучше подходит для этой задачи – коэффициент распыления продолжает увеличиваться, с ростом энергии ионов, но медленнее. Замедление роста коэффициента объясняется тем, что при более высокой энергии ионы глубже проникают в вещество, возбуждая атомы, которые не способны прорваться наружу и поучаствовать в распылении. И наконец в пятой зоне кривая достигает широкого максимума, а после идёт вниз – ионы пролетают с большой скоростью мимо поверхностных атомов, не успевая передать им энергию и импульс. Для тяжелых ионов таких как ксенон или ртуть, максимум можно не пронаблюдать, так как что их скорость при той же энергии ниже.

3.2 Расчёт скоростей распыления и напыления атомов меди

Характер перемещения распылённых частиц в пространстве после выхода из твёрдого тела определяется расстоянием до подложки и давлением рабочего газа. При высоких давлениях и больших расстояний до подложки возможно значительное рассеяние частиц. При малых давлениях и расстояний распылённые частицы движутся почти прямолинейно.

По оценкам весь распыленный материал будет достигать подложки при условии:

$$p \times L < 4 \text{ Па} \times \text{см}$$

где p – давление в пространстве переноса; L – расстояние мишень – подложка.

В вычислительном эксперименте, с соответствующим реальным давлением

$p = 1,25$ Па и расстоянием между мишенью и подложкой $L = 5$ см это произведение составило: $1,25 \times 5 = 6,25$.

На рисунке 8 напылённая тонкая плёнка из меди на кремниевой подложке. Толщина плёнки за 12 пс распыления составила 1 нм. Скорость напыления рассчитывалась как отношение толщины плёнки ко времени распыления.

$$v = \frac{S}{t}$$

По результатам расчётов скорость напыления составила $0,6 \frac{\text{нм}}{\text{пс}}$.

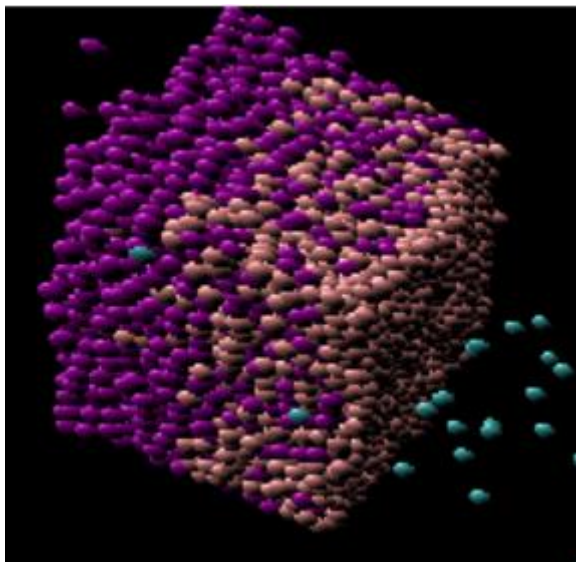


Рисунок 8 Тонкая медная плёнка на поверхности кремниевой подложки

Средняя скорость распыления рассчитывалась как отношение всех распылённых частиц ко всему времени распыления. Для подсчёта количества распылённых частиц меди была написана программа. Программа была реализована на Python. В итоге, скорость распыления:

$$v = \frac{N}{S \times t}$$

В результате расчётов скорость распыления составила $7,2 \times 10^{20} \frac{\text{шт}}{\text{см}^2 \text{с}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей выпускной квалификационной работы были получены следующие результаты:

1. Разработана МД модель процесса распыления и осаждения атомов меди на кремниевую подложку при температурах, концентрациях и энергиях частиц, полученных из литературы посвященных исследованиям газоразрядной плазмы.

2. Проведены численные эксперименты по распылению и осаждению атомов меди на кремниевую подложку. Эксперименты показали, что модель медной мишени устойчива, атомы меди осаждаются на кремниевую подложку.

3. Расчёт коэффициента распыления по результатам численного эксперимента показал, что атомы меди распыляются с коэффициентом распыления соответствующим экспериментальным данным из литературы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Хочу выразить благодарность моему научному руководителю Файрушину Ильназу Изаиловичу за терпеливое руководство и неоценимую помощь в выполнении настоящей выпускной квалификационной работы.

Также, выражаю глубокую признательность сотрудникам кафедры вычислительной физики, в особенности, Анатолию Васильевичу Мокшину – заведующему кафедрой и технику – Хайрулиной Ранне Рустамовне за курирование на всех этапах выполнения настоящей выпускной квалификационной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Yian Sun, Jiafeng Yu, Qingxiang Ma, “Freezing copper as a noble metal–like catalyst for preliminary hydrogenation”, *Science Advances*. -2018. – Vol.4.
- [2] Adamovich I, Baalrud S D, Bogaerts A, Bruggeman P J, Cappelli M, Colombo V, Czarnetzki U, Ebert U, Eden J G, Favia P et al 2017 *J. Phys. D: Applied Physics* 50, 323001
- [3] Skiff F and Wurtele J (eds.) 2017 Report of the panel on Frontiers of Plasma Science, U.S. Department of Energy
- [4] Hagelaar G J M and Pitchford C 2005, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14, 722
- [5] Donko Z and Dyatko N 2016, *Eur. Phys. J. D* 70, 135
- [6] Teunissen J and Ebert U 2016, *Plasma Sources Sci. Technol.* 25, 044005
- [7] Becker MM, Kählert H, Sun A, Bonitz M, and Loffhagen D 2017, *Plasma Sources Sci. Technol.* 26, 044001
- [8] Derzsi A, Korolov I, Schüngel E, Donko, Z and Schulze J 2015, *Plasma Sources Sci. Technol.* 24, 034002
- [9] Phelps A V and Petrovic Z L 1999, *Plasma Sources Sci. Technol.* 8, R21

- [10] Li Y and Go D B 2013, *J. Appl. Phys.* 103, 234104
- [11] Sheehan J P, Hershkowitz N, Kaganovich I D, Wang H, Raitses Y, Barnat E V, Weatherford B R, and Sydorenko D, *Phys. Rev. Lett.* 111, 075002
- [12] Bronold F X and Fehske H 2015 *Phys. Rev. Lett.* 115, 225001 [12]
Pamperin M, Bronold F X and Fehske H 2015 *Phys. Rev. B* 91, 035440
- [13] Based on a research project devoted to plasma-surface physics that is developed at Kiel University and was first presented by M. Bonitz at the Conference Quo vadis–complex plasmas, Hamburg, August 2015, and at the GEC in Bochum, October 2015.
- [14] Brenig W and Pehlke E 2008 *Progress in Surface Science* 83, 263
- [15] Zhao S, Kang W, Xue J, Zhang X, and Zhang P 2015 *J. Phys.: Cond. Matt.* 27 (2), 025401
- [16] Schlünzen N and Bonitz M 2016 *Contrib. Plasma Phys.* 56 (1) 5
- [17] Balzer K, Schlünzen N, and Bonitz M 2016 *Phys. Rev. B* 94, 245118
- [18] Balzer K, Rasmussen M, Schlünzen N, Joost J P, and Bonitz M, submitted for publication, arXiv:1801.05267
- [19] Marini A, Hogan C, Grüning M, and Varsano D 2009, *Comp. Phys. Comm.* 180, 1392
- [20] Hutter J 2012 *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2, 604

- [21] Gross A, Theoretical Surface Science, 2nd ed., Springer 2009.
- [22] Ott T, Bonitz M 2011 Phys. Rev. Lett. 107, 135003
- [23] Complex Plasmas: Scientific Challenges and Technological Opportunities, Bonitz M, Lopez J, Becker K, and Thomsen H (eds.), Springer 2014.
- [24] Nakano A et al. 2008 International Journal of High-Performance Computing Applications 22, 113
- [25] Piana S, Lindorff-Larsena K, and Shawa D E 2013 Proc. Nat. Acad. Sciences 110, 5915
- [26] Voter A F 1997 Phys. Rev. Lett. 78, 3908
- [27] Laio A and Parrinello M 2002 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 99 12562–12566
- [28] Sorensen M R and Voter A F 2000 J. Chem. Phys. 112 9599
- [29] Frenkel, D. Understanding Molecular Simulation / D. Frenkel, B. Smit ; San Diego: Academic Press, 2001. - 664 p
- [30] Валуев А.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю. В сб.: Матем. моделирование. М.: Наука, 1989. С. 5-40.
- [31] Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996.
- [32] Lennard-Jones J. E. «On the forces between atoms and ions».

Proc. Roy. Soc., v. A 106, p. 463 (1924).

- [33] M. S. Daw, M. I. Baskes. «Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals». Phys Rev Lett, 50, 1285 (1983). // M. S. Daw, M. I. Baskes. «Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals». Phys. Rev. B 29, 6443 (1984).
- [34] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon”, Phys. Rev. B, 31, 5262-5271 (1985).
- [35] Shun-Fa Hwang, Yi-Hung Li, Zheng-Han Hong “Molecular dynamic simulation for Cu cluster deposition on Si substrate”, Computational Materials Science 56, 85–94, (2012)
- [36] Brault P. Front. Phys. 6:59. 2018.00059
- [37] Г. Хасса Физика тонких пленок, Том 3, Москва 1968