

01.1;06.1

Изучение процессов структурообразования керамических покрытий кинетическим методом Монте-Карло

© А.В. Черногор, И.В. Блинков, А.П. Демиров

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия
E-mail: avchernogor@gmail.com

Поступило в Редакцию 17 июня 2020 г.

В окончательной редакции 20 июля 2020 г.

Принято к публикации 23 июля 2020 г.

Изучены процессы структурообразования арг-PVD-покрытий Ti–Cr–N методами компьютерного моделирования. Предложен новый подход к определению геометрического пространства для определения положения атомов относительно сформированных димеров и кристаллитов. Рассчитаны параметры структуры и изучены процессы структурообразования покрытий при 120 V.

Ключевые слова: моделирование, Монте-Карло, покрытия, структура.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.21.50187.18427

В настоящий момент одним из основных направлений развития многих отраслей науки и промышленности является разработка материалов с нанокристаллической структурой. Разработки в области покрытий также в основном связаны с формированием нанокристаллической структуры [1–3]. Однако с учетом большого количества элементов, параметров, а также в связи со сложностью изучения свойств наноструктурных материалов процесс разработки покрытий является трудоемкой задачей. Методы компьютерного моделирования могут существенно сократить не только время поиска, но и расширить понимание физических процессов роста покрытий [4–6].

В настоящей работе предложена модель роста многослойных поликристаллических покрытий Ti–Cr–N на основе кинетического метода Монте-Карло. Данный метод позволяет с высокой скоростью проводить численное интегрирование процессов осаждения с большим количеством переменных. Кроме того, в отличие от других методов, например молекулярной динамики, здесь легко выполнять привязку шага интегрирования к физическому времени [7].

С учетом того, что рост покрытий условно состоит из двух параллельно протекающих процессов (осаждение и диффузия), где состав потока F также зависит от времени, затраченное время t необходимо вычислять исходя из суммарного пути диффузии R , пройденного атомами покрытия. При применении кинетического подхода на каждом этапе интеграции все вероятные акты диффузии — переходы N_i — группируются по диффузионному барьеру E_i , после чего рассчитывается общий коэффициент диффузии $R = \sum(N_i \exp(-E_i/kT))$. Далее выбирается группа переходов i с вероятностью, пропорциональной коэффициенту диффузии этой группы переходов R_i . Затем с одинаковой вероятностью осуществляется один из указанных переходов, а пройденное время вычисляется как $\Delta t = 1/R_i$. На каждом шаге интегрирования процесса диффузии подсчитывает-

ся общее пройденное время t суммированием отрезков времени Δt . Осуществление диффузии выполняется до тех пор, пока сумма всех актов диффузии на данном шаге остается меньше предельно допустимого, которое вычисляется как $N_{dep}/(F_{\max}L_yL_x)$, где N_{dep} — общее количество осажденных атомов, а L — размерность измерения пространства в указанном направлении, которая составляла 100×100 атомов.

Вычисление энергии диффузии каждого перехода происходило путем суммирования начальной энергии E_0 , определяемой температурой подложки и потенциалом смещения, и разницы между энергией взаимодействия атома с соседними в новом положении и текущем положении: $E = E_0 - \Delta E$. Такой подход позволяет реализовать анизотропность диффузии атомов. Для вычисления плазменного потока Ti и Cr использовались данные, полученные ранее численным моделированием в [5]. Определение потока атомов азота выполнялось в приближении постоянного равенства соотношения концентраций $c_{Ti} + c_{Cr} = c_N$. Начальная энергия атома, только поступившего на подложку, определяется как $E_0 = ZU + E_k$, где Z — средний заряд иона, U — потенциал смещения, E_k — кинетическая энергия. По мере совершения актов диффузии начальная энергия атома затухает пропорционально сумме энергий совершенных переходов, но не меньше, чем температура подложки, выраженная в единицах энергии атомов.

Определение возможных переходов является самой сложной частью модели. В самых первых работах пространство представляли в виде клеток, где атом мог занимать строго только центр клетки [4]. В настоящее время такой подход не оправдан ввиду чрезмерной упрощенности, которая приводит к формированию однонаправленных зерен, сливающихся в один большой монокристалл. Более прогрессивным является представление пространства также в виде клеток, но центр атома не обязательно должен совпадать с центром клетки [8].

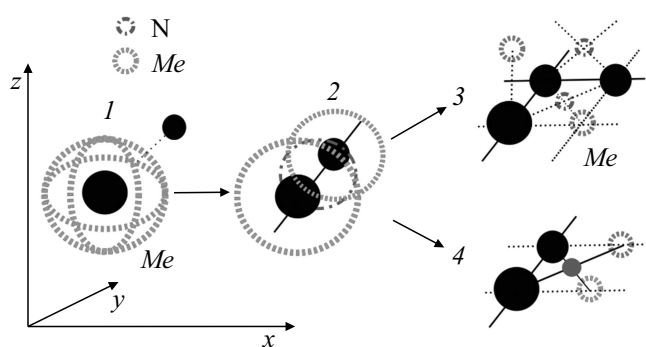


Рис. 1. Модель формирования связей между атомами. Сферой (1) вокруг атома *Me* указана область, точку в которой может занять диффундирующий атом *Me*. Окружности, перпендикулярные оси димера (2), соответствуют области, точки в которой могут быть заняты диффундирующим атомом металла или азота. Радиус сферы и окружностей определяется исходя из кристаллографических параметров решетки *MeN*. Малые окружности (3 и 4) соответствуют точкам в пространстве, в которых может расположиться атом определенного элемента.

В результате возникает новое определение в таких моделях — сайты, т.е. возможные положения атомов, которые определяются исходя из кристаллографических параметров решетки. Однако в конечном итоге в одном из измерений кристаллографические направления остаются жестко зафиксированными.

В настоящей работе предложен новый подход к представлению пространства, часть которого показана на рис. 1. Для свободного атома (1) возможные сайты для диффундирующего атома определяются сферой. Для ди-

мера (2) сайты определяются кривыми в пространстве, построенными трансляцией решетки. К сформированному димеру могут присоединиться как атом *Me* (3), так и атом *N* (4). В итоге формируется кристаллит, для которого мы можем рассчитать ориентацию направлений [100], [010] и [001] в глобальных координатах, а возможные сайты уже будут представлены в виде жестко зафиксированных точек. Как видно, в данном походе пространство не привязано к клеткам, атомы могут занимать любое положение в пространстве, но с учетом выполнения контактного правила. Данное правило ограничивает минимально возможное количество связей с соседними атомами с длиной связи не более параметра решетки *a*. Если в определенном сайте атом не формирует двух связей, то такой сайт считается невозможным и игнорируется для перехода. Таким же образом были проанализированы цепочки присоединения *Me + N + N + Me*, *Me + N + Me* и описаны их правила в виде компьютерных алгоритмов. В качестве входных данных по параметрам осаждаемого потока частиц использовались концентрационные профили плазменного потока, представленные в работе [9].

В результате методом *arc-PVD* были приготовлены покрытия при потенциале смещения 120 V, температуре твердосплавных (ВК6) подложек 450°C и давлении азота 0.8 Па. Все покрытия характеризуются многослойной структурой, которая подробно описана ранее в работе [9]. Поскольку компьютерное моделирование выполнялось только для одного оборота подложек вокруг оси столика, период модуляции соответствует толщине всего покрытия. Период модуляции по компьютерной модели и согласно данным просвечивающей электронной мик-

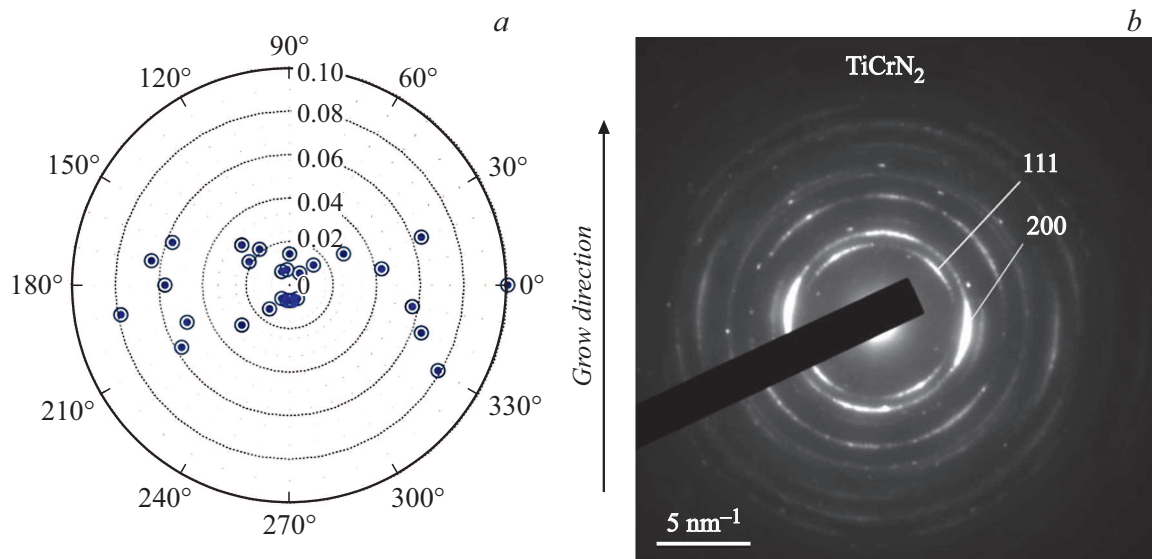


Рис. 2. *a* — проекция направлений [100] смоделированного покрытия на плоскость, перпендикулярную направлению роста, радиус вектора от точки до центра соответствует относительной доле количества зерен с ориентацией, соответствующей углу поворота. *b* — электронограмма покрытия, приготовленного при 120 V, полученная с поперечного сечения образца.

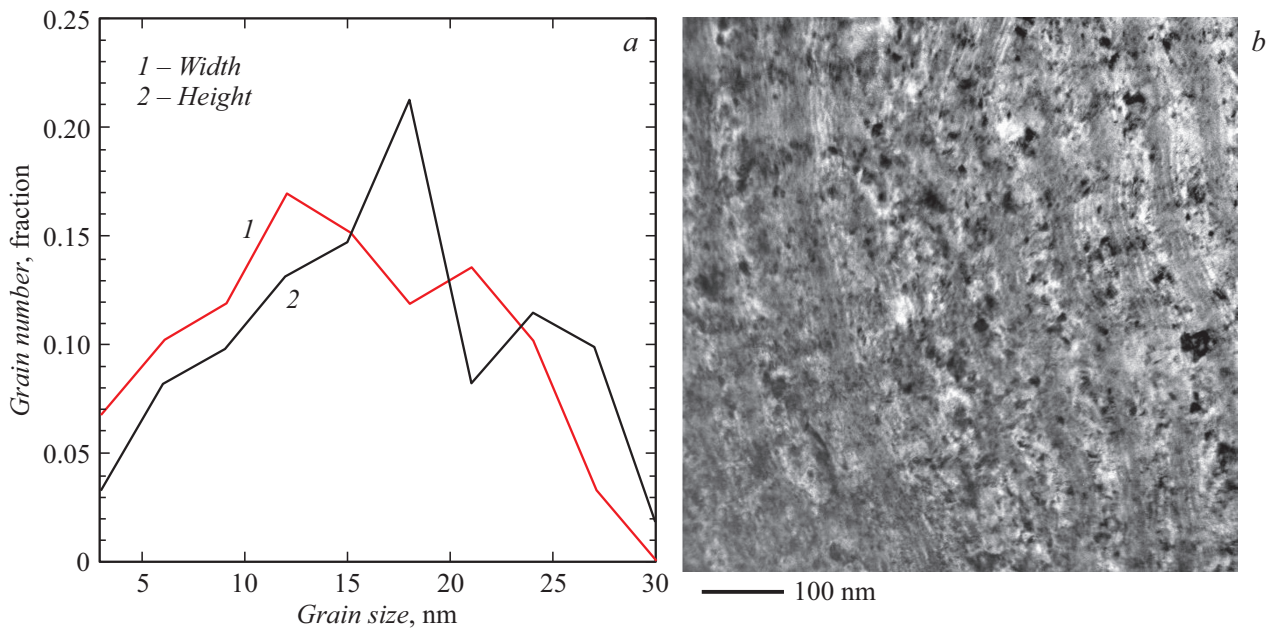


Рис. 3. *a* — распределение зерен по размеру смоделированного покрытия, высота и ширина зерна определяются исходя из проекции зерен на направления [001] и [100] в глобальных координатах. *b* — ПЭМ-изображение покрытия в поперечном сечении.

роскопии (ПЭМ) составляет 78 и 52 nm соответственно. Разница между данными связана с алгоритмом определения энергии связей в соединениях Ti–Cr–N. В модели любая связь рассматривалась как нитрид типа MeN , и это приводило к завышению когезионной энергии. Например, энергия связи в кристалле $Me-Me(-Me)$ будет соответствовать интерметаллиду, а следовательно, разорвать связь будет проще.

Текстура покрытий была проанализирована как проекция кристаллографического направления [100] всех зерен на плоскость, параллельную и перпендикулярную покрытию. Из рис. 2 видно, что большинство зерен ориентировано так, что направление [100] для них перпендикулярно направлению роста покрытий. Такое же поведение наблюдается и на снимках ПЭМ, где дифракция на плоскостях (111) и (200) свидетельствует о том, что зерна повернуты в направлении [100] перпендикулярно росту. Формирование такой текстуры связано с макронапряженным состоянием в покрытиях [10]. Распределение кристаллитов по размеру, представленное на рис. 3, указывает на то, что рост кристаллов происходит преимущественно в плоскости покрытия, что объясняется бомбардировкой с последующим испарением выступающих атомов с поверхности. Такой режим роста способствует формированию плотной беспористой структуры. Размер зерен, полученных экспериментальным путем, больше, и средний размер составляет 27 ± 6 nm. Однако следует учитывать, что в расчетных данных размер определяется для кристаллитов, тогда как на снимках ПЭМ мы видим зерна. Из-за наложения дифракционных линий от фаз Ti–Cr–N методами рент-

геновской дифракции измерить размер кристаллитов не представляется возможным.

Таким образом, кинетический метод Монте-Карло для моделирования структуры позволяет оценивать не только средний размер зерен и распределение элементов в покрытии, но и текстуру. Применение предложенного подхода для описания пространства в целом адекватно описывает размер зерен, их ориентацию в пространстве и толщину покрытия. Отклонение от реальных экспериментов можно уменьшить за счет расширения списка возможных фаз, например в данном случае добавив формирование чистых металлов Cr, Ti и интерметаллидов Cr–Ti, а также фаз типа Cr_2N . Единственной сложностью в данном случае является необходимый объем анализа возможных комбинаций формирования димеров и кристаллитов, подобный представленному на рис. 1.

Кроме того, полученный массив данных несет еще больше информации (о таких параметрах, как концентрация вакансий и состав границ раздела слоев), для анализа которой возможно разрабатывать отдельные алгоритмы ее последующей обработки.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-38-90113.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Машиков Ю.К., Коротаев Д.Н., Байбарацкая М.Ю., Алимбаева Б.Ш.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 10. С. 75–79.
- [2] *Бессолов В.Н., Компан М.Е., Коненкова Е.В., Пантелеев В.Н., Родин С.Н., Щеглов М.П.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 11. С. 3–5.
DOI: 10.21883/PJTF.2019.11.47813.17756
- [3] *Bobzin K.* // CIRP J. Manufactur. Sci. Technol. 2017. V. 18. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.cirpj.2016.11.004
- [4] *Rodgers W.J., May P.W., Allan N.L., Harvey J.N.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 214707 (1–13).
DOI: 10.1063/1.4921540
- [5] *Nita F., Mastail C., Abadias G.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 064107 (1–13). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.064107
- [6] *Вольняс В.А., Тумаркин А.В., Михайлов А.К., Козырев А.Б., Платонов Р.А.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 87–93.
- [7] *Martin-Bragado I., Borges R., Balbuena J.P., Jaraiz M.* // Progr. Mater. Sci. 2018. V. 92. P. 1–32.
DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.09.003
- [8] *Bruschi P., Nannini A., Pieri F.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 63. P. 035406 (1–8). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.035406
- [9] *Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергеев В.С., Волхонский А.О.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 3. С. 16–19. DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47265.17575
- [10] *Gall D., Kodambaka S., Wall M.A., Petrov I., Greene J.E.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 93. P. 9086–9094.
<https://doi.org/10.1063/1.1567797>