Dr Tomasz Zientarski Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej Wydział Chemii Zakład Modelowania Procesów Fizykochemicznych ul. Gliniana 33 20-614 Lublin

Załącznik 2a do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT w języku polskim

Lublin 2014

## 1. Imię i nazwisko: Tomasz Zientarski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- 1994 Magister Chemii. Praca magisterska p.t. Badanie metodą Monte Carlo wielowarstwowej adsorpcji na powierzchniach z preadsorbowanymi cząsteczkami pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Patrykiejewa (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin)
- 2000 Doktor Nauk Chemicznych. Praca doktorska p.t. Formy uporządkowania i przemiany fazowe w filmach adsorpcyjnych na powierzchniach krystalicznych pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Patrykiejewa (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin)

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- Październik 1994 1998: Zakład Fizyki Chemicznej i Fizykochemicznych Metod Rozdzielania, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (asystent).
- 1998 nadal: Zakład Modelowania Procesów Fizykochemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie (adiunkt, od kwiecień 2013 - nadal – asystent).

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

# a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

"Metody symulacyjne w badaniu naprężeń występujących podczas wzrostu warstw polikrystalicznych".

Vicatorehi T.

- b) Autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa: Poniżej podane są prace będące podstawą przewodu habilitacyjnego. Stanowią one zamknięty monotematyczny cykl. Komentarz do publikacji przedstawiony w autoreferacie nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, lecz stanowi ich zwięzłą charakterystykę.
  - H1 D. Chocyk, T. Zientarski, A. Prószyński, T. Pienkoś, L. Gładyszewski, G. Gładyszewski, Evolution of stress and structure in Cu thin films, Cryst. Res. Technol. 40 (2005) 509-516.
    Mój wkład oceniam na 25%.
    - IF = 0.833 CI = 13.
  - H2 T. Zientarski, D. Chocyk, Molecular dynamics study of roughness and stress evolution using a Lennard-Jones potential, Mol. Phys. 105 (2007) 3099-3107.
    Mój wkład oceniam na 80%.
    IF = 1.568 CI = 1.
  - H3 D. Chocyk, T. Zientarski, Molecular dynamics simulation of stress and grain evolution, Mol. Phys. 106 (2008) 1061-1067.
    Mój wkład oceniam na 70%.
    IF = 1.478 CI = 0.
  - H4 T. Zientarski, Stress development during coalescence of grain in presence of depositing atoms. A molecular dynamic simulations, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 1277-1282.

Mój wkład oceniam na 100%. IF = 0.946 CI = 0.

- H5 T. Zientarski, D. Chocyk, Study of stress evolution in Cu/Au systems using molecular dynamics simulation, J. Nanosci. Nanotechnol. 12 (2012) 8561-8566.
  Mój wkład oceniam na 70%.
  IF = 1.563 CI = 0.
- H6 T. Zientarski, D. Chocyk, Molecular dynamics study of adatom size effect on stress evolution in Lennard-Jones thin films: X-ray scattering analysis, Solid State Phenomena 203-204 (2013) 160-164.

Mój wkład oceniam na 80%. IF = 0.49 CI = 0.

- H7 T. Zientarski, D. Chocyk, Stress evolution during deposition of heteroepitaxial systems, Mol. Simulat. 39 (2013) 710-715.
  Mój wkład oceniam na 70%.
  IF = 1.056 CI = 0.
- H8 T. Zientarski, D. Chocyk, Strain and structure in nano Ag films deposited on Au: Molecular dynamics simulation, Appl. Surf. Sci. 306 (2014) 56-59.
  Mój wkład oceniam na 75%.
  IF = 2.538 CI = 0.
- H9 T. Zientarski, D. Chocyk, Structure and stress in Cu/Au and Fe/Au systems: A molecular dynamics study, Thin Solid Films 562 (2014) 347-352.
  Mój wkład oceniam na 50%.
  IF = 1.867 CI = 0.

"Impact Factor" (IF) dotyczy roku wydania pracy, CI oznacza aktualną liczbę cytowań bez autocytowań.

- Sumaryczny Impact Factor monotematycznego cyklu publikacji wchodzącego w skład rozprawy habilitacyjnej według listy Journal Citation Reports, zgodnie z rokiem opublikowania wynosi **12.339**
- Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science (WoS): 109
- Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science bez autocytowań (WoS): 85
- Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS): 7 (bez autocytowań)

Vicatorehi T.

# c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

### Wprowadzenie

W obecnych czasach nowoczesne technologie wykorzystują elementy, w których bardzo często użyte są struktury cienkowarstwowe (często metaliczne) o grubościach rzędu nanometrów. Układy te są wykorzystywane m.in. w elektronice do produkcji układów scalonych, elektrotechnice, optyce czy medycynie [1,2]. Postępujący, ciągły proces miniaturyzacji urządzeń wymusza użycie do produkcji coraz mniejszych elementów. Podstawowym problemem, jaki się tutaj pojawia, jest trwałość mechaniczna tych urządzeń oraz zachowanie stałych parametrów pracy podczas ich eksploatacji. Jednym z głównych czynników powodujących dysfunkcyjność urządzeń zawierających w swojej budowie struktury cienkowarstwowe jest naprężenie. Z drugiej strony naprężenia mogą też mieć znaczenie pozytywne. Skoro naprężenia powodują zmiany we właściwościach materiału to można je wykorzystać do celowej zmiany tych właściwości. Przykładem są prace dotyczące dostosowywania przerwy energetycznej w półprzewodnikach lub stabilizowania anizotropii magnetycznej [3,4]. Kontrola naprężeń oraz ich źródeł w osadzanych warstwach jest zatem zagadnieniem istotnym.

Niezależnie od tego jaką metodą będziemy osadzać warstwy materiału to procesowi temu zawsze będą towarzyszyły naprężenia [5]. Złożone procesy kinetyczne występujące podczas procesu wzrostu polikrystalicznych warstw czynią ten proces dalekim od procesu równowagowego. Ponadto, drobne zmiany w warunkach prowadzenia procesu mogą prowadzić do występowania dużych różnic w wewnętrznych naprężeniach i w konsekwencji do zmian morfologi podłoża oraz struktury ziaren.

W początkowej fazie wzrostu osadzany materiał jest pod silnym wpływem podłoża. Jeśli podłoże jest krystaliczne, to będziemy mieli przypadek wzrostu homoepitaksjalnego lub heteroepitaksjalnego zależnie od tego czy podłoże i osadzany materiał są takie same. Wzrost homoepitaksjalny często zachodzi warstwa po warstwie [6]. Natomiast w przypadku wzrostu heteroepitaksjalnego, zależnie od wzajemnych relacji pomiędzy energią powierzchniową podłoża i materiału osadzanego oraz energią na granicy faz pomiędzy nimi a także warunków prowadzenia procesu, może on zachodzić jako wzrost typu Volmera-Webera nazywany często trójwymiarowym lub wyspowym [7]. Polega na jednoczesnym wzroście wielu ziaren na powierzchni, które po osiągnięciu pewnych rozmiarów łączą się, zapełniają powierzchnię, pojawiają się nowe ziarna i kontynuują wzrost dalej. Drugi typ nazywamy modelem Franka van der Merwe lub warstwa-po-warstwie [6], atomy osadzają się na powierzchni wypełniając warstwę. Kolejna warstwa tworzy się dopiero po zupełnym zapełnieniu poprzedniej warstwy. Trzeci typ (Stranski - Krastanov) [8] jest typem pośrednim. W tym typie trójwymiarowe wyspy tworzą się dopiero na cienkiej poprzednio zwilżonej warstwie. W przypadku podłoża niekrystalicznego oczekiwanym typem wzrostu jest wzrost wyspowy.

Naprężenia pojawiają się, kiedy osadzony materiał jest przytwierdzony do podłoża oraz jego równowagowe odległości różnią się od tych w podłożu. Oderwanie osadzonego materiału od podłoża powoduje relaksacje naprężeń. Można wyróżnić następujące mechanizmy wytwarzania naprężeń [9,10]:

- Naprężenia termiczne. Współczynniki rozszerzalności termicznej osadzonego materiału i podłożą różnią się. Proces ogrzewania lub chłodzenia próbki zawsze będzie wywoływał naprężenia termiczne.
- Naprężenia powodowane przez odchylenia od idealnej struktury krystalicznej wewnątrz osadzonych warstw np. granice ziaren, dyslokacje, ubytki, zanieczyszczenia.
- Naprężenia na granicy faz warstwa osadzona/podłoże spowodowane wzajemnym niedopasowaniem pomiędzy tymi warstwami.
- Naprężenia powodowane przez dynamiczne procesy związane z rekrystalizacją, dyfuzją wewnętrzną, chemisorpcją czy obecnością gazów resztkowych w osadzonych warstwach.

Obecność tak wielu czynników będących źródłem naprężeń w osadzonych warstwach czyni proces osadzania bardzo skomplikowanym i trudnym do kontrolowania.

Na podstawie licznych badań, Abermann zauważył, że ewolucja naprężeń w czasie wzrostu zależy od mobilności atomów osadzanego materiału [11]. W literaturze często zamiast terminu mobilność używa się tak zwaną temperaturę homologiczną  $T_h = T/T_m$ , gdzie T jest temperaturą prowadzenia procesu a  $T_m$  temperaturą topnienia, która wiąże mobilność materiału z temperaturą prowadzenia procesu osadzania. Materiały o niskiej mobilności w wysokich temperaturach będą wykazywały wyższą mobilność i odwrotnie. Metale o niskiej mobilności atomów [11] oraz materiały ceramiczne [12] podczas wzrostu wykazują tylko naprężenia rozciągające o dość dużej wartości, występujące od samego początku wzrostu (krzywa typu C z rysunku 1). Inaczej jest w przypadku metali, które w



Rysunek 1: Typowy kształt ewolucji naprężenia dla metali o wysokiej (krzywa A, B) oraz niskiej mobilności atomów (krzywa C). Rysunek podobny do rysunku z pracy [11].

warunkach procesu osadzania wykazują wysoką mobilności atomów [9,11,13,14]. Wraz ze wzrostem grubości osadzanego materiału naprężenia przechodzą od naprężeń ściskających, przez rozciągające, osiągają maksimum, by ponownie wykazywać naprężenia ściskające lub rozciągające (krzywe typu A i B z rysunku 1).

Tak złożony przebieg rozkładu naprężeń w trakcie wzrostu warstw polikrystalicznych jest ściśle skorelowany z ewolucją mikrostruktury tych warstw. W czasie wzrostu można wyróżnić trzy zasadnicze etapy: początkowo pojawiają się zarodki i ziarna materiału, które stopniowo rosną. W drugim etapie, w skutek dalszego wzrostu, następuje łączenie się ziaren dające całkowite zapełnienie podłoża, zjawisko koalescencji. W ostatnim etapie następuje dalszy wzrost materiału. Każdemu z tych etapów będą towarzyszyły naprężenia. Naprężenia obserwowane w trakcie eksperymentu będą sumą naprężeń ściskających bądź rozciągających występujących w danej chwili.

We wczesnym etapie wzrostu, przed pełnym pokryciem powierzchni (faza I, rysunek 1) obserwuje się często małe naprężenie ściskające. Struktura warstwy powierzchniowej materiału różni się od struktury warstw objętościowych a co za tym idzie, stała sieciowa warstwy powierzchniowej będzie różna od stałej w warstwie objętościowej. Atomy z warstwy objętościowej będą powodować odkształcanie warstwy powierzchniowej. Zjawisko to jest źródłem naprężenia powierzchniowego. Rozciągające naprężenie powierzchniowe działające na wypukłej zakrzywionej powierzchni prowadzi do ściśnięcia warstw objętościowych i jest znane jako ciśnienie Younga-Laplace'a. Bazując na tym założeniu Laugier [15] a później Cammarata [16,17] argumentował, że naprężenie pojawiające się przed łączeniem się ziaren (przed koalescencją) związane jest z naprężeniem powierzchniowym wpływającym na wielkość stałych sieciowych w krystalitach i bezpośrednio zależy od ich wielkości. Bardzo małe zarodki materiału, mające dużo większą powierzchnię w stosunku do objętości, ulegają dużemu naciskowi. W czasie wzrostu, gdy przytwierdzone do podłoża krystality przekroczą pewną wielkości, zostają niejako zablokowane i nie mogą już zmieniać odległości miedzy atomowych w płaszczyźnie. Dalszy wzrost na takim podłożu prowadzi do powstania naprężenia ściskającego przed i po koalescencji.

Zupełnie inne wyjaśnienie dotyczące źródła naprężeń w pierwszej fazie wzrostu podał Friesen [18, 19]. Badał on wpływ przerywania procesu osadzania na naprężenia. Stwierdzono, że źródłem naprężeń ściskających mogą być defekty. Przerwanie procesu osadzania pozwalało na relaksację naprężeń ściskających w układzie. Ponowne wznowienie osadzania skutkowało pojawieniem się znowu naprężeń ściskających na skutek kreacji nowych defektów przez nowo osadzone atomy.

W literaturze dostępnych jest kilka modeli opisujących w sposób jakościowy występowanie naprężeń rozciągających w trakcie koalescencji (faza II, rysunek 1). W 1976 roku Hoffman zaproponował model w którym wyspy o prostokątnym kształcie łączyły się tworząc granice ziaren [20]. W efekcie układ obniżał energię powierzchniową. Podobny model zaproponował Nix i Clemens [21], w którym eliptyczne ziarna łączyły się tworząc granice międzyziarnowe. Oba te modele traktowały łączenie się ziaren z dużym przybliżeniem oraz zakładały, że na tym etapie wzrostu wszystkie krystality łączą się w tym samym czasie, w efekcie przewidywane naprężenia były zbyt duże. Stosunkowo lepszy model zaproponował Freund [22] używając teorii Johnsona-Kendalla-Robertsa [23] do opisu łączenia się ziaren. W rezultacie przewidywane naprężenia były w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi. We wszystkich tych modelach siłą powodującą powstanie naprężeń rozciągających w warstwie jest dążenie układu do obniżenia energii powierzchniowej osiągane poprzez łączenie się ziaren i tworzenie nowych granic międzyziarnowych. Zgodnie z tymi teoriami dalszy wzrost warstw osadzanego materiału będzie powodował stały wzrost naprężeń rozciągających.

Naprężenia występujące w trzeciej fazie wzrostu mogą mieć różne wartości w zależności od temperatury i szybkości prowadzenia procesu osadzania. Omówione czynniki kreujące naprężenia w pierwszej i drugiej fazie wzrostu mają znaczenie w czasie dalszego wzrostu. Materiały o niskiej mobilności mogą zachowywać się jak materiały o wysokiej mobilności i odwrotnie. Zależność wielkości naprężeń od zdolności atomów do dyfuzji po powierzchni sugeruje, że ten czynnik odgrywa ważną rolę w obserwowanych naprężeniach. Ponadto liczne doświadczenia dotyczące przerywania procesu osadzania wskazały na możliwość występowania mechanizmów powodujących odwracalność naprężeń. Spaepen [24] zaproponował, że za odwracalność naprężeń odpowiada proces zamykania i uwalniania nadmiaru atomów pomiędzy krawędziami łączących się powierzchni. W czasie wzrostu, łączy się wiele krystalitów zamykając atomy znajdujące się pomiędzy krawędziami powodując powstawanie naprężeń ściskających. Przerwanie procesu osadzania pozwala dyfuzji na zmniejszenie liczby krawędzi, dlatego naprężenie słabnie. Podobnie obecność licznych defektów tworzonych przez przybywające atomy skutkuje naprężeniami ściskającymi. Przerwanie procesu osadzania pozwalało na relaksację naprężeń. Wznowienie osadzania, kreuje nowe defekty i powoduje nowe naprężenia ściskające [18]. Nix i Clemens [21] opisując proces łączenia się ziaren, zasugerował, że naprężenie rozciągające powstające podczas łączenia się ziaren może być relaksowane poprzez preferencyjne wiązanie atomów w przestrzeniach międzyziarnowych. Wprowadzony przez Chasona [25, 26] model, tak zwany kinetyczny, zakładał, że źródłem naprężeń ściskających są atomy wnikające w obszary międzyziarnowe na skutek różnicy potencjałów chemicznych pomiędzy rosnącą powierzchnią a granicami międzyziarnowymi. Proces może zajść w kierunku odwrotnym powodując relaksację naprężeń. Mimo prostoty, model ten dość dobrze przewiduje naprężenia występujące w czasie wzrostu w zależności od mobilności osadzanego materiału, a także uwzględnia wpływ szybkości osadzania na naprężenia.

Podsumowując, można stwierdzić, że w trakcie procesu osadzania, ważniejszymi czynnikami generującymi naprężenia ściskające są: zmiana napięcia powierzchniowego, wypełnianie obszarów na granicy ziaren oraz kreacja defektów. Natomiast głównym źródłem powstawania naprężeń rozciągających jest łączenie się ziaren w trakcie wzrostu. Połączenie tych czynników będących źródłami naprężeń, włączając do tego ich relaksację, z wpływem choćby zanieczyszczeń czy niedopasowania stałych sieciowych prowadzi do różnych ewolucji krzywych naprężenia w czasie wzrostu.

Tematyka wszystkich prac stanowiących podstawę poniższego wniosku habilitacyjnego dotyczy opisu procesów zachodzących podczas wzrostu cienkich warstw polikrystalicznych. Jako metodę badawczą zastosowano symulacje metodą dynamiki molekularnej, która jest swoistym doświadczeniem, dającym możliwości wniknięcia w badany układ na poziomie atomowym i zbadania procesów nieosiągalnych w realnym doświadczeniu. Do najważniejszy celów postawionych w trakcie realizacji badań należą:

- 1. próba szerszego wyjaśnienia źródeł naprężeń w czasie wzrostu warstw polikrystalicznych we wczesnym etapie wzrostu, a w szczególności ich korelacji z morfologią osadzanego materiału,
- 2. zbadanie wpływy dyfuzji na wzmacnianie lub osłabianie naprężeń w osadzonych warstwach,
- wpływ temperatury i szybkości osadzania na chropowatość osadzanego materiału i ich związek z naprężeniami,
- 4. określenie bezpośredniego wpływu podłoża na strukturę osadzonych warstw na skutek ich wzajemnego niedopasowania,
- 5. zbadanie mechanizmów umożliwiających relaksację naprężeń w osadzonym materiale, na przykład zjawisko mieszania, czy transformacje strukturalne w osadzonym materiale.

#### Model

Badania przeprowadzono metodą dynamiki molekularnej w układzie trójwymiarowym w zespole kanonicznym. Dynamika molekularna, jako metoda badawcza, pozwala na badanie ewolucji w czasie układu oddziałujących ze sobą cząsteczek lub atomów, których równania ruchu Newtona są rozwiązywane numerycznie [27]. Układ symulacyjny miał kształt prostopadłościanu. Na dole układu zostało umieszczone nieruchome podłoże tworzące strukturę regularną ściennie centrowaną. Osadzane cząsteczki były generowane na pewnej wysokości nad podłożem i uwalniane w jego kierunku ze stałą szybkością osadzania V oraz energią kinetyczną  $E_k$  zależnymi od założonych warunków prowadzenia procesu. W kierunku x, y zastosowano periodyczne warunki brzegowe a od góry układ był zamknięty odbijającą ścianą. Proces osadzania składał się z dwóch powtarzających się kroków: kreacji cząsteczki i uwalniania jej w kierunku podłoża oraz równowagowania całego układu w danej temperaturze T.

W symulacjach opartych na dynamice molekularnej oprócz założenia warunków początkowych potrzeba określić oddziaływania jakie panują w układzie. Przyjęto dwa typy oddziaływań. Jedną grupę stanowiły symulacje w których oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami opisywał potencjał Lennard-Jonesa (12-6) [28].

$$U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] & r \leqslant r_{max} \\ 0 & r > r_{max} \end{cases},$$
(1)

gdzie r jest odległością pomiędzy atomami o rozmiarze  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  jest głębokością studni potencjału a  $r_{max} = 4.5\sigma$  jest odległością zasięgu potencjału.

W drugiej grupie zastosowano bardziej rzeczywisty typ oddziaływań oparty na metodzie atomu zanurzonego w chmurze elektronów (*ang. Embedded Atom Method, EAM*). Wywodzący się z teorii funkcjonału gęstości model zakłada, że energia oddziaływań zależy nie tylko od bezpośredniego oddziaływania atomów ale także od wpływu otaczających je elektronów [29,30]. W metodzie tej energia całkowita wynosi:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i} F_i(\rho_i), \quad \rho_i = \sum_{j} f(r_{ij})$$
(2)

Potencjał Morse'<br/>a $\phi(r),$ funkcja opisująca gestość elektronow<br/>ąf(r)oraz $F(\rho)$  dane są wzorami:

$$\phi(r) = \frac{e^{-\alpha \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)} A}{\left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20} + 1} - \frac{e^{-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)} B}{\left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20} + 1},\tag{3}$$

$$f(r) = \frac{fe \, e^{-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)}}{\left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20} + 1} \tag{4}$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} Fn_i \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0.85\rho_e$$
(5)

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad \rho_n \leqslant \rho < \rho_o, \quad \rho_o = 1.15\rho_e \tag{6}$$

$$F(\rho) = Fe\left(1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\eta}\right) \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\eta}, \quad \rho \ge \rho_o \tag{7}$$

gdzie  $r_e$ ,  $\rho_e$ , A, B,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $f_e$ ,  $Fn_i$ ,  $F_i$ , Fe,  $\eta$  są parametrami dla konkretnych metali a funkcja  $F(\rho)$  jest energią zanurzania to znaczy energią jaka jest potrzebna do umieszczenia wybranego atomu w chmurze elektronów o gęstości  $\rho$ .

W pracach, opisywanych w niniejszym autoreferacie, dotyczących osadzania srebra, miedzi i żelaza na złocie użyto EAM z potencjałem i wartościami parametrów dla tych metali opisanymi w pracach [31,32]. Podstawową wielkością mierzoną we wszystkich symulacjach było naprężenie jakie występowało w trakcie wzrostu. Naprężenie jest bezpośrednio określone przez położenie atomów wynikające z oddziaływań międzyatomowych. Zastosowanie dynamiki molekularnej pozwoliło w prosty sposób obliczyć naprężenia występujące w trakcie osadzania z wyrażenia opartego na równaniu Clausiusa na ciśnienie gazu [33]. W obliczeniach symulacyjnych stosowałem zarówno wyrażenie pozwalające obliczyć tzw. naprężenie virialne [34,35] oraz naprężenie atomowe [36,37]. Oba te wyrażenia pochodzą bezpośrednio z wyrażenia Clausiusa a różnią się tylko sposobem zliczania i uśredniania wartości naprężeń:

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{1}{\Omega_i} \left( m_i v_i \otimes v_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{N} \boldsymbol{r_{ij}} \otimes f_{ij} \right) \right\}$$
(8)

gdzie  $m_i$  jest masą,  $v_i$  prędkością,  $\Omega_i$  jest objętością atomu typu i,  $\mathbf{r}_{ij}$  jest wektorem pomiędzy atomami a  $f_{ij}$  jest siłą, zaś N całkowitą liczba atomów w domenie.

Tak obliczone naprężenie jest tensorem, którego diagonalne elementy  $S_{xx}$ ,  $S_{yy}$  oraz  $S_{zz}$  odpowiadają naprężeniom w kierunku osi x, y oraz z. W dalszej części będzie używane naprężenie biaxialne obliczone ze wzoru  $S_{xy} = (S_{xx} + S_{yy})/2$ , które odpowiada naprężeniu w płaszczyźnie podłoża.

●∫Ek

#### **Omówienie** prac

Moje zainteresowanie zjawiskiem występowania naprężeń w cienkich warstwach metalicznych zapoczątkowane zostało nawiązaniem współpracy z Katedra Fizyki Stosowanej Politechniki Lubelskiej. Współpraca zaowocowała grantem 3T08A 027 28 oraz pracą H1, w której wyniki symulacyjne zostały w sposób jakościowy odniesione do wyników doświadczalnych. Praca, w części doświadczalnej dotyczyła osadzania warstw miedzi na podłożu krzemowym metodą naparowania próżniowego. W części doświadczalnej otrzymano typowe kształty krzywych naprężenia charakterystyczne dla metali o wysokiej mobilności. W początkowym etapie wzrostu obserwowano szczątkowe

kierunek wzrostu podłoże Rysunek 2: Model symulacyjny użyty w pracach H1, H2, H3, H6. naprężenia ściskające w warstwie, które przechodziły w rozciągające, by wreszcie po osią-

gnięciu maksimum znowu dążyć do naprężeń ściskających lub rozciągających zależnie od szybkości osadzania w trzeciej fazie wzrostu. Tego typu zachowanie naprężeń jest często obserwowane w układach charakteryzujące się wzrostem typu Volmera–Webera dla metali o wysokiej mobilności atomów [11]. W zbudowanym modelu symulacyjnym, pokazanym na rysunku 2, użyłem jako metody badawczej dynamiki molekularnej. Oddziaływania pomiędzy atomami opisane były potencjałem Lennard–Jonesa (12-6). W założonym modelu wszystkie cząsteczki miały ten sam rozmiar i oddziaływały ze sobą z tą samą siłą.

Jak pokazano na rysunku 3, w początkowym etapie wzrostu nukleacja i wzrost krystalitów są źródłem niewielkich naprężeń ściskających. Następnie, w momencie całkowitego zapełnienia podłoża przez osadzany materiał występuje maksimum naprężeń rozciągających. Pomimo użycia prostego modelu otrzymano jakościowo zgodne wyniki z wynikami doświadczalnymi, szczególnie z tymi dla niskich szybkości osadzania. Obecne na powierzchni zanieczyszczenia powodują wzrost naprężenia rozciągającego w osadzonym materiale [11]. Ponadto pokazano, że ewolucja średniego rozmiaru krysta-



Rysunek 3: Średnie naprężenie (a) oraz średni rozmiar aglomeratu (b) w funkcji ilości osadzanego materiału, rysunki z pracy H1.

litów bezpośrednio koreluje obserwowanym w układzie naprężeniem. Koalescencja ziaren osadzonego materiału powoduje wzrost naprężenia rozciągającego w układzie i skutkuje pojawieniem się maksimum na krzywej naprężeń [20–22]. Jako ciekawostkę można dodać, że rysunek przedstawiający konfiguracje osadzanych atomów otrzymanych z symulacji posłużył jako tło na okładkę czasopisma w którym ukazała się praca **H1**. W pracy **H1** zaobserwowałem, że wraz ze wzrostem szybkości osadzania miedzi zmienia się kształt krzywej naprężeń w III etapie wzrostu. Pomyślałem wtedy, że interesującym byłoby zbadanie wpływu parametrów prowadzenia procesu osadzania, takich jak temperatura, szybkość osadzania, czy energia osadzanych cząsteczek na morfologię powierzchni i korelujące z nią naprężenie.

W pracy H2 pokazano, że chropowatość układu [28] zależy od temperatury i bezpośrednio koreluje z naprężeniami. W czasie koalescencji ziaren (dla pokrycia około 2ML, patrz rysunek 4) największą chropowatość wykazują układy osadzane w najniższych temperaturach. Mała dyfuzja sprzyja tworzeniu się nieregularnych i dużych krystalitów, które w procesie łączenia dają bardziej chropowatą powierzchnię (rysunek 2 z pracy H3). W czasie łączenia powstaje naprężenie rozciągające tym większe im łączą się większe i bardziej nieregularne ziarna. Ponadto niska temperatura ogranicza możliwość wypełniania granic międzyziarnowych mogących być źródłem naprężeń ściskających. Naprężenia pokazane w pracach H2 i H3 w czasie koalescencji osiągają większe maksima dla niższych temperatur. Wyniki te potwierdzają teorię kinetyczną Chasona [25]. Dalszy wzrost warstwy powoduje szybki spadek chropowatości i pojawienie się minimum na rysunku 4.

Proces koalescencji doprowadził do otrzymania dwóch typów powierzchni. Chropowatej, zawierającej dużo defektów i granic międzyziar-



Rysunek 4: Interpolowana chropowatość w funkcji grubości osadzanego materiału dla różnych temperatur danych na wykresie, rysunek z pracy H2.



Rysunek 5: Ułamek pojedynczych atomów w warstwach wewnętrznych w funkcji grubości osadzanego materiału, rysunek z pracy H3.

nowych i dość gładkiej utworzonej w wyższych temperaturach. Prowadzenie dalszego osa-

dzania skutkuje dalszym wzrostem warstw. Przybywające nowe atomy będą konkurowały o miejsce na powierzchni oraz o miejsce wewnątrz materiału z tymi uprzednio osadzonymi.



Chropowata warstwa będzie bardziej "chłonna" i atomy wnikające w granice międzyziarnowe będą źródłem naprężeń ściskających [25]. Na skutek tego zjawiska chropowatość dla niższych temperatur będzie nieznacznie niższa niż odpowiednio dla wyższych (krzywe z rysunku 4 dla pokrycia większego od 6ML). Dodatkowo obliczone ułamki ilości pojedynczych atomów znajdujących się wewnątrz osadzonych warstw (patrz rysunek 5) wskazują na chętniejsze przebywanie atomów wewnątrz osadzonych warstw dla niższych temperatur.

Rysunek 6: Model ze wstępnie osadzonymi ziarnami zastosowany w pracach H4, H5, H7.

W pracach H4 i H7 rozważano osadzanie atomów na podłożu wstępnie pokrytym waskimi porami symulującymi ziarna materiału, (rysunek 6). Większość modeli dotyczących źródeł naprężeń w osadzonych warstwach podaje ziarna i granice międzyziarnowe jako ważny czynnik w kreowaniu naprężeń. Użycie takiego modelu miało pomóc w obserwacji mechanizmu wzrostu naprężeń ściskających na skutek wypełniania obszarów pomiędzy ziarnami przez osadzone

atomy. W trakcie osadzania następuje topnienie tak spreparowanego podłoża i jednoczesny wzrost na nim warstw. Osadzane atomy mogą penetrować przestrzeń pomiędzy ziarnami i zajmować miejsca bezpośrednio na podłożu dając wkład rozciągający do naprężenia lub wnikać w granice międzyziarnowe stopionych ziaren dając naprężenia ściskające [25].

W pracy H4 pokazano, że dla temperatury zredukowanej<sup>1</sup> wyższej niż 0.20 występuje topnienie materiału w ziarnach. Topniejące ziarna zmniejszają możliwość kontaktu osadzanych atomów z podłożem (mniejsze składowe rozciągające), a jednocześnie zwiększają powierzch-



Rysunek 7: Profile gestości obliczone dla ziaren o szerokości 6a i odległości pomiędzy nimi równej 4a. Mały rysunek przedstawia napreżenia policzone tylko dla osadzonych atomów, rysunki z pracy H4.

nię kontaktu z nowymi atomami dając w efekcie większy wkład naprężeń ściskających do całkowitego naprężenia (patrz rysunek 7). W efekcie wyższe temperatury sprzyjają większemu całkowitemu naprężeniu ściskającemu w układzie. Wyniki te są w bardzo do-

 $<sup>{}^{1}</sup>T^{*} = k_{B}T/\varepsilon$ , gdzie  $k_{B}$  jest stałą Boltzmanna

brej zgodności z pracami doświadczalnymi pokazującymi wzrost naprężeń ściskających w pierwszej fazie wzrostu. Ponadto potwierdzają teorię kinetyczna Chasona [25], dotyczącą kreowania naprężeń ściskających przez wnikające w granice międzyziarnowe atomy.

W pracy H7, opierającej się na takim samym modelu jak poprzednio omawiana praca (H4), rozważano osadzanie atomów o mniejszej średnicy na podłożu zupełnie pokrytym osadzanym materiałem (warstwa buforowa, odstęp pomiędzy ziarnami równy zero). Już na samym wstępie zauważono, że warstwa buforowa ulega jakiejś transformacji, co skutkuje diametralnie różnymi wartościami naprężeń w kierunku osi x oraz y. Anizotropia naprężeń jest zjawiskiem trwałym, który nie ulega zaburzeniu przez osadzane atomy. W celu bliższego zbadania przyczyn takiego zachowania zastosowano procedurę (uwzględniając tylko czynnik strukturalny) pozwalającą na obliczenie profili intensywności rozpraszania promieni rentgenowskich na podstawie współrzędnych atomów otrzymanych z symulacji [38, 39]. Ta metoda pozwala na określenie charakterystycznych odległości występujących pomiędzy atomami w badanej próbce w dowolnym kierunku krystalograficznym i w przypadku obliczeń teoretycznych właściwie nie ma żadnych ograniczeń. Analiza obliczonych profili intensywności rozpraszania pokazała, że warstwa buforowa ulega rekonstrukcji (1x2) typu "row-pairing" w całej objętości [40]. Rekonstrukcja jest zjawiskiem powszechnym występującym szczególnie powierzchniowo i jest jednym ze sposobów relaksujących naprężenia, szczególnie rozciągające [41]. Fragment zrekonstruowanej osadzonej warstwy pokazano na rysunku 8.

W czasie wzrostu, wpływ na naprężenia, oprócz procesów dynamicznych zachodzących pomiędzy osadzonymi warstwami zależnych od temperatury, energii czy szybkości osadzania, ma także podłoże. W tym przypadku najczęstszym powodem pojawiania się naprężeń jest wzajemne niedopasowanie stałych sieciowych osadzonych warstw materiału i podłoża. Zależnie od znaku tego niedopasowania relaksacja naprężeń może być osiągnięta przez zwiększenie lub zmniejszenie gęstości atomów w osadzanych warstwach. Często prowadzi to do różnych form relaksacji powierzchni [42, 43].



Rysunek 8: Przykład otrzymanej rekonstrukcji.

W pracy **H6** podjęto próbę określenia wpływu wzajemnego niedopasowania osadzonych warstw i podłoża na naprężenie. Wykazano, że istnieje pewna wielkość graniczna wzajemnego niedopasowania. Powyżej tej wartości układy ulegały naprężeniom, których kształt był charakterystyczny jak dla układów o niskiej mobilności atomów (według kryterium Abermanna [11]). Poniżej tej wartości było odwrotnie. Na podstawie obliczonych profili intensywności rozpraszania promieni rentgenowskich wykazano, że niezależnie od wielkości osadzanych atomów (różna wielkość wzajemnego niedopasowania) osadzony na podłożu materiał zawsze przyjmował strukturę krystalograficzną zgodną z podłożem. Ponadto występujące duże naprężenia w pierwszej warstwie osadzonego materiału spowodowane były dość dużą deformacją tej warstwy.

Przedstawione do tej pory prace skupiały się na badaniu źródeł naprężeń w kolejnych etapach wzrostu warstw polikrystalicznych. Prace **H4** i **H7** dotyczyły wzrostu osadzanych warstw na wstępnie osadzonym materiale imitującym ziarna. Praca **H5** dotyczy podobnej tematyki ale użyty inny model obliczania oddziaływań (EAM) pozwolił na zaobserwowanie nowych zjawisk obserwowanych doświadczalnie. Przeprowadzone symulacje dotyczące osadzania miedzi na pokrytym ziarnami złota podłożu pokazały, że ziarna złota w trakcie osadzania ulegają naprężeniom ściskającym. Osadzane atomy miedzi wypełniają wolne obszary pomiędzy ziarnami jak również osadzają się na ziarnach.

W obu przypadkach proces ten prowadzi do wytworzenia naprężeń ściskających. Przy czym, naprężenia ściskające wynikające z kontaktu z podłożem mają znacznie większe wartości (rysunek 9b, Ls=1*a* i 10*a*). Ponadto wynik pokazany na rysunku 9a potwierdził przewidywania teorii Cammarata [16, 17] mówiącej, że im mniejsze ziarno tym ulega ono większemu naprężeniu ściskającemu na skutek efektu Younga-Laplace'a.

Załamanie się trendu zmian naprężeń całkowitych w okolicach 1ML (rysunek 7 z **H5**) dowodzi, że pojawia się nowy mechanizm generujący naprężenia rozciągające w warstwie.



Rysunek 9: Naprężenia występujące w trakcie osadzania policzone tylko dla atomów znajdujących się w ziarnach złota (a) oraz ziarnach miedzi (b), rysunki z pracy H5.

Jedynym możliwym w tej sytuacji jest proces łączenia się ziaren [13]. Łączeniu ulegają wszystkie obecne w układzie ziarna, niezależnie od rodzaju materiału z którego powstały. Wielkość tych naprężeń jest stosunkowo niewielka, lecz tym większa im większe ziarna ulegają łączeniu (rysunek 9a). Obecne w układzie atomy miedzi raczej opóźniają proces łączenia niż mu sprzyjają.

W trakcie przygotowywania wyników do pracy H7 zauważyłem, że w niektórych sytuacjach osadzone warstwy ulegają samoistnej transformacji strukturalnej. Zmiany strukturalne mają bezpośrednie odzwierciedlenie w obserwowanym naprężeniu. Tak zrodził się pomysł wykonania prac **H8** i **H9**, w których przeprowadzono osadzanie atomów miedzi, srebra i żelaza na podłożu pokrytym kilkoma warstwami złota. Użyty model symulacyjny pokazano na rysunku 10. W otrzymanych wynikach zaobserwowano trzy różne typy zachowania osadzonych metali. Porównując stałe sieciowe tych metali  $a_{Fe} = 2.86$ Å,  $a_{Cu} = 3.62$ Å oraz  $a_{Ag} = 4.09$ Å względem stałej sieciowej wstępnie osadzonych warstw złota ( $a_{Au} = 4.08$ Å) należałoby się spodziewać innego rozkładu naprężeń niż tych przedstawionych na rysunku 11, chociażby na skutek wzajemnego niedopasowania stałych sieciowych.



Szczegółowa analiza profili intensywności rozpraszania promieni rentgenowskich obliczonych z danych symulacyjnych pokazała, że we wszystkich przypadkach atomy złota w warstwie buforowej ulegają rekonstrukcji (1x2) typu "row-pairing". Rekonstrukcja zachodzi objętościowo we wszystkich warstwach złota. Jej trwałość zależy od typu osadzanych atomów. Niestety atomy srebra i żelaza zaburzają uporządkowaną zrekonstruowaną strukturę złota, które powraca do struktury regularnej ściennie centrowanej. Tylko trzeci osadzany metal (Cu) nie zaburza rekonstrukcji w złocie i kontynuuje wzrost zgodny z zrekonstruowanymi warstwami, co tłumaczy dość duże naprężenia ściskające występujące w warstwach miedzi. Osadzane srebro, pomimo dość zbliej zaburza rekonstrukcję złota. Oba metale tworzą strukturę regularną

Rysunek 10: Model ze wstępnie osadzoną warstwą buforową zastosowany w pracach H8, H9.

żonej stałej sieciowej zaburza rekonstrukcję złota. Oba metale tworzą strukturę regularną ściennie centrowaną.

Dane dyfrakcyjne przedstawione w pracy H8 pokazały dość dobre dopasowanie warstw srebra do warstw złota. Porównując stałą sieciową srebra i złota można by się spodziewać występowania naprężeń rozciągających w warstwach srebra. Tymczasem tak nie jest. Badania dyfrakcyjne pokazały wysokie nieuporządkowanie w tych warstwach spowodowane obecnością licznych defektów i dużą chropowatością na powierzchni. Zastosowany prosty model obliczania naprężeń w zależności od odległości od podłoża (H8) pokazał, że obserwowane naprężenie



Rysunek 11: Ewolucja naprężenia w osadzonych warstwach wybranych metali, rysunek z pracy H8 i H9.

jest sumą trzech naprężeń ściskających występujących na powierzchni osadzanej warstwy, wewnątrz w części homogenicznej oraz naprężeń występujących w obszarze międzyfazowym Ag/Au. Najsilniejsze naprężenie ściskające występuje w warstwach powierzchniowych i to ono ma decydujący wpływ na wielkość naprężenia całkowitego. Podobnie Friesen w pracy [18] zauważył, że źródłem naprężeń ściskających w trzeciej fazie wzrostu (po koalescencji) może być obecność defektów w osadzanej warstwie.

Trzeci osadzany metal zachowuje się jeszcze inaczej. Już pierwsze atomy żelaza powodują zniszczenie zrekonstruowanych warstw złota i ich powrót do struktury regularnej ściennie centrowanej. Obserwacje te są zgodne z wnioskami Bluma i współpracowników [43], że niewielka ilość atomów żelaza powoduje zanik rekonstrukcji w złocie. Analiza profili intensywności rozpraszania pokazała, że żelazo w powierzchniowych warstwach jest dość nieuporządkowane zaś w głębszych dopasowuje się do struktur złota. Takie zachowanie powinno skutkować dużą wartością naprężenia ściskającego. Żelazo, początkowo ulega naprężeniom ściskającym, lecz bardzo szybko przechodzą one w naprężenia rozciągające. Tak szybka zmiana spowodowana jest obrotem warstw żelaza względem względem złota o 45°. Obliczone profile rozpraszania dla obróconych warstw żelaza ujawniają pojawienie się charakterystycznych odległości praktycznie równych stałej sieciowej dla struktury regularnej przestrzennie centrowanej żelaza.

#### Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań symulacyjnych potwierdziły, opisywane przez analityczne modele, różne mechanizmy wytwarzania naprężeń w cienkich warstwach polikrystalicznych. Wskazały nowe mechanizmy mogące powodować relaksację bądź wzmocnienie naprężeń występujących czasie wzrostu warstw. Najważniejsze osiągnięcia wynikające z przeprowadzonych badań można zawrzeć w następujących punktach:

- pokazałem, że we wczesnym etapie wzrostu kreacja zarodków i ich wzrost powoduje występowanie naprężeń ściskających w układzie,
- koalescencja ziaren jest źródłem naprężeń rozciągających, maksymalny rozmiar ziaren w trakcie łączenia bezpośrednio koreluje z maksymalna wartością naprężenia rozciągającego w układzie,
- występowanie maksimum naprężeń w trakcie łączenia ziaren potwierdza przewidywania teorii [20–22],

- niska temperatura prowadzenia procesu osadzania sprzyja większej chropowatości powierzchni, która w czasie koalescencji jest źródłem większych naprężeń rozciągających,
- prowadzenie procesu osadzania w niskiej temperaturze ogranicza zachodzące procesy dyfuzyjne i osłabia powstawanie naprężeń ściskających generowanych na skutek wnikania atomów w granice międzyziarnowe zgodnie z teorią Chasona [25],
- pokazano, że podłoże o właściwościach rozciągających będzie powodowało rekonstrukcję osadzanego materiału,
- zaobserwowano anizotropię naprężeń w kierunku osi x i y, która miała bezpośrednie odniesienie do budowy strukturalnej osadzonych warstw,
- udowodniono, że rodzaj podłoża ma decydujący wpływ na naprężenia w osadzonym materiale. Zmieniając wzajemne niedopasowanie osadzanego materiału względem podłoża otrzymano krzywe naprężeń charakterystyczne zarówno dla materiałów o wysokiej mobilności, jak też o niskiej,
- podłoże zawsze miało decydujący wpływ na pierwszą (najbliższą) warstwę niezależnie od przyjętego promienia oddziaływania potencjału,
- otrzymane wyniki potwierdziły teorię Cammarata [16, 17] dotyczącą źródeł naprężenia ściskającego. Mniejsze ziarna ulegają większemu naprężeniu ściskającemu na skutek tak zwanego efektu Younga-Laplace'a,
- osadzone warstwy złota posiadające strukturę regularną ściennie centrowaną na skutek wpływu podłoża ulegały rekonstrukcji objętościowej tak zwanej "row -pairing",
- osadzanie miedzi na warstwach zrekonstruowanego złota nie powodowało zaburzenia rekonstrukcji, miedź kontynuowała wzrost zgodny z symetrią niższych warstw złota,
- jeżeli osadzanym metalem było żelazo to skutkowało to zaburzeniem rekonstrukcji w złocie i jego powrót do wcześniejszego uporządkowania. Ponadto, w trakcie osadzania warstwy żelaza tworzyły, na powierzchni złota, uporządkowaną strukturę regularną wewnętrznie centrowaną. Warstwy żelaza były obrócone względem warstw złota o 45°, oba metale relaksowały w ten sposób naprężenia,

- warstwy srebra, podobnie jak żelaza, zaburzały rekonstrukcję w złocie i kontynuowały wzrost zgodny z symetrią warstw złota,
- pokazano, że w warstwach srebra osadzonych na złocie największe naprężenie występuje w warstwach powierzchniowych i jest spowodowane obecnością różnego rodzaju defektów. Wyniki te są w bardzo dobrej zgodności z teorią Friesena [18] a dotyczącą źródeł naprężeń ściskających w trzeciej fazie wzrostu powodowanych przez defekty.

#### 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moje zainteresowania modelowaniem procesów fizykochemicznych metodami symulacyjnymi sięgają ostatniego roku studiów, kiedy poznałem prof. dr hab. Andrzeja Patrykiejewa. Praca magisterska wykonana pod jego kierunkiem dotyczyła badań adsorpcji metodą Monte Carlo w układzie siatkowym. W ciągu dalszej pracy na stanowisku asystenta rozwijałem dalej moje zainteresowania metodami symulacyjnym. W 1997 roku odbyłem staż na Uniwersytecie w Mainz u prof. Kurta Bindera. Praca z tamtejszą grupą badawczą pozwoliła mi się zapoznać z nowymi technikami stosowanymi w symulacjach komputerowych i pogłębiła moją wiedzę o przemianach fazowych zachodzących w układach adsorpcyjnych. Po uzyskaniu stopnia doktora, moje zainteresowania zaczęły się zmieniać w kierunku modelowania bardziej rzeczywistych układów. Zainteresowałem się problem wszechobecnych naprężeń, a szczególnie naprężeniami występującymi podczas osadzania próżniowego w metalicznych układach cienkowarstwowych. Nawiązana współpraca z Katedrą Fizyki Stosowanej Wydziału Mechanicznego Politechniki Lubelskiej a szczególnie z prof. dr hab. Grzegorzem Gładyszewskim i dr Dariuszem Chocykiem zaowocowała dwoma wspólnymi projektami badawczymi i szeregiem prac. Wspólne badania, poza wymienionymi w autoreferacie, dotyczyły wpływu warunków prowadzenia procesu na naprężenia występujące w układach metalicznych otrzymanych metodą osadzania elektrolitycznego. Ponadto badaliśmy mechanizmy relaksujące badź wzmacniające napreżenia występujące w trzeciej fazie wzrostu w warstwach metalicznych (jedno i dwu warstwowych) poprzez przerywanie i wznawianie procesu osadzania.

Jednocześnie starałem się rozwijać moje dotychczasowe zainteresowania naukowe w swojej rodzimej grupie badawczej. W tym czasie realizowałem dwa projekty badawcze, których kierownikiem był prof. dr hab. Andrzej Patrykiejew. Dotyczyły one wpływu geometrii i właściwości powierzchni na zachowania płynów jedno i dwuskładnikowych oraz przemian fazowych w niejednorodnych układach dwuskładnikowych. W czasie realizacji tych projektów wyjechałem na dwa miesiące do Instytutu Technologii Chemicznej w Pradze. Nabyłem wtedy cennych doświadczeń naukowych związanych z symulacjami metodą dynamiki molekularnej.

Moje przyszłe plany naukowe związane są z modelowaniem metodami symulacyjnymi relaksacji naprężeń w układach metalicznych zawierających w swojej budowie dwie lub trzy warstwy kolejno osadzonych metali. Kolejnym ciekawym projektem, który chciałbym realizować jest badanie naprężeń podczas rozłupywania i cięcia na poziomie atomowym materiałów metalicznych o różnych strukturach krystalograficznych. W szczególności predyspozycji warstw krystalicznych do pękania w określonych kierunkach krystalograficznych.

Vicatoretri T.

#### Literatura uzupełniająca

- S.M. Spearing, Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS), Acta Mater 48 (2000) 179
- [2] D.H. Kim, J.H. Ahn, W.M. Choi, H.S. Kim, T.H. Kim, J.Z. Song, et al., Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits, Science 320 (2008) 507
- [3] D. Sander, The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 603
- [4] S Li, Y Wu, W Liu, Y Zhao, Control of band structure of van der Waals heterostructures: Silicene on ultrathin silicon nanosheets, Chem. Phys. Lett. 609 (2014) 161
- [5] R. Koch, Stress in evaporated and sputtered thin films a comparison, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 1973
- [6] F.C. Frank, J.H. van der Merwe, One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory ,Proc. R. Soc. London A, 198 (1949) 205
- [7] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in ubersattigten Gebilden/Classical theory of homogenous formation of spherical nuclei, Z. Phys. Chem. 119 (1926) 277
- [8] I.N. Stranski, L. Krastanov, Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb, Akad. Wiss. Wien 146 (1937) 797
- R. Abermann, R. Koch, The internal stress in thin silver, copper and gold films, Thin Solid Films 129 (1985) 71
- [10] R. Koch, The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films, J.Phys.:Condens. Matter 6 (1994) 9519
- [11] R. Abermann, Measurements of the intrinsic stress in thin metal films, Vacuum 41 (1990) 1279
- [12] B.W. Sheldon, A. Rajamani, A. Bhandari, E. Chason, S.K. Hong, R. Beresford, Competition between tensile and compressive stress mechanisms during Volmer-Weber growth of aluminum nitride films, J. Appl. Phys. 98 (2005) 043509

- [13] J.A. Floro, S.J. Hearne, J.A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S.C. Seel, C.V. Thompson, The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer–Weber thin films, J. Appl. Phys. 89 (2001) 4886
- [14] A.L. Shull, F. Spaepen, Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers, J. Appl. Phys. 80 (1996) 6243
- [15] M. Laugier, Adhesion and internal stress in thin films of aluminium, Thin Solid Films 79 (1981) 15
- [16] R.C. Cammarata, Surface and interface stress effects in thin films, Prog. Surf. Sci. 46 (1994) 1
- [17] R.C. Cammarata, T.M. Trimble, D.J. Srolovitz, Surface stress model for intrinsic stresses in thin films, J. Mater. Res. 15 (11) (2000) 2468
- [18] C. Friesen, S.C. Seel, C.V. Thompson, Reversible stress changes at all stages of Volmer-Weber film growth, J. Appl. Phys. 95(3) (2004) 1011
- [19] C. Friesen, C.V. Thompson, Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Volmer–Weber thin film growth, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 126103
- [20] R.W. Hoffman, Stresses in thin films: the relevance of grain boundaries and impurities, Thin Solid Films 34 (1976) 189
- [21] W.D. Nix, B.M. Clemens, Crystallite coalescence: a mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, J. Mater. Res. 14 (8) (1999) 3467
- [22] L.B. Freund, E. Chason, Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate, J. Appl. Phys. 89 (2001) 4866.
- [23] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts, Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, Proc. R. Soc. London, Ser. A 324 (1971) 301
- [24] F. Spaepen, Interfaces and stresses in thin films, Acta Mater. 48 (2000) 31
- [25] E. Chason, B.W. Sheldon, L.B. Freund, J.A. Floro, S.J. Hearne, Origin of Compressive Residual Stress in Polycrystalline Thin Films, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 156103
- [26] E. Chason, J.W. Shin, S.J. Hearne, L.B. Freund, Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature, and microstructure, J. Appl. Phys. 111 (2012) 083520

- [27] M.P. Allen, D.J Tildesley, Computer Simulation of Liquids Clarendon Press, Oxford, 1987
- [28] D.C. Rapaport, The art of molecular dynamics simulation, Cambridge University Press, Cambridge 2004
- [29] M.S. Daw, S. Murray, M. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, Phys. Rev. B 29 (1984) 6443
- [30] S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw, Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, Phys. Rev. B 33 (1986) 7983
- [31] X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley, Misfit-energy-increasing dislocationsin vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, Phys. Rev. B 69 (2004) 144113
- [32] H.N.G. Wadley, X.W. Zhou, R.A. Johnson, M. Neurock, Mechanisms, models and methods of vapor deposition, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 329
- [33] R. Clausius, On a mechanical theorem applicable to heat, Philos. Mag. 40 (1870) 122
- [34] S. Zhang, H.T. Johnson, G.J. Wagner, W.K. Liu, K.J. Hsia, Stress generation mechanisms in carbon thin films grown by ion-beam deposition, Acta Mater. 51 (2003) 5211
- [35] M. Zhou, A new look at the atomic level virial stress: on continuum-molecular system equivalence, Proc. R. Soc. Lond. A 459 (2003) 2347
- [36] Z.S. Basinski, M.S. Duesberry, R. Taylor, Influence of shear stress on screw dislocations in a model sodium lattice, Can. J. Phys. 49 (1971) 2160
- [37] Z.H. Hong, S.F. Hwang, T.H. Fang, Atomic-level stress calculation and two potentials for critical conditions of deposition process, Cryst. Growth Des. 8 (2008) 1191
- [38] D. Chocyk, G. Gładyszewski, Nonspecular X-ray scattering from multilayers: Monte Carlo simulations, Electron Technol. 31 (1998) 393
- [39] J.M. Cowley, Diffraction Physics, Elsevier, Amsterdam 1995
- [40] G.A. Somorjai, Y. Li, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, London 2010

- [41] C.E. Bach, M. Giesen, H. Ibach, T. L. Einstein, Stress relief in reconstruction, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4225
- [42] C. Günther, J. Vrijmoeth, R.Q. Hwang, R.J. Behm, Strain relaxation in hexagonally close-packed metal-metal interfaces, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 754
- [43] V. Blum, C. Rath, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, J.M. García, J.E. Ortega, J.E. Prieto, O.S. Hernán, J.M. Gall A.L. Vázquez de Parga, R. Miranda, *Fe thin-film growth on Au(100): A self-surfactant effect and its limitations*, Phys. Rev. B 59 (1999) 15966