

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Кафедра прикладної математики та  
моделювання складних систем

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА  
**МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВИХ НАНОСТРУКТУР**

Завідувач випускової

кафедри:

к. ф.-м. н., доцент І. В. Коплик

Керівник роботи:

д. ф.-м. н., проф. О. А. Гончаров

Виконавець:

Студент факультету ЕЛІТ,

гр. ПМ – 61

О. В. Фесенко

Затверджено на засіданні кафедри "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2020 року, протокол №

Суми – 2020

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з 33 сторінок, 9 рисунків та 21 використаного джерела літератури.

Об'єкт дослідження – процес формування плівкової наноструктури на прикладі формування нітриду перехідного металу кубічної структури.

Мета роботи – змодельовати процес утворення плівкової наноструктури методом Монте-Карло та проаналізувати вплив параметрів при її зростанні.

Методи дослідження – для моделювання мікроструктури та морфології зростання тонких плівок нітриду перехідного металу кубічної структури, нанесених методом реактивного магнетронного напилювання використовується метод Монте-Карло.

Модель будується на основі вже існуючих розрахунків та досвіді попередніх дослідників. Новизна цієї роботи полягає в одержанні власної моделі та подальшому її розвитку для отримання більш детального уявлення про процеси утворення та зростання плівкових наноструктур.

Практичне значення одержаної моделі полягає в тому, що такий клас матеріалів, як нітриди перехідних металів, широко застосовуються у виробництві та на промисловості, завдяки своїй стійкості до високих температур, що забезпечує високу твердість, хімічну інертність і термічну стабільність до 1000°C для специфічних сплавів, тому вони можуть бути застосовані в якості захисних і зносостійких покриттів для різальних інструментів.

Для покращення властивостей морфології таких плівкових наноструктур необхідно проводити дослідження структури матеріалів, з яких вони складаються, щоб забезпечити високу ефективність та збільшення терміну їх використання на промисловості.

Ключові слова: нітриди перехідних металів, метод Монте-Карло, математична модель, плівкова наноструктура, атомна дифузія, осадження атомів.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1</b> .....	6
<b>Літературний огляд</b> .....	6
1.1. Модель балістичного осадження.....	7
1.1. Формування плівкових наноструктур алюмінію .....	9
Висновки до розділу 1.....	15
<b>РОЗДІЛ 2</b> .....	17
<b>МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЗАДАЧІ ТА АЛГОРИТМ ЇЇ РЕАЛІЗАЦІЇ</b>	17
2.1. Моделювання наноструктури плівкової системи. Опис фізичного процесу .....	17
2.2. Математична модель .....	20
<b>РОЗДІЛ 3</b> .....	22
<b>РЕАЛІЗАЦІЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ</b> .....	22
3.1. Експериментальний розв’язок .....	22
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	26
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	27
<b>Додаток 1</b> .....	30

## ВСТУП

Такий клас матеріалів, як нітриди перехідних металів (НПМ), широко застосовуються у виробництві та на промисловості, завдяки своїй унікальній комбінації іонних, металевих і ковалентних зв'язків [1]. Їх стійкість до високих температур забезпечує високу твердість, хімічну інертність і термічну стабільність до 1000°C для специфічних сплавів, тому вони можуть бути застосовані в якості захисних і зносостійких покриттів для різальних інструментів. Вони також виявляють надпровідні властивості при критичних температурах [2]. Поточні експериментальні та теоретичні дослідження спрямовані на поліпшення їх механічних властивостей шляхом підвищення їх ударної в'язкості при збереженні їх твердості. Було доведено, що на тенденції пластичності в полікристалічних НПМ впливає мікроструктура плівки, яка може значно варіюватися в залежності від її товщини [3].

Контроль мікроструктури тонких плівок і морфології поверхні необхідний для того, щоб отримати прогрес у покращенні фізико-механічних властивостей тонких плівок НПМ. Проте це складне завдання, оскільки мікроструктура плівки залежить від досить великого числа взаємопов'язаних факторів. Вплив експериментальних параметрів, таких як температура підкладки, швидкість осадження, робочий тиск, характеристики потоку пара, а також геометрія камери осадження на отриману плівкову мікроструктуру і властивості можуть бути сприйняті у звичайному порядку, що навряд чи дозволяє точно контролювати елементарні процеси на атомному рівні, такі як взаємодія плазми з поверхнею, поверхнева дифузія, зіткнення атомів і тому подібне. Ці процеси регулюють еволюцію мікроструктури під час росту. Це стимулює необхідність розробки комплексних і прогнозних моделей, заснованих на чисельному моделюванні та реалізації багаторівневого підходу, здатного враховувати детальні атомні механізми в реалістичному розмірі системи й масштабі часу [4].

Для моделювання процесу росту плівкових наноструктур, використовується метод Монте-Карло. Суть цього методу полягає в отриманні великого обсягу експериментів випадкового процесу, який формується таким чином, щоб його ймовірнісні характеристики були такими ж, як аналогічні величини задач, які необхідно розв'язати. Це метод імітації для приблизного зображення реальних явищ, де єднаються аналіз чутливості й аналіз розподілу ймовірностей вхідних змінних. Він дає змогу побудувати модель, використовуючи при цьому мінімум даних, а також максимізувати значення тих, що використані в моделі. Побудова моделі починається з визначення функціональної залежності у реальній системі. Після чого можна одержати кількісний розв'язок, при використанні теорії ймовірності й таблиць випадкових чисел [5].

Тривимірною кінетичною моделлю Монте-Карло використовується для моделювання мікроструктури та морфології зростання тонких плівок нітриду перехідного металу кубічної структури, нанесених методом реактивного магнетронного напилювання. Модель заснована на жорсткій решітці і включає події осадження й дифузії, але кожна модель побудована на своїх власних умовах [6].

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Для відтворення процесу побудови наноструктурних поверхонь та прогнозування морфології зростання тонких плівок в технологічно значних масштабах часу і довжини застосовується моделювання методом Монте-Карло (ММК). З допомогою цього методу можна відтворювати стохастичну природу процесу зростання і реалізовувати різні атомні процеси, швидкості яких в ідеалі отримані з більш докладних і точних розрахунків, таких як молекулярна динаміка або методи, засновані на теорії функціонала щільності. За останні десятиліття в літературі було запропоновано декілька моделей Монте-Карло [7], заснованих на двовимірних або тривимірних жорстких решітках, причому деякі навіть враховують вплив енергетичної частки, але жоден з них спеціально не розглядав зростання НППМ під час реактивного розпилення, де необхідно враховувати як метали, так і азот для осадження і дифузії [8].

Необхідно зазначити, що модель, яка розглядається у даній роботі, заснована на жорсткій решітці й включає події осадження і дифузії як для натрію, так і для титану. Вона здатна відтворювати порожнечі й виступи, а також проводити огранювання поверхні. Моделювання проводиться за умови, що рівномірний потік вхідних частинок наближається до поверхні при нормальному падінні. Модель балістичного осадження характеризується параметром взаємодії, який імітує відстань захоплення, на якій вхідні частинки можуть прилипати до поверхні, що еквівалентно механізму захоплення поверхні. Розвиток граней є прямим наслідком дифузійної моделі, яка містить власну дифузійну анізотропію. Залежна від часу морфологічна еволюція аналізується кількісно для обчислення показника зростання  $\beta$  і показника шорсткості  $\alpha$ . Для щільних плівок нітриду титану значення  $\alpha \approx 0.7$  і  $\beta = 0.24$  отримані відповідно до існуючих експериментальних даних. На цьому етапі розглядається єдина решітка, але модель ММК буде розширена для обліку більш складних механізмів, таких

як анізотропна поверхнева дифузія і міграція кордонів зерен на початку конкурентного стовпчастого росту, що спостерігається в полікристалічних плівках на основі нітриду титану [9].

### 1.1. Модель балістичного осадження

Для ознайомлення з процесом балістичного осадження розглянемо дві дифузійні моделі, які засновані на різних способах розрахунку дифузійного бар'єра. Представлено вплив дифузійних моделей, а також основних параметрів осадження, що впливають на морфологію поверхні та еволюцію мікроструктури з товщиною плівки, таких як швидкість осадження і температура підкладки. Показники динамічного масштабування використовуються для кількісної характеристики отриманих результатів.

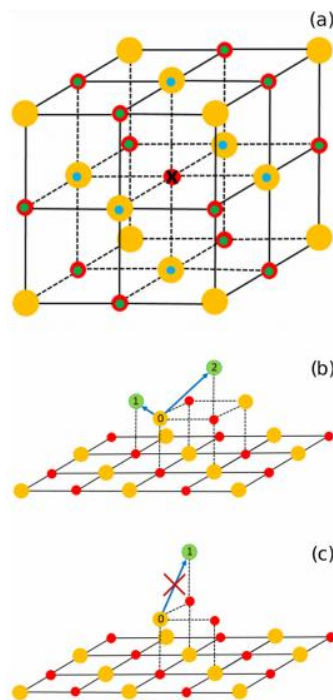


Рисунок 1. Тривимірні жорстка решітка

Система нітриду титану має кубічну структуру. Тривимірні жорстка решітка, отримана суперпозицією двох гранецентрованих підрешіток кубічної структури, металевої та азотної (рисунок 1) і орієнтована вздовж кристалографічної системи відліку [10].

На кожному етапі осадження, точка запуску вибирається випадковим чином над поверхнею, маючи початкові  $(x_i, y_i, z_i)$  координати. Процес балістичного осадження використовується коли траєкторія обчислюється вздовж напрямку  $(\theta, \varphi)$  і всі вузли підрешітки, які належать циліндру вздовж обчисленої траєкторії, вибираються в якості потенційних доступних місць для осадження. Радіусом циліндра,  $r_0$ , можна керувати, і цей параметр імітує параметр зіткнення (рисунок 2). Таким чином, ми прагнемо до моделювання більш реалістичних умов осадження, коли частинки потрапляють в пастку через ближні взаємодії з поверхнею на противагу класичним балістичним моделям, де вони слідуєть по прямолінійних траєкторіях до їх зіткнення з ділянкою поверхні [10].

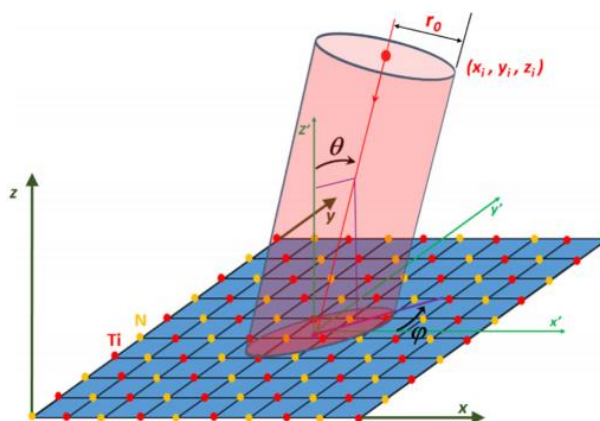


Рисунок 2. Модель балістичного осадження

Частинка буде прикріплюватися до першої зустрічної сторони стійкого осадження, причому стабільна сторона осадження являє собою порожню сторону, яка підпорядковується правилу поверхневого контакту (так само, як у випадку дифузії) [11].

При миттєвому позиціонуванні вхідної частинки на її траєкторії, пошук потенційно стійких вузлів здійснюється всередині півсфери, центр якої в положенні частинки має радіус, рівний  $r_0$ , орієнтований в прямому напрямку. Якщо в цій півкулі є кілька стійких місць осадження, але з різною  $E_{tot}$ , то вибирається найбільш енергетично стійке з них з мінімальною  $E_{tot}$  якщо є



кілька сторін, що мають однакову мінімальну  $E_{tot}$ , то будь-який з них може бути обраний з однаковою ймовірністю. На шляху до підкладки, що входить, частинка може протистояти «компактній поверхні». Це відбувається, коли всі потенційно доступні місця осадження, що належать до вищезгаданої півкулі, зайняті. У такому випадку частинка перестає йти далі й шукає стійку ділянку осадження на своїй конкретній підрешітці. Пошук триває до тих пір, поки сфера координування другого порядку останньої відвіданої сторони не зустрінеться з компактною поверхнею [11].

Необхідно зазначити, що поверхня підкладки розглядається як остання компактна поверхня, з якою зустрічна частинка може зустрітися і, врешті-решт, прикріпитися. Якщо стабільна ділянка осадження все ще не може бути знайдена, тоді вибирається нова вхідна частинка, і її відповідна траєкторія обчислюється з нових початкових  $(x_i, y_i, z_i)$  і кутів орієнтації  $(\theta, \varphi)$ .

## **1.2. Формування плівкових наноструктур алюмінію**

Розглянемо процес осадження металів на прикладі моделі формування плівкових наноструктур алюмінію. Модель Монте-Карло розглядає енергетичні та кінетичні властивості поверхні атомів, а також джерело походження осаджених атомів. На морфологію напилювання плівки впливають властивості атомів алюмінію під час зіткнення. Алюміній зазвичай осаджується магнетронною системою напилювання аргону під низьким тиском. Аргон іонізується в плазму і рухається з прискоренням до поверхні алюмінію з різницею потенціалів приблизно 400 В. Іони зіштовхуються при нормальному падінні на поверхню, виштовхуючи атоми алюмінію, які переважно нейтральні. При низьких тисках аргону в решітці більшість напилених атомів зберігають свою енергію та напрямок руху, поки вони не зіштовхнуться з її основою, після цього відбувається менше зіткнень

з молекулами газу. В іншому випадку вплив зіткнень на енергію та кутові розподіли має бути врахованим [12].

Кінетичні енергії та кути траєкторії напиленого атома можна обчислити методами молекулярної динаміки. У даному випадку модель молекулярної динаміки має температуру плавлення приблизно в межах  $20^{\circ}\text{C}$  від фактичного значення та поверхневу енергію в межах 20% від експериментальної. Початковою умовою обирається ціль (поверхня) для напилювання, що складається з концентрованого покриття алюмінію при температурі 400 K із загальною кількістю приблизно 2000 атомів алюмінію. Атоми аргону, які зіштовхуються, моделюються під час наближення до поверхні з кінетичною енергією 400 eV. Після приблизно  $0,2 \times 10^{-12}$  с після зіткнення з цільовим атомом, напилені атоми алюмінію залишають кристал і можна обчислити їх кути викиду та кінетичну енергію. Після проведення понад 500 таких дослідів, на поверхні було отримано кутові розподіли, подібні до емпіричної теореми косинусів, хоча менша частка атомів напилена під кутом, близьким до поверхні. Цей розподіл кутів використовується як вхідні дані для моделювання даного процесу методом Монте-Карло [13].

Крім властивостей напилених атомів, необхідно мати значення потенціальної енергії атомів на поверхні півки. Детальна модель молекулярної динаміки відображає ці дані. Рисунок 3 показує графік потенціальної енергії, як функцію взаємозв'язку кількості атомів на поверхні зі зниженою температурою. Алмази на рисунку 3 - це дані з декількох таких ділянок для кожного координаційного номера, і видно, що вони мають приблизно однакову енергію [14].

Важливий параметр для облицювання та розвитку текстури це енергія зв'язку адатомів на різних гранях кристала. Ці значення не задані безпосередньо на кривій на рисунку 3, оскільки енергія зв'язування – це фактично зміна загальної потенціальної енергії системи при видаленні адатома і розміщенні в точці, що перевищує діапазон взаємодії з кристалом. Хоча моделювання базується на енергіях зв'язку для алюмінію, результати

аналогічні для міді та інших гранецентрованих металів кубічної структури з однаковим упорядкуванням поверхневої енергії та кристалічної решітки [15].

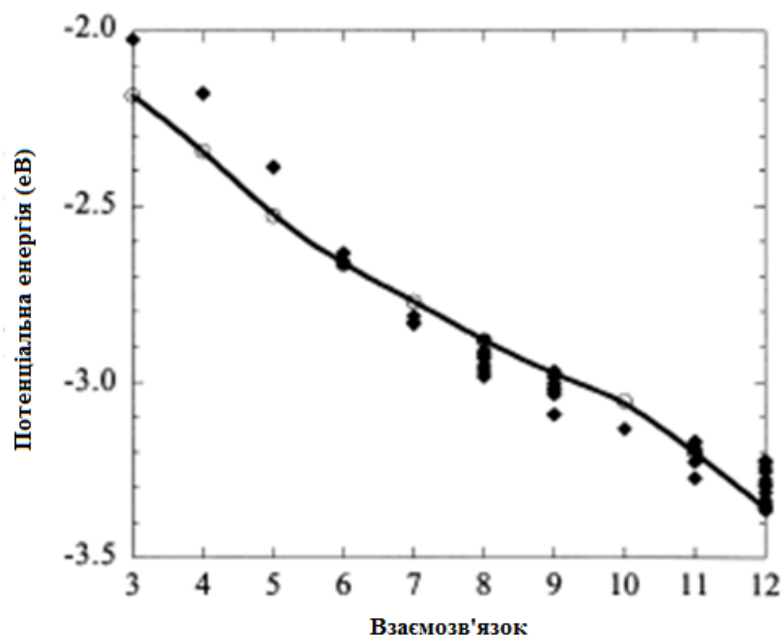


Рисунок 3. Потенціальна енергія та зв'язок кількості атомів алюмінію на поверхні кубічної структури при нульовій температурі

Решіткова модель Монте-Карло для алюмінію була параметризована з використанням цих енергій з метою наближення поведінки системи молекулярної динаміки. Хоча напилені плівки зазвичай мають полікристалічну структуру, модель Монте-Карло було спрощено, таким чином, щоб атоми знаходились лише на тих ділянках де є решітка кубічної структури. Моделювання осадження напилювання протікає шляхом вибору однієї з двох подій, нанесенням напиленого атома, або вибирається атом з поверхневої плівки для стрибка дифузії. Відносні ймовірності вибору цих подій залежать від умов, що моделюються. Зокрема, це залежить від співвідношення частоти бомбардування напилених атомів до частоти стрибків атомів на поверхню. Напилені атоми вводяться у випадкові місця на площині над підкладкою і присвоюються кутам, вибраним випадковим

чином, використовуючи, в більшості випадків, теорему косинусів. Введені атоми переміщуються по вибраних траєкторіях маленькими кроками, поки вони не досягнуть ділянки решітки, що має принаймні одне зайняте сусіднє місце. Атом розміщується в цьому положенні, і вибирається нова подія [16].

Поверхневий дифузійний стрибок виконується шляхом випадкового вибору поверхневого атома та переміщенням його на сусідню порожню ділянку до відстані третього сусіда. Атоми в різних місцях взаємодії на поверхні вибираються з різною вірогідністю, виходячи зі швидкості дифузійних стрибків [17].

Дана модель включає точні швидкості дифузії та інші механізми, засновані на більш детальних даних. Відносні ймовірності вибору цих подій залежать від умов, що моделюються. Зокрема, вони залежать від відношення частоти враження розпиленних атомів до частоти стрибків атомів на поверхні. Напилені атоми спочатку розміщуються випадковим чином на площині підкладки і за допомогою теореми косинусів, визначаються швидкості, відповідні кутам відбивання. Напилені атоми переміщуються по вибраних траєкторіях невеликими кроками, поки вони не досягнуть решітки, що має принаймні одне зайняте сусіднє місце. Атом розміщується в цьому положенні і далі виконується нова ітерація. Поверхнево-дифузійний стрибок виконується шляхом випадкового вибору атома та переміщення його на сусіднє порожнє місце, аж до відстані третього сусіда. Атоми в різних вузлах на поверхні вибираються з різною вірогідністю, яка залежить від швидкості дифузійного стрибка [18].

Для моделювання розвитку текстури було взято два напрямки системи координат – паралельний та перпендикулярний до поверхні. На рисунках 4 та 5 видно, що текстура розвивається вздовж поверхні ( волокна – «А») і сторч (волокна – «Б») [19].

Одним з найважливіших аспектів зростання полікристалічних плівок - це розвиток волокон (частинок текстури) у бажаному напрямку. У більшості випадків волокно має особливі кристалічні осі, які співпадають у межах

кількох градусів з віссю, яка паралельна до площини підкладки, подібні результати спостерігаються для різних субстратів. В межах площини, кристалічні осі орієнтовані у випадкових напрямках.

При низьких температурах осадження, еволюція текстури – це результат зростання конкуренції; кристаліти, зі швидко зростаючою поверхнею, паралельною підкладці, включатимуть непропорційно велику частину осаджених атомів і з часом охоплюватимуть повільно зростаючі волокна. Наприклад, шари нітриду титану розвиваються з губчастою текстурою при низьких температурах і щільною текстурою при високих температурах. Низько енергетичне іонне опромінення під час росту також може мати значний вплив, дозволяючи отримати щільну текстуру при низькій температурі завдяки посиленій дифузійній рухливості [14].

Було розглянуто ці проблеми, використовуючи модель Монте-Карло з подвійною решіткою. Взаємодії підкладки вибираються такими, що острівці створюють нові зв'язки таким чином, що при цьому переважає певний напрямок, а бомбардувальний потік слідує за кутом, отриманим за теоремою косинусів. У міру зростання островів морфологія поверхні може різко змінюватися, залежно від того, яка грань паралельна підкладці. Спочатку розглянемо осадження алюмінію при 300 К зі швидкістю 0.02 м / с. Приклади конфігурацій, отриманих моделюванням на ранніх стадіях зростання плівки, показані на рисунку 4. Зростання на «Б» гранях відбувається швидше, ніж на «А» гранях через меншу потенційну енергію адатома на «Б». Адатоми, що потрапляють з парою при її взаємодії з обома гранями й менший потенціал на «Б» призводить до їх скупчення там. Кристаліти з «Б» гранями, паралельні підкладці, ростуть вище, ніж кристали, «А», що розвиваються перпендикулярно, але кристаліти «А» мають більшу швидкість бічного зростання і покривають більшу площу субстрату. Це добре видно на рисунку 4(а), де початкові «А» острови мають млине-подібну морфологію, тоді як «Б» острови мають пірамідальну форму. Через вищу кривизну «Б» островів, їх хімічний потенціал вищий, ніж у «А» островів, і значний дифузійний потік

спрямований від «Б» до «А» островів. Чисті втрати матеріалу з «Б» островів тривають, коли плівка стає все товщою, і врешті-решт «А» орієнтовані волокна домінують [18].



Рисунок 4. Модель осадження плівки алюмінію при температурі 300 К

На рисунку 5 показана плівка під час зростання при температурі 100 К, де атомна рухливість значно нижча, ніж у попередньому випадку. Знову ж таки, «Б» острови зростають швидше, але в цьому випадку вищий хімічний потенціал цих островів не призводить до значного зовнішнього потоку. Рухливість поверхневих атомів при 100 К набагато менша, ніж при 300 К. Однак острови «Б» перехоплюють більший потік напилених атомів через їх висоту. Напилені атоми, що надходять під великими кутами падіння, швидше потрапляють на вищі «Б» острови, і з цієї причини вони переважають [18].

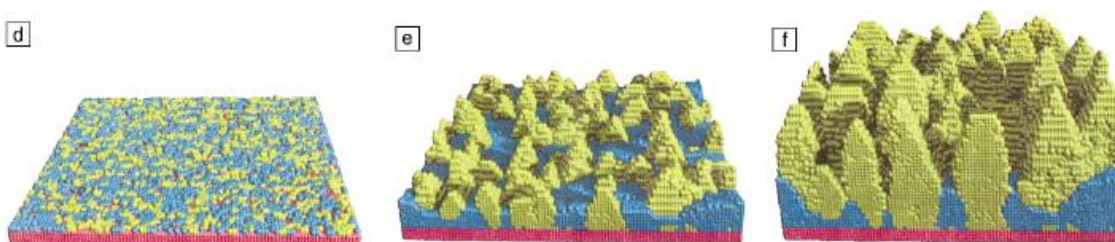


Рисунок 6. Модель осадження плівки алюмінію при температурі 100 К

На рисунку 6 бачимо результати нітриду титану, які дуже схожі на результати з алюмінієм. Поверхня «А» нітриду титану є швидко зростаючою, що призводить до її переваги при низькотемпературному режимі, і «Б» росте повільніше. Порівняння мікроструктур, показаних на рисунках 4 та 6 показує, що в обох випадках щільніша плівка (і кращий дифузійний бар'єр)

зростають, коли текстура відповідає напрямку повільного росту. Отриманий в результаті швидкий бічний ріст забезпечує краще покриття підкладки та більшу щільність плівки [20].

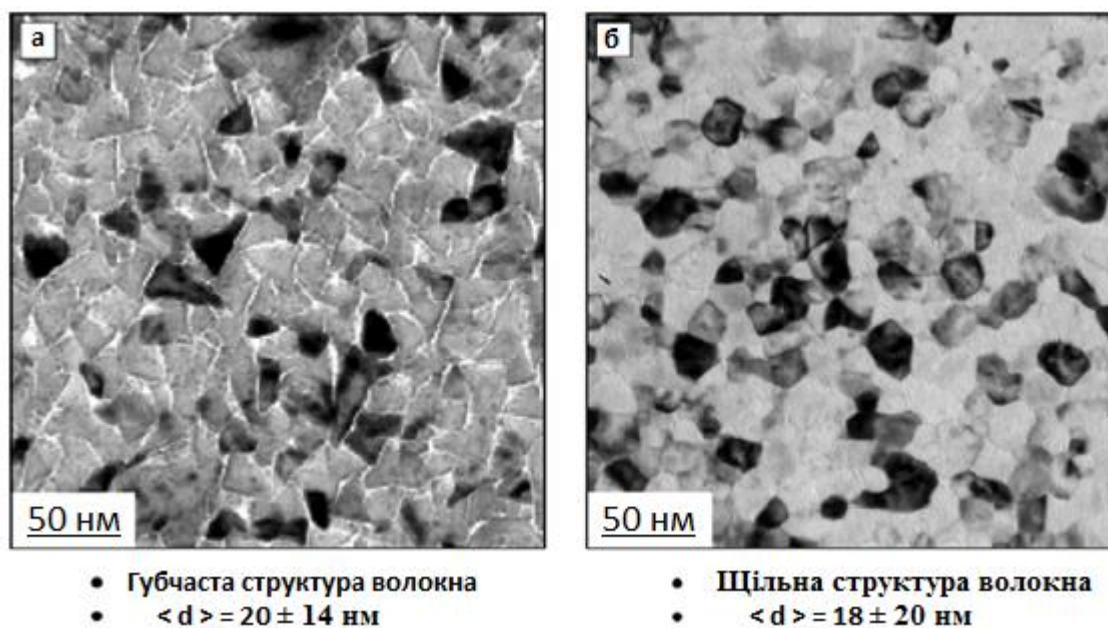


Рисунок 6. Електронно-мікроскопічне фото шарів поверхні нітриду титану зверху

## Висновки до розділу 1

Опрацювавши літературу, можна зробити висновок, метод Монте-Карло дає змогу провести аналіз зростання тонкої плівки нітриду перехідного металу кубічної структури, що є актуальним у таких галузях, як металургія та інженерія. При побудові моделі використовується мінімум даних і при цьому максимізується вага тих даних, які застосовуються у моделі. Уникання менш важливих факторів та концентрація на більш вагомих є значною перевагою даного методу серед інших. Розглянувши процес напилювання на прикладі моделі формування плівкових наноструктур алюмінію, необхідно зазначити, що швидкість та напрямок нарощування атомів залежить від температури плівки субстрату, швидкості, при якій атом осаджує поверхню, частоти бомбардування та від вибору напрямку подальшого розвитку текстури.

Виявлені фактори необхідно враховувати для подальшого дослідження та побудови фізичної моделі процесу осадження. Провівши літературний огляд було опрацьовано моделі та розглянуто основні принципи та фактори формування плівкових наноструктур. Спираючись на власний аналіз матеріалу та вищезгаданий огляд, побудуємо власну модель формування таких структур.



## РОЗДІЛ 2

### МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЗАДАЧІ ТА АЛГОРИТМ ЇЇ РЕАЛІЗАЦІЇ

#### 2.1. Моделювання наноструктури плівкової системи. Опис фізичного процесу

Метод Монте-Карло (ММК) може використовуватися для моделювання різних процесів на поверхні, таких як зростання плівок під час осадження, подальше осадження плівок і т. п. на рівні атомного масштабу. Мета методу – імітувати реальні експерименти за допомогою моделювання. Це дозволяє подолати обмеження моделювання молекулярної динаміки, яке можна використовувати тільки для моделювання динаміки системи за короткий проміжок часу. Оскільки ММК не враховує коливальний рух атомів, можна використовувати ММК для моделювання еволюції системи протягом більш тривалого періоду часу.

Припустимо, що  $N$  фізичних механізмів термічно активовані (наприклад, дифузія на підкладці, стрибок з підкладки на острів). Подію ми називаємо будь-яким рухом, який може бути пов'язаним з фізичними механізмами. Події можуть відбуватися в заданих напрямках (наприклад, дифузія вправо або вліво), і ми називаємо  $v_n$  числом можливих напрямків для даного механізму.

Імовірність подій підпорядковується експоненціальному закону:

$$w_i = w_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

Де  $w_0$  – частота спроб, її можна оцінити:

$$w_0 = 2k_B T/h \quad (2.2)$$

$\Delta E_i$  – енергія активації події.

Крок за часом між двома подіями визначається як:

$$\Delta t = \left(\sum_i w_i\right)^{-1}, \quad (2.3)$$

де необхідно сумувати по всім можливим подіям.

Якщо ми відсортуємо по N фізичним механізмам, ми можемо переписати формулу (2.3) як:

$$\Delta t = \left( \sum_{n=1}^N \left( \sum_{j=1}^{N_{at}(n)} v_n w_j(n) \right) \right)^{-1} \quad (2.4)$$

Де  $w_j(n)$  – швидкість події, пов'язаного з фізичним механізмом n з тим же енергетичним бар'єром  $\Delta E_n$ , а  $N_{at}(n)$  – загальне число атомів, які можуть брати участь у події з індексом n. Індекс j позначає атоми, які беруть участь у події, з індексом n.

З рівнянь (2.1) і (2.4) можна оцінити загальну кількість кроків, необхідних для моделювання еволюції системи протягом заданого періоду часу  $t_{zar}$ , як  $N_{steps} = t_{zar}/\Delta t$ .

$$\Delta t = \left( \sum_{n=1}^N \left( \sum_{j=1}^{N_{at}} v_n w_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right) \right) \right)^{-1} = \left( \sum_{n=1}^N v_n N_{at}(n) w_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right) \right)^{-1} \quad (2.5)$$

Отримаємо:

$$N_{steps} = t_{zar} \sum_{n=1}^N v_n N_{at}(n) w_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_n}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Якщо розглядати найбільш поширену подію (s), що відбувається з частотою  $w_s$ , тобто подія з мінімальною енергією бар'єру, рівняння (2.6) може бути переписано як:

$$N_{steps} = t_{zar} v_s N_{at}(s) w_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_s}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Отже, в події ММК загальний час обчислень при високій температурі в основному пов'язаний з подією, яка має найнижчу енергію бар'єру і з загальним часом моделювання [21].

Інша характеристика конкретної події ММК при використанні для високотемпературного моделювання полягає в тому, що для двох механізмів, які мають близькі енергії активації, можна використовувати одну і ту ж енергію активації для обох, тому що частота подій з підвищенням температури приблизно однакова ( $\frac{w_1}{w_2} = \exp(-\Delta E_{12}/k_B T)$ ).

При високій температурі можна проводити моделювання з параметрами, які не відомі точно, оскільки помилки у визначенні значень для енергій бар'єру не призводять до значної зміни частоти подій.

У моделі враховуються такі види подій, проілюстровано в рисунку 7:

- осадження атомів (1);
- атомна дифузія осаджених атомів на підкладці (2);
- а і b – дифузія осаджених атомів уздовж краю острова (3);
- відділення атомів від острівців (4);
- стрибки вгору і вниз осаджених атомів від одного шару до іншого (5), (6).

Всі перераховані вище події можуть відбуватися не тільки на шарі підкладки, але і на поверхні осадженого матеріалу. Таким чином, використовуючи представлений алгоритм, можна моделювати процес осадження й еволюцію тривимірних наноструктур [21].

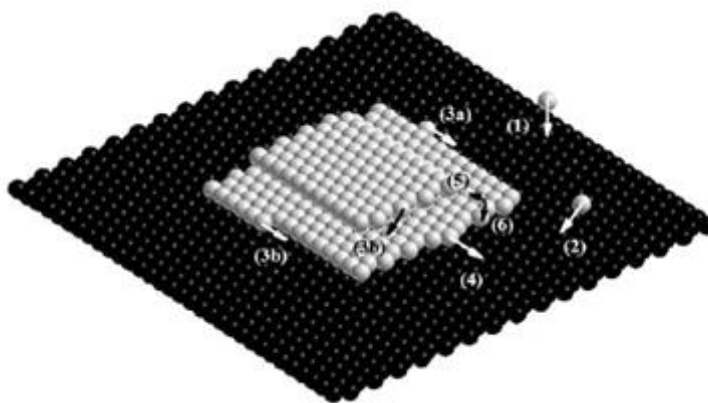


Рисунок 7. Схеми розповсюдження атомів

Моделювання можна почати із вже існуючої поверхневої структури, такої як плівка або острівець, присутні на поверхні перед осадженням. В ході процесу, ніякі текстурні ефекти підкладки до уваги не беруться.

## 2.2. Математична модель

На основі методу скінченних елементів, ми визначаємо локальну концентрацію адатомів  $C$ . Ми вирішуємо рівняння дифузії в стійкому стані:

$$\frac{\partial C(x,y)}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \nabla C) \quad (2.9)$$

$D_s$  – коефіцієнт поверхні дифузії. Межі острівця представлені кінцевим числом точок. Граничні умови на кордонах острівців відповідають концентрації адатомів з відношення Гіббса-Томсона (Рівняння 2.10).

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{\gamma\mu}{r k T}\right) \quad (2.10)$$

$C_r$  – рівноважна концентрація вільних адатомів, яка пов'язана з острівцем радіуса  $r$ ,  $C_\infty$  – це рівноважна концентрація вільних адатомів пов'язана з прямим кроком,  $\gamma$  – питома межа вільної енергії,  $\mu$  – енергія адатома в конденсованій фазі. Дрібні острівці мають велику кривизну, отже мають вищий розподіл тиску, ніж великі острівці. Таким чином збільшення – це перенесення маси маленьких острівців до великих, що відбувається із-за кривизни. Цей процес включає від'єднання адатома, міграцію вздовж тераси, і приєднання адатома.

Ми вирішуємо стаціонарне рівняння дифузії в окрузі, що оточує кожен острівець і розраховуємо суму дифузійних потоків у кожній границі острівця. Відповідні розміри острівця збільшуються або зменшуються за допомогою руху його границь перпендикулярно напрямку потоку. Єдині невідомі параметри в обчисленнях це  $\gamma$  і добуток  $C_\infty D_{sf}$ , які визначаються підбором до експериментальних результатів. Енергії активації для поверхневого транспорту адатомів отримані з температурної залежності  $C_\infty D_{sf}$ .

Модель, яка використовується для моделювання заснована на класичній теорії усередненого поля росту тривимірних кластерів. Дифузія на терасах передбачається стаціонарною. Це призводить до набору еліптичних рівнянь (Лапласа), які повинні бути вирішені для кожного кроку за часом для

визначення швидкості поглинання або виділення адатомів на гранях ступенів. Кінцеві рівняння:

$$\nabla C = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0, \quad \text{на острівцях} \quad (2.11)$$

$$\frac{D_s \partial C}{\partial n} = -K(C_r - C), \quad \text{на верхніх ступенях} \quad (2.12)$$

$$\frac{D_s \partial C}{\partial n} = -\alpha C, \quad \text{на нижніх ступенях} \quad (2.13)$$

$C$  - щільність адатомів,  $D_s$  - коефіцієнт дифузії,  $K$  - швидкість приєднання або від'єднання,  $C_r$  - рівноважна щільність адатомів на межі ступені з радіусом кривизни  $r$  заданим відношенням Гіббса-Томпсона,  $\alpha$  - сила бар'єру. Вирішення цих рівнянь дає оцінку щільності адатомів по всій поверхні. Особливе значення має щільність адатомів на краях ступенів. Щільність не є неперервною уздовж країв ступені, і щільність на верхній і нижній межах ступені визначає швидкість росту або руйнування кордону ступені через рівняння:

$$\dot{x} = K(C_r(x) - C^-(x)) + \alpha C^+(x) \quad (2.14)$$

Де верхні індекси мінус і плюс означають щільність на нижній і верхній межі ступені в точці  $x$ .

Значення для температурно-залежних параметрів  $D_s$ ,  $K$ ,  $C_r$ , і  $\alpha$  або отримані з експерименту або прогнозуються. За допомогою зміни різних енергій і порівняння результатів з експериментальними даними, ми отримуємо оцінки для всіх енергій поверхневого перенесення адатомів для нітриду титану. Оцінювання параметрів спрощується завдяки зосередженню на експериментальних даних для простих локальних конфігурацій з лише кількома острівцями адатомів або пустот. Проте, коли оцінювання завершено, модель також здатна симулювати більш складні конфігурації.

## РОЗДІЛ 3

### РЕАЛІЗАЦІЯ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

#### 3.1. Результати роботи програми

Спираючись на математичну модель, було проведено експеримент, в ході якого проводилось нарощення плівкової наноструктури нітриду титану на поверхню деяких сплавів.

Створюється список можливих подій, а енергії активації для цих подій використовуються в якості вхідних даних. Цей метод дозволяє моделювати систему з досить великим числом частинок в тривалому масштабі часу. Кількість частинок і масштаб часу також залежать від конкретної реалізації методу.

Алгоритм моделювання можливих дифузійних подій і осадження атомів полягає в наступному. Атоми осідають у випадкових положеннях на підкладці. Припускається, що осаджені атоми мають низьку енергію та ефекти впливу осадженого атома на підкладку або атоми, які були осаджені раніше не враховуються. Атоми осідають з рівним інтервалом часу, який визначається швидкістю осадження. Тільки дифузійні події можуть відбуватися між двома подіями осадження. На кожному етапі моделювання для кожного можливого виду дифузійного стрибка створюється список атомів, які можуть зробити такий стрибок.

Розвиток системи визначається ймовірностями подій, які можуть статися під час моделювання, як виражено рівнянням (3.1). Процедура вибору окремої події, яка відбувається на цьому етапі, ділиться на два під етапи. Спочатку вибирається тип події відповідно до його швидкості та числа атомів  $N_i$  у відповідному списку:

$$p_i = N_i w_i / \sum_i N_i w_i \quad (3.1)$$

По-друге, атом вибирається випадковим чином з цього списку. На кожному етапі моделювання, приріст часу розраховується відповідно до формули (2.3). Коли сума приросту часу послідовності окремих подій стає

більше, ніж інтервал часу між двома послідовними подіями осадження, новий атом осаджується.

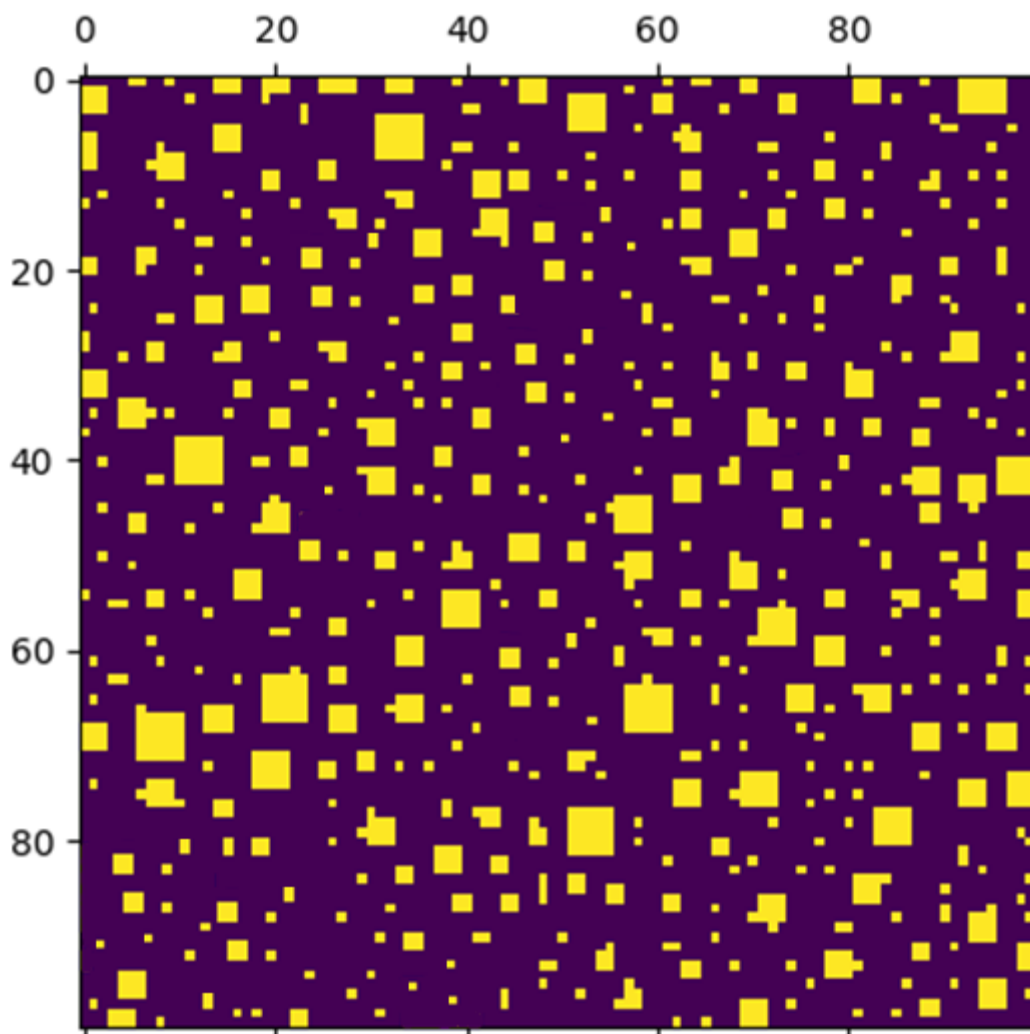


Рисунок 7. Утворення острівців у формуванні плівкової наноструктури на першій ітерації

На базі отриманих математичних залежностей, було проведено моделювання методом Монте-Карло формування плівкової наноструктури нітриду титану. Програма була реалізована на мові Python. Код програми знаходиться у додатку 1. На першій ітерації можна побачити утворені випадковим чином острівці в місцях найнижчої потенціальної енергії. На рисунку 7 видно, що переважають дрібні острівці.

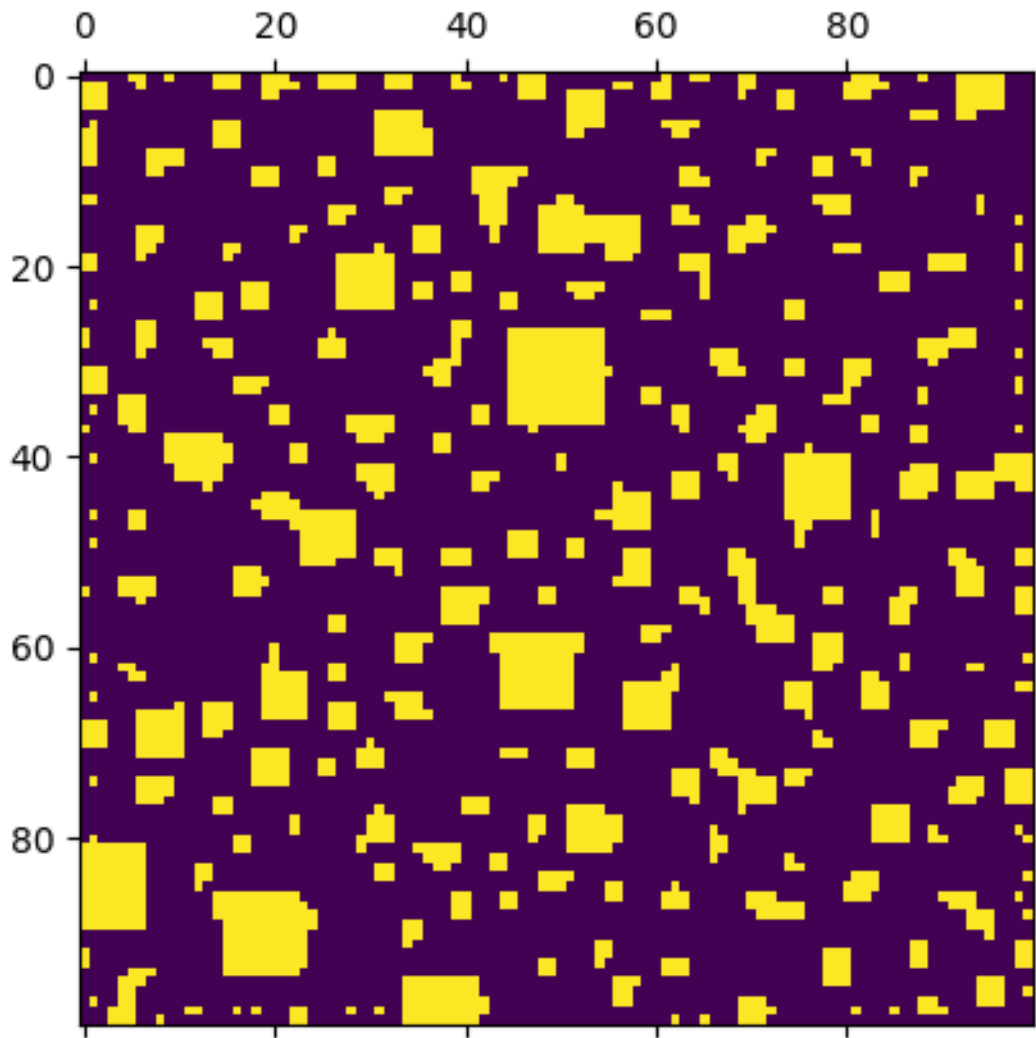


Рисунок 8. Утворення острівців у формуванні плівкової наноструктури на 500-тій ітерації

На рисунку 8 видно, дрібніших острівців стає менше, вони починають скупчуватись до великих та зливатися з ними.



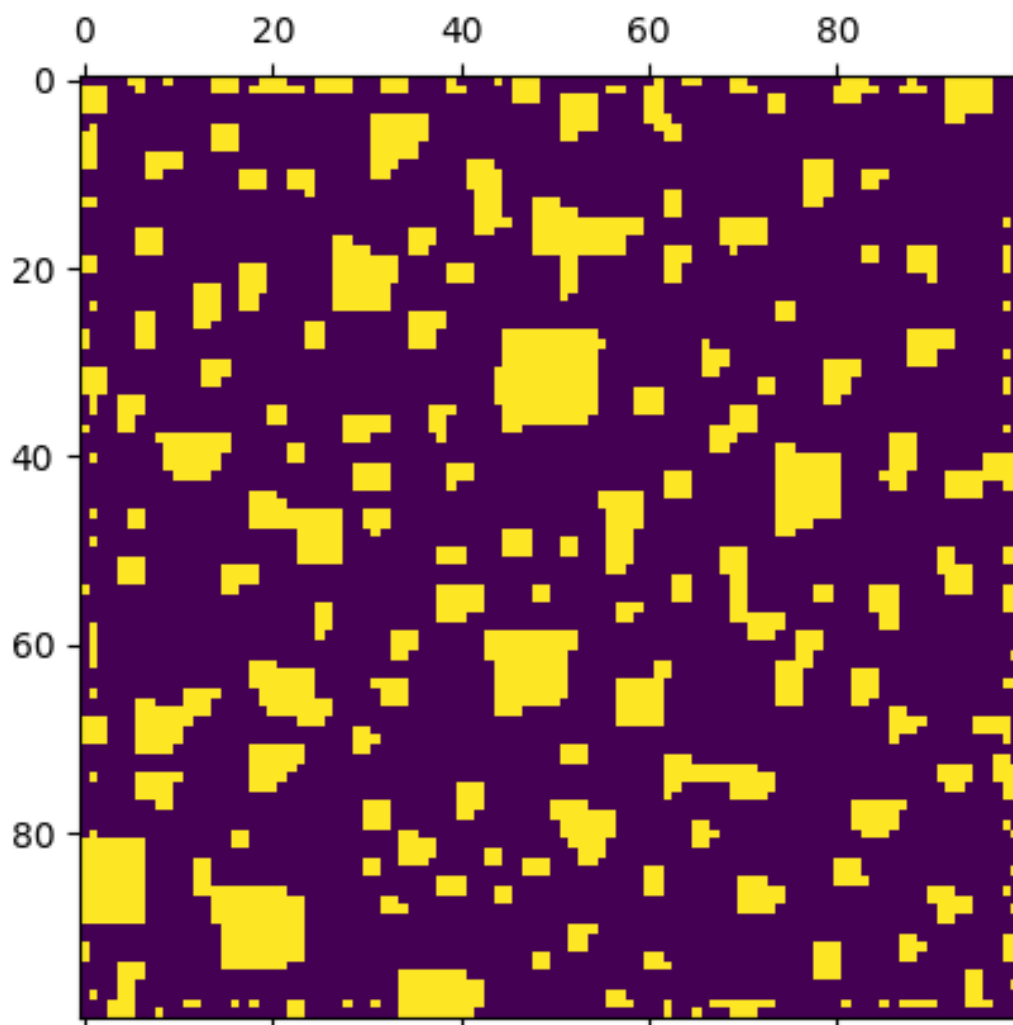


Рисунок 9. Утворення острівців у формуванні плівкової наноструктури на 5000-ній ітерації

На рисунку 9 видно, що великі та середні острівці починають переважати. Це пояснюється зростанням потенційної енергії на пластині та її зменшенням у місцях скупчення атомів. Результати моделювання показують, що спочатку атоми були розкидані випадковим чином по підкладці у місцях низької температури, з плином часу вони починають скупчуватись та прикріплюватись до великих острівців. Результати моделювання є задовільними та підлягають подальшому розвитку даної моделі та більш широкому вивченню, для її подальшого практичного застосування.

## ВИСНОВКИ

1. В ході роботи було розглянуто процес росту плівкових наноструктур. Побудовано математичну модель та проведено її аналіз.

2. Під час моделювання відбуваються такі процеси як осадження атомів, атомна дифузія, відділення атомів від острівців та стрибки осаджених атомів вгору та вниз від одного шару до іншого.

3. Для моделювання було використано метод Монте-Карло, який дає змогу провести аналіз зростання тонкої плівки нітриду перехідного металу кубічної структури. При побудові моделі використовується мінімум даних і при цьому максимізується вага тих даних, які застосовуються у моделі. Уникання менш важливих факторів та концентрація на більш вагомих є значною перевагою даного методу серед інших.

4. Програмно було розраховано та зображено модель зростання плівкової наноструктури. Проаналізувавши результати було отримано наступні висновки, що ріст плівки залежить від енергії адатомів, температури, за якої протікає даний процес та від часу, за який процес моделювання відбувається.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Л. О. Бірюкович: кристалохімія тугоплавких сполук. Навчальний посібник, Київ, 2016. – 112с.
2. Металоподібні тугоплавкі сполуки та матеріали на їхній основі – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://esu.com.ua/search\\_articles.php?id=66673](http://esu.com.ua/search_articles.php?id=66673).
3. S. Lucas, P. Moskovkin: Thin Solid Films. 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium: 10 May 2010. – p. 7.
4. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman and J. E. Greene: Microstructural evolution during film growth. Received 9 June 2003; accepted 17 June 2003; published 2 September 2003. – p. 13.
5. Метод Монте-Карло – [Електронний ресурс]. – Режим доступу : [https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4\\_%D0%9C%D0%BE%D0%BD%D1%82%D0%B5%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%BB%D0%BE](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4_%D0%9C%D0%BE%D0%BD%D1%82%D0%B5%D0%9A%D0%B0%D1%80%D0%BB%D0%BE).
6. J. E. Rubio, M. Jaraiz, I. M. Bragado, J. M. Hernandez-Mangas, J. Barbolla, and G. H. Gilmer: Atomistic Monte Carlo simulations of three-dimensional polycrystalline thin films. Journal of Applied Physics 94; doi: 10.1063/1.1577814; 2003. – p. 7.
7. P. Bruschi, A. Nannini and M. Piotto: Three-dimensional Monte Carlo simulation of electromigration in polycrystalline thin films. Computational Materials Science 17 (2000). – p. 6.
8. An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions. Journal of Applied Physics 84, 3636 (1998); <https://doi.org/10.1063/1.368539> Submitted: 05 March 1998. Accepted: 19 June 1998. Published Online: 21 October 1998. – p. 15.
9. P. Bruschi, A. Nannini, and F. Pieri: Monte Carlo simulation of polycrystalline thin film deposition. Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione:

Elettronica, Informatica, Telecomunicazioni, Università degli Studi di Pisa, via Diotallevi, 2 I56126 Pisa, Italy. Published 29 December 2000. – p. 8.

10. F. Nita, C. Mastail and G. Abadias: Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth. Institut Pprime, Département de Physique et Mécanique des Matériaux, Université de Poitiers-CNRS-ENSMA, SP2MI, Téléport 2, 86962 Chasseneuil-Futuroscope, France. 10 February 2016. – p. 14.

11. G. H. Gilmer and P. Bennema: Simulation of Crystal Growth with Surface Diffusion. Laboratory of Physical Chemistry, Technical Institute of Delft, Delft, The Netherlands. 7 July 1971. – p. 15.

12. Тонкоплівкові матеріалита технології їх одержання – [Електронний ресурс]. – Режим доступу : [https://nmetau.edu.ua/file/navchalniy\\_posibnik\\_tonkoplivkovi\\_materiali.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/navchalniy_posibnik_tonkoplivkovi_materiali.pdf).

13. Нанотехнології та наноматеріали – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [https://isp.kiev.ua/images/Page\\_Image/Library/2014\\_nanotechnology.and.nanomaterials.pdf](https://isp.kiev.ua/images/Page_Image/Library/2014_nanotechnology.and.nanomaterials.pdf).

14. Вплив структури плівок алюмінію тарезимів формовки пор на нанопоруватийанодний оксид алюмінію для оптичних сенсорів – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://dSPACE.nbuV.gov.ua/bitstream/handle/123456789/168478/10-Lebyedyeva.pdf?sequence=1>.

15. A.E. Braun, *Semicond. Int.* (August 1999) p. 58.5. B. Chin, P. Ding, B. Sun, T. Chiang, D. Angelo, I. Hashim, Z. Xu, S. Edelstein, and F. Chen, *SolidState Technol.* (July 1998) p. 141.

16. J. Dalla Torre, G. H. Gilmer, D. L. Windt, R. Kalyanaraman, F. H. Baumann, P. L. O’Sullivan, J. Sapjeta, T. Díaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani: Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations. *Journal of Applied Physics* 94; doi: 10.1063/1.1579112: 2003. – p. 10.

17. George H. Gilmer, Hanchen Huang, Tomas Diaz de la Rubia, Jacques Dalla Torre, Frieder Baumann: Lattice Monte Carlo models of thin film deposition. Bell Laboratories, Lucent Technologies, Murray Hill, NJ 07974, USA: 2000. – p. 12.
18. F. H. Baumann, D.L. Chopp, T. Díaz de la Rubia, G. H. Gilmer, J. E. Greene, H. Huang, S.Kodambaka, P. O’Sullivan, and I.Petrov: Multiscale Modeling of Thin-Film Deposition: Applications to Si Device Processing. 506 Keystone Drive Warrendale, PA 15086 USA: 2003. – p. 8.
19. D. Edströma, D. G. Sangiovanni, L. Hultman, V. Chirita, I. Petrov and J. E. Greene: and N adatom descent pathways to the terrace from atop two-dimensional TiN/TiN(001) islands. 15 August 2013. – p. 10.
20. J. E. Greene, J.-E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, and D. B. Bergstrom, Appl. Phys. Lett. 67(1995) p. 2928.
21. S. Lucas, P. Moskovkin: Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo code. 7 August 2009. – p. 7.

Код програми:

```
import numpy as np
import random
import matplotlib.pyplot as plt
import math

def isnegative(x):
    if x < 0:
        x = 0
    return x

class Island:
    def __init__(self):
        self.x = random.randint(0, 99)
        self.y = random.randint(0, 99)
        # self.size = random.randint(1, 10)
        self.size = int (random.expovariate(0.5))

class Field:
    def __init__(self):
        self.size = 100
        self.field = np.zeros((self.size, self.size), int)
        while np.sum(self.field) < self.size ** 2 / 5:
            island = Island()
            space = 2
            if np.any(self.field[isnegative(island.x - island.size // 2 - space):island.x +
```

```

island.size // 2 + space,
        isnegative(island.y - island.size // 2 - space):island.y + island.size // 2
+ space]) == 0:
    if (island.size % 2) == 1:
        self.field[isnegative(island.x - island.size // 2):island.x + island.size //
2 + 1,
        isnegative(island.y - island.size // 2):island.y + island.size // 2 + 1] = 1
    else:
        self.field[isnegative(island.x - island.size // 2):island.x + island.size //
2,
        isnegative(island.y - island.size // 2):island.y + island.size // 2] = 1
self.Ei = 0.3 * 1.6e-19
self.k = 1.38e-23
self.T = 673
self.kT = self.k * self.T

def findP(self, i, j):
    if self.field[i, j] == 0:
        E = self.Ei * self.field[i - 1, j] + self.Ei * self.field[i,
j + 1] + self.Ei * self.field[
i + 1, j] + self.Ei * self.field[i, j - 1] # - self.Ei
        return math.exp(E / self.kT)
    else:
        return 0

def ripe(self):
    for i in range(2, self.size - 2):
        for j in range(2, self.size - 2):
            if self.field[i, j] == 1:
                E0 = self.Ei * self.field[i - 1, j] + self.Ei * self.field[i,

```

```

                                j + 1] + self.Ei * self.field[
        i + 1, j] + self.Ei * self.field[i, j - 1]
P0 = math.exp(E0 / self.kT)
self.field[i, j] = 0
Pup = self.findP(i - 1, j)
Pright = self.findP(i, j + 1)
Pdown = self.findP(i + 1, j)
Pleft = self.findP(i, j - 1)
P = P0 + Pup + Pright + Pdown + Pleft
P0 = P0 / P
Pup = Pup / P
Pright = Pright / P
Pdown = Pdown / P
Pleft = Pleft / P
# print(P0, Pup, Pright, Pdown, Pleft)

r = random.random()
if 0 <= r < P0:
    self.field[i, j] = 1
    pass
if P0 <= r < P0 + Pup:
    self.field[i - 1, j] = 1
if P0 + Pup <= r < P0 + Pup + Pright:
    self.field[i, j + 1] = 1
if P0 + Pup + Pright <= r < P0 + Pup + Pright + Pdown:
    self.field[i + 1, j] = 1
if P0 + Pup + Pright + Pdown <= r < P0 + Pup + Pright + Pdown +
Pleft:
    self.field[i, j - 1] = 1

```



```
a = Field()
im = plt.matshow(a.field)
i = 0
plt.savefig('./iter/' + str(i))
while True:
    a.ripe()
    if i % 100 == 0:
        im.set_data(a.field)
        plt.draw(), plt.pause(1e-16)
        plt.savefig('./iter/' + str(i))
    i += 1
```