

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Сумський державний університет**  
Факультет електроніки та інформаційних технологій  
Кафедра прикладної математики та моделювання складних систем

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Коплик І.В.

\_\_\_\_\_ 2024 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**на здобуття освітнього ступеня магістр**

зі спеціальності 113 прикладна математика,  
освітньо-професійної програми "Наука про дані та моделювання складних систем"  
на тему: "Моделювання процесів зародкоутворення та формування наноструктурних  
плівок на основі нітридів перехідних металів".

Здобувача (ки) групи ПМ.м-31 Левчинського Антона Володимировича

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання  
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Левчинський А.В.

Керівник: професор, доктор фіз.-мат. наук Гончаров О.А. \_\_\_\_\_

## Сумський державний університет

Факультет електроніки та інформаційних технологій  
 Кафедра прикладної математики та моделювання складних систем  
 Спеціальності 113 Прикладна математика  
 Освітньо-професійної програма "Наука про дані та моделювання складних систем"

ЗАТВЕРДЖУЮ  
 Завідувач кафедри ПМтаМСС  
 Коплик І.В.  
 «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 р.

### ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

Левчинському Антону Володимировичу

1. Тема роботи: моделювання процесів зародкоутворення та формування наноструктурних плівок на основі нітридів перехідних металів.

Керівник роботи Гончаров О.А., професор, доктор фіз.-мат. наук.  
 затверджено наказом по факультету ЕЛІТ від «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 р. № \_\_\_\_\_

2. Термін подання роботи студентом від «29» листопада 2024 р.

3. Вихідні дані до роботи: підручники, посібники, методичні рекомендації, наукові монографії, Інтернет-ресурси, електронні бази даних, журнали, статті.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): орієнтації формування тонких плівок, фізичні процеси, математична модель, програма на основі методу Монте-Карло, результати та висновки.

5. Перелік графічного матеріалу: орієнтації зростання, осадження атомного шару, механізм зростання, фізичні процеси, зростання в 3D форматі.

6. Консультанти до проекту (роботи), із значенням розділів проекту:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Літературний огляд	Гончаров О.А., професор кафедри ПМ та МСС.		
Модель формування плівкового покриття	Гончаров О.А., професор кафедри ПМ та МСС.		

7. Дата видачі завдання від «01» листопада 2024 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ п/п	Найменування роботи, заходи	Термін виконання	Примітка
1	Зробити літературний огляд.		
2	Розглянути фізичні процеси, що описують ріст плівок нітридів перехідних металів.		
3	Побудувати математичну модель задачі дослідження.		
4	Розробити програму для реалізації математичної моделі.		
5	Проаналізувати результати.		

Здобувач вищої освіти

\_\_\_\_\_ Левчинський А.В.

Керівник роботи

\_\_\_\_\_ Гончаров О.А.

## АНОТАЦІЯ

**Кваліфікаційна робота:** 45 стор., 17 рис., 22 джерела.

**Мета роботи:** створення моделі для опису процесу утворення наноструктурних плівок нітридів перехідних металів, розробка програмного забезпечення для моделювання з використанням методу Монте-Карло, а також дослідження впливу різних параметрів на їх ріст.

**Об'єкт дослідження:** процес утворення плівкових наноструктур на прикладі нітридів перехідних металів.

**Предмет дослідження:** програма для моделювання процесу формування плівок нітридів перехідних металів.

**Методи навчання:** середовище атомного моделювання та метод Монте-Карло.

У цій роботі досліджено процеси зростання тонких плівок шляхом огляду та порівняння різних математичних моделей, таких як рівняння швидкості Каріотіса і Лагаллі та метод Монте-Карло. Кожен підхід дозволяє оцінити певні аспекти кінетики росту та атомних взаємодій, що робить їх корисними для моделювання складних процесів на атомарному рівні. В рамках дослідження було детально проаналізовано ці методи з метою оптимізації точності розрахунків та покращення прогнозованості властивостей матеріалу.

Розроблена комп'ютерна програма поєднує переваги цих методів, дозволяючи моделювати формування та динаміку тонкоплівкових структур з високою точністю. Цей інструмент відкриває нові можливості для дослідження зростання плівок у реальних умовах, надаючи гнучкість для врахування різноманітних фізичних параметрів.

**Ключові слова:** ОРІЄНТАЦІЇ ЗРОСТАННЯ, НАНОСТРУКТУРА, СЕРЕДОВИЩЕ МОДЕЛЮВАННЯ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО, НІТРИДИ, 3D МОДЕЛЮВАННЯ.

**ЗМІСТ**

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 .....	8
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	8
1.1 Структурні особливості перехідних металів .....	8
1.2 Моделювання формування плівкових наноструктур перехідних металів .....	10
РОЗДІЛ 2 МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВОГО ПОКРИТТЯ.....	18
2.1 Процес формування .....	18
2.2 Фізичні процеси .....	19
2.3 Математична модель.....	23
2.4 Програмна реалізація .....	30
ВИСНОВКИ .....	36
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛІЛ .....	37
ДОДАТОК А. Код програми для розв'язку рівнянь швидкості .....	40
ДОДАТОК Б. Код програми за допомогою середовища атомного моделювання, де не враховується шорсткість плівки .....	41
ДОДАТОК В. Код програми за допомогою середовища атомного моделювання, де враховується шорсткість плівки.....	42
ДОДАТОК Г. Програма для методу Монте-Карло .....	43

## ВСТУП

Тонкі плівки широко використовуються в різних галузях, таких як електроніка, аерокосмічна промисловість, машинобудування, металургія та інші, завдяки їх здатності покращувати фізико-хімічні властивості матеріалів. Вони створюють поверхневий шар зі специфічними характеристиками, що дозволяє значно підвищити функціональність базових матеріалів [1]. Особливий інтерес викликають плівки, до складу яких входять сполуки азоту з металами, які також називають нітридами [2]. Ці матеріали цінуються за високу міцність, здатність витримувати високі температури, надпровідні властивості та виняткову хімічну стійкість в агресивних середовищах.

Серед основних типів нітридів в залежності від їх зв'язків і структури можна виділити:

- Іонні (солеподібні) нітриди: утворюються між вискоелектропозитивними металами та азотом, наприклад, нітрид літію ( $\text{Li}_3\text{N}$ ). Вони зазвичай мають високі температури плавлення та реагують з водою з утворенням аміаку.
- Ковалентні нітриди: азот утворює ковалентні зв'язки з такими елементами, як бор ( $\text{BN}$ ) і кремній ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Ці матеріали відомі своєю винятковою твердістю, термічною стабільністю та широким використанням у промисловості для виготовлення ріжучих інструментів, абразивів і деталей двигунів.
- Інтерстиційні нітриди: утворюються, коли малі атоми азоту займають порожнини в кристалічній решітці металів, зокрема в перехідних металах, таких як нітрид титану ( $\text{TiN}$ ). Їх характеризує висока твердість, хімічна інертність та застосування в покриттях і електроніці.
- Молекулярні нітриди: формуються елементами з груп 15–17 періодичної таблиці, часто є леткими та мають низькі температури плавлення, наприклад, нітрид фосфору ( $\text{P}_3\text{N}_5$ )

У цій роботі основна увага приділяється нітридам перехідних металів. Дослідження їх мікроструктури дозволить значно покращити твердість та ефективність плівок. Для аналізу змін мікроструктури необхідно враховувати різні параметри та фактори. Збільшення кількості таких факторів допомагає отримати більш точні результати, хоча спостереження реального росту плівки в експериментах є складним завданням. Однак, за допомогою аналізу фізичних властивостей можна проводити детальний мікроструктурний аналіз.

Через складність прямих експериментів у багатьох випадках зручно застосовувати метод Монте-Карло, який використовує велику кількість випадково згенерованих даних. Цей підхід дозволяє враховувати ймовірнісні характеристики процесів, наближаючи результати до теоретичних, але зі значно меншою кількістю ітерацій. Для моделювання зростання тонкої плівки за допомогою цього методу використовуються випадкові точки з різними фізичними властивостями, що дозволяє відтворити процес реактивного магнетронного напилення з урахуванням осадження та дифузії на комп'ютері.

Ще одним методом моделювання є метод молекулярної динаміки. Він краще підходить у разі, коли необхідно отримати більш точні результати, але працює повільніше через велику кількість розрахунків. Основна ідея полягає у вирішенні рівнянь Ньютонів для кожної частинки в системі, щоб визначити її положення та швидкість у кожний момент часу. Взаємодії між частинками описуються за допомогою потенціальних функцій, які моделюють сили, такі як ковалентні зв'язки, ван-дер-ваальсові сили, електростатичні взаємодії, тощо.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

#### 1.1 Структурні особливості перехідних металів

Сполуки азоту з перехідними металами, які мають d- і f- електронні оболонки відзначаються гарною однорідністю та консистенцією свого складу, структури, а також переважно твердістю, високою температурою плавлення, термічною стабільністю, металевими якостями, відмінною електропровідністю. Внаслідок цього відбувається перерозподіл валентних електронів металу та азоту, що спричиняє утворення максимальної статистичної кількості атомів із стабільним електронним станом. Для сполук азоту з перехідними металами властивий міцний ковалентний зв'язок між атомами металу та азоту, що дозволяє класифікувати їх як ковалентно-металічні нітриди. Діапазон фізичних властивостей у цьому класі нітридів є досить широким [3].

Під час формування сполук азоту з перехідними металами нітроген може утворювати як  $d^2d^6$ -, так і  $d^3$ - конфігурації, співвідношення яких залежить від характеристик металу-партнера. Підвищення статистичної ваги конкретних електронних станів атомів перехідного металу в кристалічній решітці супроводжується зниженням імовірності делокалізації електронів у напрямку атомів азоту, що обмежує утворення ними певних електронних конфігурацій. Одночасно спостерігається зростання частки атомів із іншими електронними станами як у металі, так і в азоті, що входять до складу нітриду [3].

Зменшення вмісту азоту в нітридах перехідних металів призводить до зниження міцності кристалічної ґратки за рахунок збільшення іонного компоненту хімічного зв'язку. Це супроводжується локалізацією електронної густини на зв'язках метал-метал та зростанням частки атомів азоту з певними електронними конфігураціями. В результаті відбувається розширення енергетичної щілини між дозволеними енергетичними зонами, що проявляється як збільшення ширини забороненої зони [3].



При зростанні покриттів нітридів перехідних металів можуть виникати різні кристалічні орієнтації, але для випадків зі структурою NaCl найчастіше зустрічаються (111) або (200). Слід відмітити, що такі орієнтації можливі лише у разі відсутності значних відхилень від ідеальних умов. Якщо таких не дотриматись, то з'явиться певна ймовірність появи (220) або (311) орієнтацій. Енергетичні стани (від аморфноподібного до нанокристалічного) суттєво залежать від енергетичних умов формування та здебільшого мають волокнисту структуру.

TiN здатний витримувати температури плавлення до 3203K за умов атмосферного тиску, а також має густину  $5.22 \text{ г/м}^3$  [4]. TiN можуть бути однофазними або двофазними. Однофазні плівки не мають дефектів та здатні не деформуватись, витримуючи тиск  $14.7 \pm 4.9 \text{ ГПа}$  та  $34.3 \pm 4.9 \text{ ГПа}$ , що неможливо сказати про двофазні у яких може формуватись дві окремі фази. В залежності від пропорції титану та азоту існують стехіометричні плівки (ідеальне співвідношення 1:1) та не стехіометричні, коли якогось елемента більше. Не стехіометричні плівки значно поступаються у міцності та здатні витримати тиск лише в  $3.3 \text{ ГПа}$ . Ще один нітрид, а саме HfN гірше витримує деформації у порівнянні з TiN, але має вищу температуру плавлення  $3578\text{K}$  та більшу густину  $11.7 \text{ г/м}^3$  [5].

Ti та Hf – перехідні метали із три валентними електронами та провідники. Це пояснюється особливостями їх структури та наявністю слабо закріплених основних електронів.

TiN здебільшого використовуються для виготовлення ріжучих інструментів, захисних покриттів, резисторів та мікроелектроніки, а HfN для зносостійких та бар'єрних покриттів. HfN також знаходить застосування, де необхідна більша стійкість до високих температур. Різниця пояснюється деякими особливостями кожного матеріалу, а також де може краще підходити той, чи інший варіант.

Також відмічено [17], що окрім титану нітриду (TiN) в деяких випадках може використовуватись титан оксі-нітриду (TiON). Така сполука вважається покращеною

версією, оскільки завдяки вмісту кисню може бути вдосконалений цілий ряд особливостей. Сполука може набувати кольору не лише в межах від жовтого до коричневого, але й бути прозорою. Може бути так само міцною як титан нітриду, але мати кращу зносостійкість для деяких застосувань. Пропонує кращий опір до корозій та може бути адаптована для більш ефективного використання в деяких імплантах.

## 1.2 Моделювання формування плівкових наноструктур перехідних металів

Беручи до уваги деякі дослідження, де був використаний метод молекулярної динаміки, можна зробити висновки про вплив відношення N/Ti на загальні характеристики сполуки, а також механізми зростання, які можуть при цьому виникнути [18].

Дослідження проводились, використовуючи співвідношення N/Ti = 1, 2, або 4 та за температури 1200K. У випадку низьких співвідношень можуть формуватися епітаксійні острівці, обмежені площинами як (100), так і (110). Шорсткість поверхні виникає через зародкоутворення (111) острівців у місцях локального дефіциту N, а також через зростання сходинкоподібних структур з орієнтацією (110). У разі більших співвідношень починають переважати острівці з N-граничними (110) краями, а шорсткість з'являється через посилене зародкоутворення поверхневого шару. Найбільш гладку поверхню демонструє співвідношення N/Ti = 2.

Також було експериментально та теоретично показано, що реакційні шляхи інцидентних N та Ti атомів на TiN (001) поверхнях сильно залежать від інцидентної кінетичної енергії [19]. Ще в одному дослідженні був описаний вплив енергії вхідних частинок на взаємодію з цільовим матеріалом або поверхнею під час осадження або розпилення [20]. TiN/TiN(001) плівки формувались за температури 1200K та інцидентними енергіями  $E_{in}$  із значеннями 2 і 10 eV при співвідношенні N/Ti = 4. Як наслідок, при  $E_{in} = 2$  eV зростання завершується надстехіометричними плівками із острівцями, які поєднані N-граничними (110) краями. Швидке зародкоутворення

поверхневого шару призводить до шорсткості поверхні. При  $E_{\text{e}} = 10$  eV невеликі острівці постійно дисоціювалися на менші кластери і адатоми, призводячи до сильнішого перенасичення поверхневого шару і як результат, до більш гладких плівок із складом близьким до стехіометричного. Інцидент енергійні N атоми також стимулюють підвищену десорбцію та відбивання нітрогену.

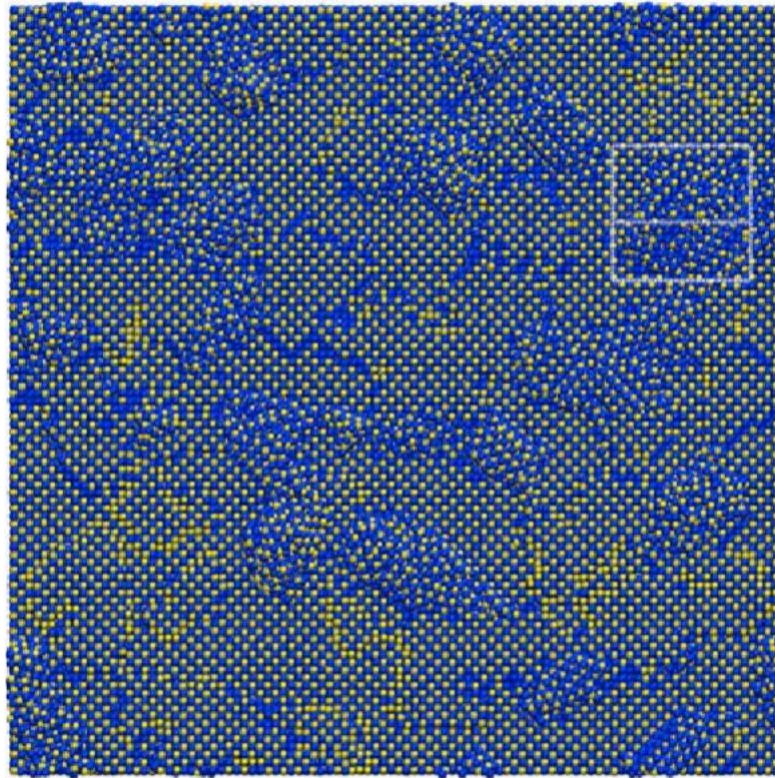


Рис.1 - Зображений початковий субстрат, який містить неправильно орієнтовані TiN зерна, зрощені на TiN (001). Ti атоми мають синій колір, а N атоми – жовтий. Пунктирний квадрат у верхньому правому куті демонструє типові неправильно орієнтовані (111) зерна. Лінія всередині квадрату показує розріз, уздовж якого були отримані поперечні зрізи.

Попередні дослідження також були проведені з метою виявлення початкових стадій зростання до 0.85 та 1.5 моношарів відповідно. У обох випадках, ріст плівок відбувався на ідеально гладких стехіометричних TiN(001) субстратах. Були з'ясовані механізми за яких іонне опромінення впливає на ріст TiN за умови, що процес миг відбувається на не пласкій поверхні із неправильно орієнтованими зернами. Використовуючи інциденті енергії  $E_{\text{e}} = 10$  eV і  $E_{\text{e}} = 2$  eV, була виконана симуляція зростання декількох моношарів TiN. Результати показали, що початково неправильно орієнтовані зерна швидко змінюють свою структуру у разі осадження азоту з більшою енергією. Плівка, яка виходить в результаті є епітаксійною.

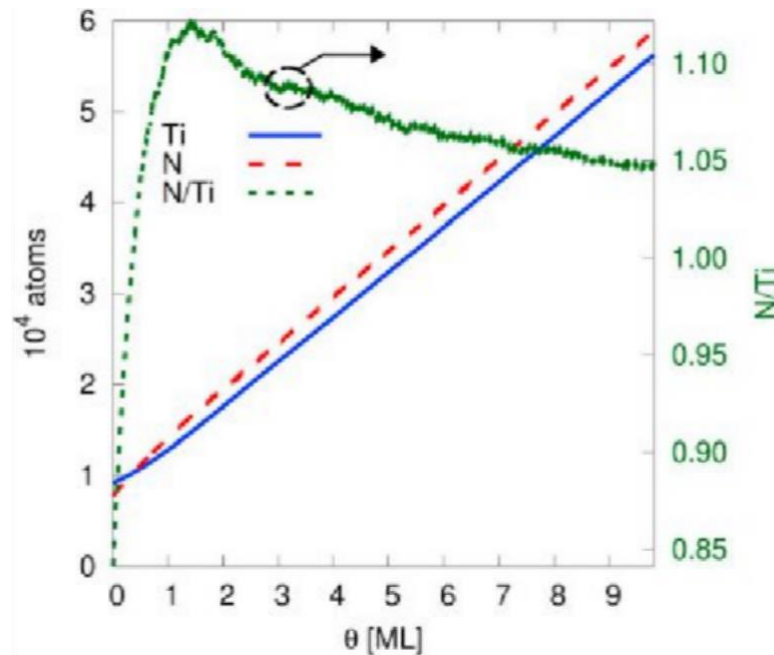


Рис. 2 - Зображена кількість Ti та N атомів для зростаючої TiN плівки в залежності від покриття  $\theta$ . Правий вертикальний стовпчик показує відношення N/Ti.

Субстрат, на якому відбувався ріст плівки, має ідеальну NaCl структуру, яка містить  $100 \times 100 \times 6$  атомів. Відстань між найближчими сусідніми атомами в структурі складає 0.21 нм. Атом вважається частиною поверхні, якщо його z-координата більша або рівна координаті найвищого поверхневого шару. Неправильно орієнтовані зерна переважно мають (111) орієнтацію, покривають 0.18 шару та менші за (100) орієнтовані зерна. Розмір (111) зерен складає  $4,3 \text{ нм}^2$  порівняно з  $7,6 \text{ нм}^2$  для (100) орієнтованих.

Розмір комірок складає  $21.2 \times 21.2 \times 6.6$ , часовий крок симуляції дорівнює 1 fs. Атоми на нижньому шарі субстрату є стаціонарними, у той час як атоми на другому, третьому та четвертому шарах є суб'єктом для зміни швидкості на кожному кроці в часі, а отже слугують тепловідводом, щоб підтримувати температуру стабільно на рівні 1200 K. Атоми на третьому шарі або вище не мають ніяких суттєвих обмежень. Кожні 0.1 ps додається Ti атом та 6 N атомів, починаючи з випадкових позицій на відстані 0.2 нм від вершини коробки моделювання, що приблизно відповідає 4.3 нм над найвищим атомом субстрату на початку моделювання. Інцидентним атомам присвоюється швидкість в межах 30 кута від звичайного падіння, відповідно до

середньої енергії 2 eV для Ti та 10 eV для N атомів. Діапазон кутів падіння використовується з метою отримання наближеного осадження TiN.

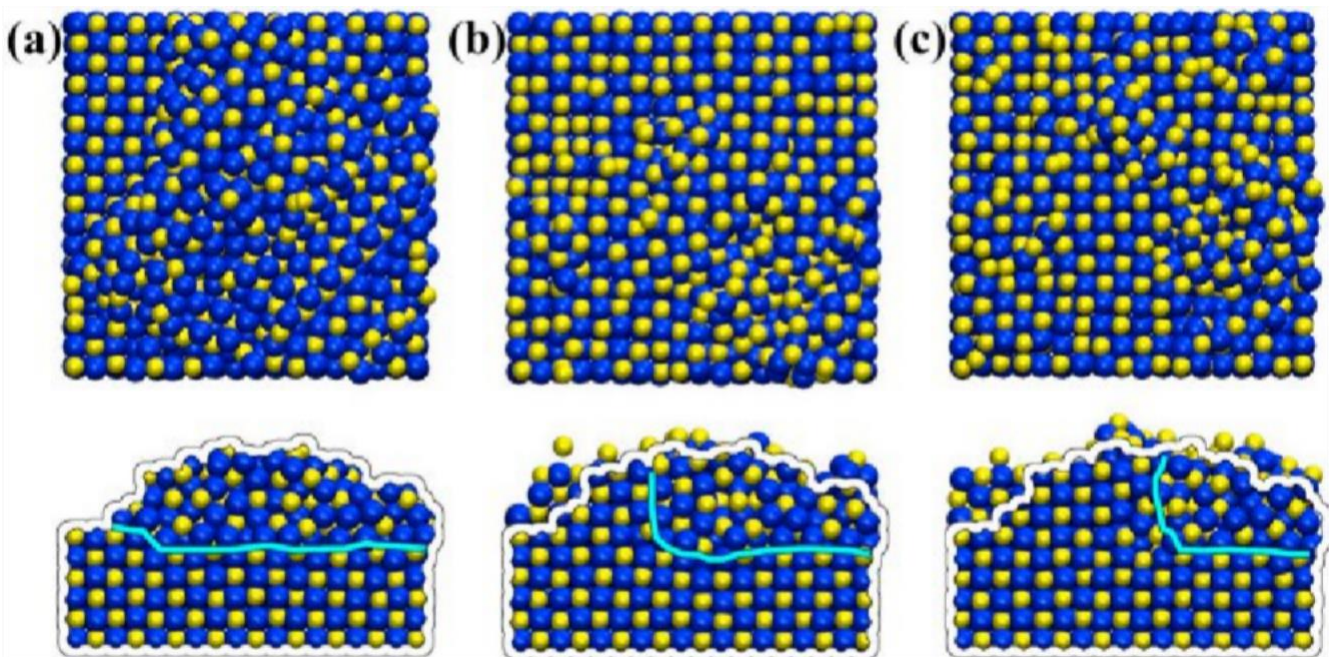


Рис. 3 - Еволюція зерен TiN під час осадження. Ti атоми позначені синім кольором, а N – жовтим. Кожна площина зображає вид з декількох ракурсів. (a) Початкове осадження, (b)  $\theta=0.61$  ML, (c)  $\theta=0.82$  ML.

Моделювання відбувалося на протязі 5.25 ns за які встигло осісти 52,500 Ti атомів. Таке значення відповідає майже теоретичній кількості. Як і очікувалось, більшість атомів змогли зайняти відповідні комірки, хоча й з деякими втратами, пов'язаними з відбиттям та десорбцією.

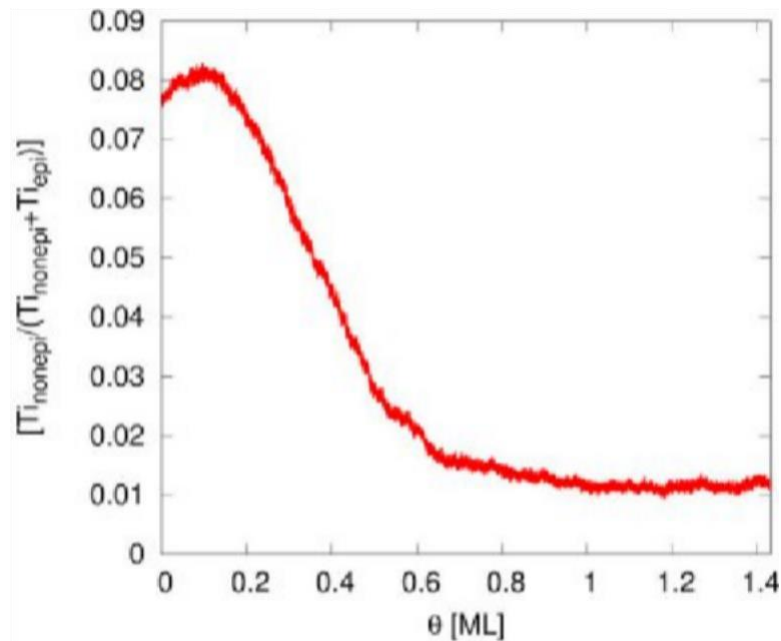


Рис. 4 – Відношення не епітаксійних атомів титану до загальної кількості осаджених атомів в залежності від ступеня покриття, ML – моношари плівки.

Загальні результати аналізу також можна бачити на рис. 4, як відношення не епітаксійних атомів до загального покриття плівки. Спочатку спостерігається невелике збільшення не епітаксійних атомів, але тільки до того моменту як Ti займуть стійкі позиції. Більше того, ізольовані Ti атоми на TiN(001) віддають перевагу адсорбції на позиції, оточені чотирма атомами, де вони заповнюють пустоту, замість того, щоб зайняти ідеальну позицію в кристалічній решітці. Не епітаксійна фракція досягає максимуму в 0,1 моношару, після цього вона починає розповсюджуватись на вільну площу плівки та стабілізується на рівні 0,01. Не епітаксійна фракція ніколи не досягає нульового значення, через постійне осадження атомів. Це кількісно демонструє постійну наявність неправильно орієнтованих частинок, що призводить до епітаксійного перенасичення TiN під час енергійного осадження.

Механізм реорієнтації схожий на той, що спричинений загальною мінімізацією меж зерен. (001) орієнтоване зерно із нижчою поверхневою енергією поглинає неправильно орієнтоване зерно, елімінуючи межу та зменшуючи загальну енергію поверхні. Підвищені вібрації решітки, через вплив енергійних N атомів, впливають на ймовірність атомів перетнути межу зерна.

Наступні досліді також були пов'язані із впливом співвідношення адсорбатів, але додатково розглядались різні методи, типи процесів осадження та зміна температури [21].

Спершу був застосований тепловий метод осадження атомного шару (ALD), який зміг досягти швидкості 0.06 нм за кожний цикл зростання та опору  $53 \times 10^3 \mu\Omega \cdot \text{см}$ , у той час як плазмо-підсилений  $\text{NH}_3$  продукував 0.08 нм за цикл та мав опір  $180 \mu\Omega \cdot \text{см}$ . Високий опір у теплових ALD плівках сильно корелює із забрудненням кисню (37%) і вуглецю (9%), зменшених до 6% у оптимізованому плазмовому варіанті. Це дослідження підкреслює, що TiN плівки, отримані з використанням плазми, демонструють ідеальні властивості бар'єру для дифузії міді, схожі або кращі ніж ті, що можуть бути отримані за допомогою фізичного парового осадження. Варто зауважити, що опір TiN плівок може бути суттєво покращений ( $< 130 \mu\Omega \cdot \text{см}$ ) за рахунок використання  $\text{H}_2\text{S}$  після  $\text{TiCl}_4$  імпульсу та більш низької температури ( $< 700 \text{ K}$ ). Такий підхід трансформує титан сульфід у титан нітрид за рахунок впливу  $\text{NH}_3$  газу, скорочуючи домішки Cl і завершуючи ( $> 20\%$ ) зменшенням опору порівняно із традиційним методом.

Зі зменшенням опору до  $177 \mu\Omega \cdot \text{см}$  за температури  $873 \text{ K}$  може виникати збільшення шорсткості плівки. Для того, щоб цього уникнути та покращити властивості плівки за більш низьких температур, була використана плазмова суміш  $\text{N}_2/\text{He}$  у співвідношенні 3:2, що призвело до зменшення опору у 25% для плівок осаджених при температурі  $673 \text{ K}$ .

Наступний дослід полягав у використанні магнетронного напилення на планарному кремнієвому субстраті. Підготовлені плівки мали пористу структуру та продемонстрували об'ємну ємність  $146.4 \text{ F cm}^{-3}$  із мінімальним зменшенням на протязі 20000 циклів. Азотне легування  $\text{TiO}_2$  шарів та властива пористість плівки мають однаково ймовірний вплив на спостережувану продуктивність. Пізніше були створені мікро-суперконденсатори, використовуючи TiVN композит тонкої плівки та шляхом використання магнетронного напилення на базі бінарних металів нітридів.

Було визначено, що найбільша ємність площини досягається співвідношенням 1:1 Ti-V. Варто додати, що при зменшенні до 10000 циклів, електрод на основі TiVN майже не мав втрати в ємності. Таке ідеальне збереження ємності може бути пояснене комбінованими особливостями обох компонентів.

Також була показана можливість виготовлення таких пристроїв як гнучкий твердотільний суперконденсатор за допомогою магнетронного напилення постійним струмом. Це було досягнуто осадженням TiN-Ni тонкої плівки за спеціальних умов: потужність 150 Вт, тиск 1330 Па, здійснення на протязі 30 хв. Згенеровані пористі TiN тонкі плівки мали однорідну товщину 103 нм. Тонкий шар Ni покращив електричну продуктивність електродів TiN-Ni, отримавши ємність  $10 \text{ mF g}^{-1}$ , непогану енергію та щільності потужності у створеному приладі. Окрім цього, був досліджений вплив струму зміщення ( $i_{\text{sc}}$ ) на загальні характеристики плівки. Шляхом підвищення значення  $i_{\text{sc}}$  із 0.1 до 3.0 А, було помічено, що плівки схильні до росту уздовж TiN(111) кристалічної площини. Додатково була помічена суттєва трансформація у морфології плівок із переходом від слабо ущільненої стовпчастої мікроструктури до густо ущільненої і гладкої мікроструктури, позбавленої виразних рис.

Ще в одному досліді був проаналізований вплив вмісту  $\text{N}_2$  на структурні, механічні та корозійні характеристики TiN покриттів. Рентгенівський дифракційний аналіз показав, що при збільшенні потоку  $\text{N}_2$  також збільшувався розмір зерна. Здавалося, що вміст нітрогену мав найбільш суттєвий вплив на міцність. Одною з переваг TiN синтезу, використовуючи магнетронне напилення, є здатність отримувати високо адгезійні та однорідні плівки на різних матеріалах субстрату, включаючи метали, напівпровідники та кераміку. Техніка також пропонує чудовий контроль над стехіометрією плівки, дозволяючи продукувати стехіометричні TiN із бажаними співвідношеннями азоту-титану.



У світлі проведеного літературного огляду наступним етапом буде розробка фізичної моделі та вдосконалення математичної моделі. Для чисельної реалізації найдоцільніше застосувати метод Монте-Карло, оскільки цей метод дозволяє значно скоротити часові витрати, зберігаючи при цьому ефективність у порівнянні з іншими підходами та враховуючи ймовірнісні характеристики процесів, що відбуваються під час формування. Проте варто також розглянути використання молекулярної динаміки, яка дозволяє детально моделювати поведінку молекул і їх взаємодії на атомному рівні. Порівняння методів Монте-Карло та молекулярної динаміки дозволить оцінити їхні переваги та недоліки, забезпечуючи комплексний підхід до моделювання і аналізу процесів, що відбуваються під час формування.

## РОЗДІЛ 2 МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВОГО ПОКРИТТЯ

### 2.1 Процес формування

У цій роботі основна увага буде приділена такій техніці як молекулярно-променева епітаксія. Відомо, що у цьому випадку за ідеальних умов плівка зростає за механізмом Франка-Ван дер Мерве, при якому деякий шар буде майже повністю завершеним перед початком формування наступного. Атоми, які відкладаються на підкладці, спочатку формують однорідний шар з низькою поверхневою енергією. При цьому адсорбовані атоми мають час для міграції на поверхні, що дозволяє їм шукати енергетично вигідні позиції і формувати стабільні зв'язки з уже наявними атомами. Це веде до зменшення дефектів і підвищення структурної досконалості плівки. Механізм Франка-Ван дер Мерве найбільш ефективний при невисоких швидкостях осадження і помірних температурах підкладки. Якщо умови не є оптимальними, можуть виникати інші механізми зростання, такі як механізм Вольмера-Вебера (острівцеве зростання), де атоми формують ізольовані острови замість однорідного шару. Таким чином, для успішного застосування молекулярно-променевої епітаксії важливо контролювати параметри процесу, такі як температура підкладки, швидкість осадження та тиск у камері, щоб забезпечити перевагу механізму Франка-Ван дер Мерве та отримання якісних епітаксійних плівок.

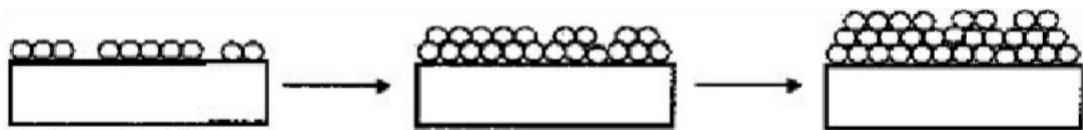


Рис.5 – Механізм формування Франка-Ван дер Марве.

Процес росту нітриту титану ( $\text{TiN}$ ) відбувається внаслідок кінетично контрольованих процесів, які впливають не лише на морфологію поверхні, розмір кристалів і текстуру, а й на виникнення внутрішніх напружень у матеріалі. Дослідження свідчать про те, що зі збільшенням товщини  $\text{TiN}$ -плівки відбуваються нелінійні зміни сил, що викликають деформацію. Цей процес часто описують як послідовність стиснення-розтягнення-стиснення, що відображає етапи перед зрощуванням, під час зрощування та після нього.

Крім того, важливо враховувати енергію взаємодії атомів TiN із підкладкою та кут, під яким формуються стовпці. Виділяють три основні типи енергій, що впливають на процес росту:  $\gamma_{lg}$  - енергія на межі між нітридом титану і газом (поверхня плівки TiN),  $\gamma_{sl}$  - енергія на межі між TiN та підкладкою (взаємодія з матеріалом підкладки), і  $\gamma_{sv}$  - енергія на межі твердої підкладки, коли TiN ще не осів на ній.

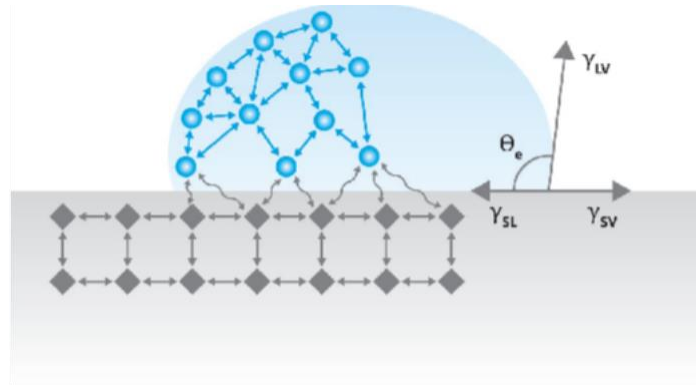


Рис.6 – Типи енергій для атому.

Баланс сил на лінії контакту може бути описаний за допомогою рівняння Юнга

$$\gamma_{lg} = \gamma_{sl} + \gamma_{sv} \cos \theta_e$$

Воно також дозволяє оцінити кут контакту  $\theta_e$ , який утворює крапля із суцільною поверхнею.

## 2.2 Фізичні процеси

Зростання плівки зазвичай може бути розділене на наступні стадії рис.16 [23]:

1. Зародкоутворення під час якого формуються невеликі зародки на поверхні субстрату.
2. Зростання зародків та формування більших острівців, котрі часто мають форму невеликих кристалів.
3. Злиття острівців та формування шару із канавками або прогалинами.
4. Заповнення канавок та створення однорідного шару.

Атоми, які випаровуються з джерела і досягають підкладки, зазвичай втрачають частину своєї енергії під час удару і тимчасово адсорбуються на поверхні (також називаються адатомами). Для температур, які менші або рівні епітаксійній температурі, цей час достатній для того, щоб адатоми злилися і були включені до зростаючого монокристалу. Адатоми, які не були повністю розміщені, зберігають певну "надмірну" енергію. Завдяки цій енергії та тепловій енергії, доступній від підкладки, вони можуть рухатися по поверхні (тобто здійснювати міграцію або іншими словами поверхневу дифузію). Ці, вільно рухомі адатоми, можуть випаровуватись із поверхні або стикатись із іншими адатомами, формуючи пару (стадія зародкоутворення). Такі зародки мають набагато нижчу ймовірність випаровування ніж одинарні адатоми. На стадії зародкоутворення адатоми рухаються по поверхні на певну середню відстань  $X$  від своєї точки зіткнення. Коли кількість зародків, створених на поверхні, настільки висока, що середня відстань між будь-якими двома сусідніми зародками є достатньо близькою (тобто менше відстані  $X$ ), формування нових зародків майже припиняється, оскільки всі нові адатоми приєднуються до існуючих острівців. У цей момент основний кінетичний процес – це зростання більших острівців. Якщо острівці достатньо великі, вони зливаються, і внаслідок цього створюється когерентний шар.

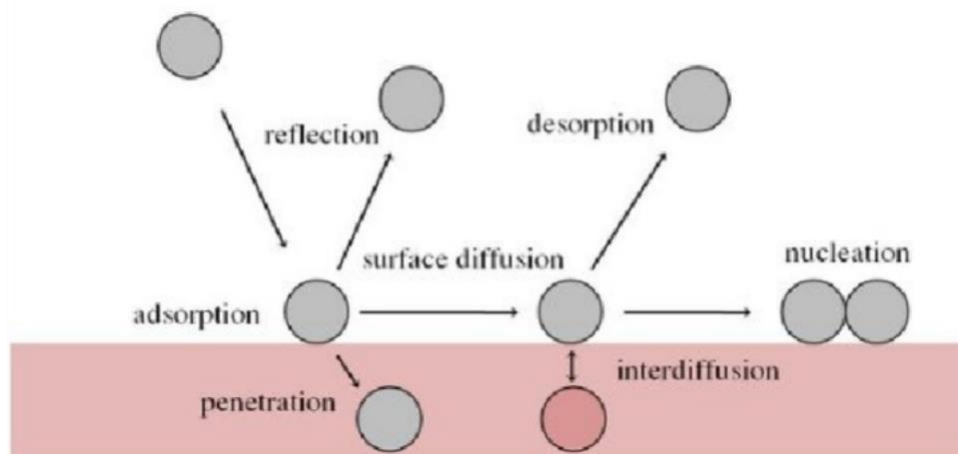


Рис.7 – Основні фізичні процеси при формуванні плівки.

Дифузійні процеси, що мають місце під час епітаксійного зростання, зазвичай характеризуються термічно активованими стрибками одинарних адатомів між

вузлами решітки, хоча можуть відбуватися й узгоджені рухи кількох атомів. Згідно з теорією перехідного стану, до досягнення термічної рівноваги атоми залишаються на своїх адсорбційних місцях протягом тривалого часу між послідовними стрибками. Міграція одиничних адатомів, що не утворили скупчень, є ключовим процесом, який спричиняє формування острівців або стовпцевого зростання за підвищених температур. В залежності від кількості одночасно дифундуючих частинок, можна розрізнити колективний та внутрішній коефіцієнти дифузії, що враховують середньоквадратичне відхилення траєкторії ізольованих частинок. Для звичайних швидкостей росту густина таких частинок залишається низькою, а відстань між ними, як, наприклад, у випадку металу на металевому субстраті, є значно більшою за типові відстані взаємодії, що впливає на густину кластерів.

Міграція адатомів уздовж терас (вільних просторах між острівцями) припиняється, коли вони вступають у взаємодію із сусідніми атомами або зустрічають структурні чи хімічні дефекти на поверхні. Якщо дефекти рідкісні чи мало впливають на дифузію, густина острівців формується головним чином завдяки процесам дифузії та осадження, що призводить до однорідного зародкоутворення. Проте, у випадку, коли дефектів значно більше або вони істотно впливають на рух адатомів, зародкоутворення набуває неоднорідного характеру.

Під час однорідного зародкоутворення кластери можуть як стабілізуватися, так і руйнуватися, в залежності від енергії взаємодії сусідніх атомів і кількості таких сусідів. Якщо кластер досягає певного критичного розміру, його ріст переважає над розпадом, що робить його стабільним. Критичний розмір визначається кількістю атомів, що входять до складу найменшого можливого стабільного утворення. При додаванні ще одного атома цей кластер переходить у стабільний стан і починає збільшуватися швидше, ніж руйнується.

Контури кластеру в 2D режимі формуються під впливом рухливості атомів уздовж його межі. Однак, це не єдиний чинник, оскільки атоми можуть дифундувати в різні напрямки. Коли рухливість низька, кластери набувають розгалужених фрактальних форм, схожих на структури льодяних кристалів. Асиметрія в дифузії,

спричинена структурою підкладки та нерівномірним прикріпленням до межі, може викликати утворення одношарових дротоподібних структур. Якщо ж рух атомів уздовж границь перевищує швидкість зростання кластеру, формуються щільні 2D утворення. Термодинамічна рівновага досягається, коли активізується процес перетину кутів та перегинів.

Ще один суттєвий процес, що впливає на формування плівок, — це переміщення адатомів вниз по сходинках острівців. Подібно до кутових перетинів у двовимірних системах, міжшарова дифузія визначає, чи буде плівка пласкою або розвиватиметься в тривимірному напрямку. Швидкість або ймовірність такого переміщення впливає на те, які з атомів осаджуються на підкладку. Якщо атоми не мають можливості опуститися, вони зсуваються в бік інших атомів, і в разі, коли стабільні зародки розташовані на вершині острівця, це призводить до зростання висоти тривимірного кластеру. Коли адатом досягає низхідної сходинки, він стикається з бар'єром, де енергія зв'язку, що виникає, зазвичай вища за енергію переміщення. Міжшарова дифузія також може відбуватись через обмін атомами: атом, що перебуває нижче, виштовхується нагору, а його місце займає інший атом. Якщо ж швидкість спуску адатомів є достатньо високою, як, наприклад, для ізолюваного атома на вершині, тоді острівці залишатимуться у двовимірній площині, що стимулює пошарове зростання.

Розрахунки, які спираються виключно на основні принципи квантової механіки і не використовують експериментальні дані, дозволяють отримати загальне уявлення про те, чому обмін атомами під час дифузії спостерігається лише для певних орієнтацій та комбінацій елементів. У інших випадках міжшарова дифузія виступає лише як елементарний процес “скочування”.

У загальному підсумку, можна виділити кілька основних процесів, що беруть участь у формуванні, подібних до осадження або дифузії. Дифузія може відбуватися в різних напрямках, залежно від енергії, накопиченої в областях, де формуються острівці, або на підкладці. Цей процес також має різні різновиди, такі як міжшарова дифузія, переміщення окремих атомів до острівців, дифузія з обміном та інші. Крім

того, дифузія може бути відсутня, якщо атоми досягають термодинамічної рівноваги після осадження.

### 2.3 Математична модель

Для моделювання молекулярно-променевої епітаксії зазвичай використовують наступні декілька типів моделей кінетичного зростання:

1. Розрахунки на основі фундаментальної квантової механіки.
2. Термодинамічні моделі (моделі молекулярної динаміки).
3. Моделі атомарного масштабу, використовуючи метод Монте-Карло.
4. Моделі, які включають повне покриття одинарних шарів (використання кінетичних рівнянь швидкості).

Кожний тип моделей, хоча й базується на різній математичній схемі, для простоти включає лише декілька найбільш важливих поверхневих процесів, а саме: осадження атомів із джерела, випаровування та міграція (дифузія) атомів на поверхні. Кожна модель має свої переваги та недоліки. Головним недоліком перших трьох моделей є надзвичайна кількість часу, необхідного для розрахунків. Найбільше це стосується розрахунків на основі квантової механіки або молекулярної динаміки, де необхідне розв'язання рівнянь руху для кожного атому в системі у кожний момент часу. На противагу цьому є моделювання методом Монте-Карло, який через відносно просту репрезентацію субстрату та кінетики, може дозволяти реалістичні симуляції швидкості зростання за скінченних температур, а також є особливо корисним для розуміння процесів зростання, які виникають під час молекулярно-променевої епітаксії. Залежність поверхневих процесів від температури описується рівнянням типу Арреніуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

де:

$\nu$  – швидкість процесу (дифузія, адсорбція, тощо);

$\nu_0$  – множник Арреніуса;

$E_a$  – енергія активації, необхідна для процесу;

$k_B$  – константа Больцмана;

$T$  – температура в Кельвінах.

Головна проблема використання цього рівняння пов'язана з отриманням надійної оцінки енергії зв'язку поверхневих атомів один до одного (горизонтальний зв'язок) або до атомів субстрату (бічний зв'язок). На відміну від цього був обраний набагато більш спрощений метод моделювання зростаючої поверхні. Головною перевагою моделі рівнянь швидкості (RE) Кариотіса і Лагаллі є можливість виконання великої кількості розрахунків за досить короткий час. Головним недоліком RE моделі є вхідні параметри для симуляції. Вони взяті в якості констант, виражаючи ймовірності виникнення різноманітних кінетичних процесів на поверхні. Ці параметри контролюють зростання. Їх значення обираються у відповідності до механізму зростання, що буде моделюватись. З метою зробити модель більш застосовуваною до молекулярно-променевої епітаксії із такими параметрами як температура підкладки та осадження, була додана відповідна залежність до кінетичних процесів поверхні.

K&L-RE (Kariotis and Lagally Rate Equations) модель належить до моделей тверде на твердому (SOS), де порожнечі та виступи заборонені. Іншими словами, атоми розміщуються на сайті поверхні тільки в тому випадку, якщо вже є наявний атом під цим сайтом. Крім того, субстрат розглядається як простий кубічний кристал з атомними сайтами S, а поверхня вважається пласкою, без будь-яких сходинок. Ми уявляємо, що над субстратом є M рівнів (моношарів), які заповнюватимуться під час осадження. Індекс рівня позначається j. Кожен j-й зростаючий моношар складається з N[k, j] двовимірних (2D) острівців усіх можливих розмірів k ( $k = 2 \rightarrow S$ ) і мігруючих атомів (мономерів), що описуються терміном  $m_j$  ( $k = 1$ ). Лише ці мономерні можуть



вільно мігрувати на поверхні під час росту, оскільки острівці вважаються в порівнянні практично нерухомими. Всі острівці вважаються двовимірними, оскільки тривимірні (3D) властивості кластерів можуть бути описані наявністю шарів двовимірних структур.

Зростання характеризується набором кінетичних рівнянь швидкості, які регулюють залежність від часу чисел мономерів  $m_j(t)$  та населення 2D острівців з кожним розміром  $k$  у кожному  $j$ -му зростаючому шарі,  $N[k, j](t)$ . Необхідно зазначити, що оригінальні рівняння швидкості Каріотіса і Лагаллі спочатку довелося змінити.

Схематичне зображення поверхневих кінетичних процесів, які мають місце для K&L-RE моделі, можна бачити на рис. 8.

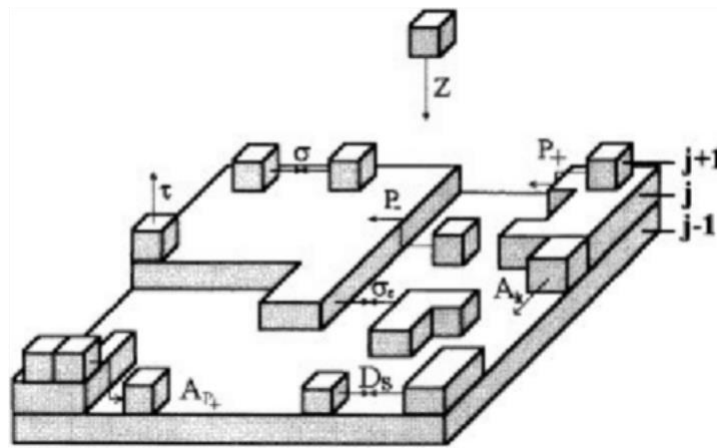


Рис. 8 – Фізичні процеси у моделі Каріотіса і Лагаллі.

Далі наведено кожен процес окремо і відповідний терм швидкості, що вносить свій вклад до рівняння концентрації мономерів.

Атоми надходять із зовнішнього джерела і осідають на поверхню зі швидкістю  $R$ . Швидкість, з якою мономери осідають у шарі  $j$ , залежить від частки доступного простору, заданої виразом  $\theta_{j-1} - \theta_j$ , де  $\theta_j$  позначає частку покриття шару  $j$ . Таким чином терм швидкості осадження матиме вигляд  $R(\theta_{j-1} - \theta_j)$ . Цей терм збільшує  $\theta_j$

шляхом додавання нових атомів до шару.

Мономери на поверхні можуть випаровуватися назад у парову фазу, зменшуючи концентрацію мономерів. Швидкість випаровування пропорційна

концентрації  $n$  та часу випаровування  $t$ . У рівнянні швидкості випаровування цей терм виражається як  $-\frac{1}{2}n$ .

Процес нуклеації полягає в тому, що два мономери на поверхні можуть з'єднуватися, утворюючи двоатомне ядро або острівцець. Швидкість цього процесу пропорційна частоті зіткнень між мономерами, що моделюється за допомогою виразу  $2n^2$ , де  $\sigma$  - це ефективна площа перетину, що характеризує ймовірність коалесценції мономерів. Терм швидкості для нуклеації виражається як  $-2\sigma n^2$ , що показує, як зменшується кількість вільних мономерів через їх перетворення на острівці.

Мономери можуть мігрувати по поверхні та приєднуватися до вже існуючих острівців, що сприяє їх росту. Швидкість, з якою мономери приєднуються до острівців, пропорційна кількості мономерів  $n$ , константі швидкості поверхневої дифузії  $D$  та периметру острівця. Рівняння для цього процесу містить вираз

$-\sigma n \sum \sqrt{2D} [n, \rho]$ , що вказує на зменшення кількості мономерів у шарі через їх приєднання до острівців.

Мономери можуть переміщатися між сусідніми шарами, піднімаючись або опускаючись, залежно від концентрацій мономерів у цих шарах. Ймовірність переміщення мономерів у вищий або нижчий шар визначається через ймовірності  $\rho_+$  і  $\rho_-$ , які враховують різницю концентрацій між сусідніми шарами. Терм швидкості для цього процесу включає вирази  $\rho_+(n_{i+1} - n_i) + \rho_-(n_{i-1} - n_i)$ .

Швидкість випаровування з країв острівців пропорційна величині  $n$ , яка характеризує частоту випаровування атомів з країв острівців. Додатково враховуються величини  $\rho_{i+}$  і  $\rho_{i-}$ , що описують переміщення атомів до сусідніх

шарів. Рівняння для цього процесу включає вираз  $\sum \sigma \sqrt{2D} [n, \rho]$ , що відображає випаровування з країв, а також терми  $\rho_{i+}(\sqrt{2D} [n, \rho] + 1 - \sqrt{2D} [n, \rho])$  і  $\rho_{i-}(\sqrt{2D} [n, \rho] -$

$1) - \sqrt{2D} [n, \rho])$ , які враховують переміщення атомів між шарами. Таким чином, ці

терми описують, як випаровування з країв та подальше переміщення між шарами впливають на концентрацію мономерів у шарі  $j$  і сусідніх шарах, зменшуючи або збільшуючи  $n_j$  в залежності від напрямку переміщення. кривр

Тепер перелічимо схожі терми, але які стосуються концентрації острівців.

Мономери, що мігрують по поверхні, можуть приєднуватися до наявних острівців, збільшуючи їх розмір. Це призводить до зменшення кількості острівців розміру  $k$  і збільшення кількості більших острівців (наприклад, розміру  $k+1$ ). Швидкість росту таких острівців пропорційна константі поверхневої дифузії  $D_s$ , концентрації мономерів  $n_j$ , а також кількості острівців кожного розміру  $n_k$ .

Для

цього випадку терм швидкості записується як  $D_s n_j (\sqrt{k-1} n_{k-1} - \sqrt{k} n_k)$ . Цей терм описує збільшення кількості острівців розміру  $k$  при приєднанні мономерів до менших (острівців -  $k-1$  і одночасне зменшення кількості острівців розміру  $k$ , коли мономери приєднуються до них, утворюючи (більші) острівці  $k+1$ .

Атоми, що знаходяться на краях острівців, можуть випаровуватися, зменшуючи розмір острівців. Це особливо актуально для атомів, які не мають міцних зв'язків з іншими атомами всередині острівця. Швидкість випаровування пропорційна константі  $D_s$  і враховує кількість острівців кожного розміру  $n_k$ . Терм випаровування з країв острівців матиме вигляд  $D_s (\sqrt{k+1} n_{k+1} - \sqrt{k} n_k)$ . Цей терм зменшує кількість острівців розміру  $k$ , коли атоми випаровуються з країв, зменшуючи розмір острівця (тобто, острівці розміру  $k+1$  переходять у розмір  $k$ ).

Атоми, які випаровуються з країв острівців, можуть переміщуватися в сусідні шари: у вищий шар із коефіцієнтом  $D_{j+}$  або в нижчий шар із коефіцієнтом  $D_{j-}$ .

Терм

міжшарового переміщення залежить від констант  $D_{j+}$  та  $D_{j-}$  і записується як

$D_{j+} (\sqrt{k+1} n_{k+1} - \sqrt{k} n_k)$  і  $D_{j-} (\sqrt{k} n_k - \sqrt{k-1} n_{k-1})$ . Цей терм

відображає зміну кількості острівців через міжшарове переміщення атомів. Коли

атоми випаровуються з краю і переходять до іншого шару, це впливає на кількість острівців розміру  $k$  у початковому шарі.

Коалесценція передбачає злиття дрібних острівців у більші структури, що відбувається, коли відстань між острівцями стає досить малою. У результаті утворюються нові, більші острівці. Швидкість коалесценції пропорційна константі  $\sigma_c$  і включає взаємодію між острівцями різних розмірів, які об'єднуються для утворення острівців більшого розміру. Терм коалесценції записується як

$\sum_{\substack{\mathbb{Q}=\mathbb{Q}_1+\mathbb{Q}_2 \\ \mathbb{Q}<0}} \sigma_c \left( \frac{\mathbb{Q}_1 \mathbb{Q}_2}{\mathbb{Q}} \left[ \frac{\mathbb{Q}}{\mathbb{Q}_1}, \right] - \frac{\mathbb{Q}_1 \mathbb{Q}_2}{\mathbb{Q}} \left[ \frac{\mathbb{Q}}{\mathbb{Q}_2}, \right] - \frac{\mathbb{Q}_1 \mathbb{Q}_2}{\mathbb{Q}} \left[ \frac{\mathbb{Q}}{\mathbb{Q}}, \right] \right)^{\frac{\mathbb{Q}[\mathbb{Q}, \mathbb{Q}-1]}{\mathbb{Q}}}$ . Цей терм враховує зменшення кількості дрібних острівців (розмірів  $\mathbb{Q}_1$  і  $\mathbb{Q}_2$ ) та збільшення кількості більших острівців (розміру  $\mathbb{Q} = \mathbb{Q}_1 + \mathbb{Q}_2$ ) у результаті злиття.

Урешті-решт, рівняння швидкості, які описують епітаксійне зростання, можуть бути записані у наступному вигляді

(1) для мономерів:

$$\begin{aligned} \dot{m}_j = \sum_j \left\{ R(\theta_{j-1} - \theta_j) - \tau^{-1} m_j - 2\sigma m_j m_j \right. \\ + P_-(m_{j-1} - m_j) + P_+(m_{j+1} - m_j) \\ + \sum_k (A_k \sqrt{k} N[k, j] - D_s m_j \sqrt{k} N[k, j]) \\ + A_{P_+} (\sqrt{k} N[k, j+1] - \sqrt{k} N[k, j]) \\ \left. + A_{P_-} (\sqrt{k} N[k, j+1] - \sqrt{k} N[k, j]) \right\} \quad (1) \end{aligned}$$

(2) для острівців:

$$\begin{aligned} \dot{N}[k, j] = \sum_j \left( \sum_k \{ D_s m_j (\sqrt{k-1} N[k-1, j] \right. \\ - \sqrt{k} N[k, j]) + A_k (\sqrt{k+1} N[k+1, j] \\ - \sqrt{k} N[k, j]) + A_{P_+} (\sqrt{k+1} N[k+1, j] \\ - \sqrt{k} N[k, j]) + A_{P_-} (\sqrt{k+1} N[k+1, j] \\ - \sqrt{k} N[k, j]) \} + \sum_{k=k_1+k_2<0} \sigma_c \{ k N[k, j] - k_1 N[k_1, j] \\ \left. - k_2 N[k_2, j] \} \frac{N[o, j-1]}{o} \right). \quad (2) \end{aligned}$$

Рівняння (1) описує залежну від часу зміну чисельності мономерів  $m_j(t)$ , а рівняння (2) описує залежну від часу зміну кількості 2D острівців з розміром  $k$  у кожному  $j$ -му зростаючому шарі,  $N[k, j](t)$ .

Система диференціальних рівнянь вирішується стандартним чисельним методом і дає розподіл розмірів 2D острівців, а розв'язки будуть слугувати основою для продовження симуляції за допомогою та Монте-Карло.

## 2.4 Програмна реалізація

Щоб визначити можливу концентрацію мономерів (відокремлених атомів) та утворених острівців для першого шару, були розв'язані рівняння швидкості, де враховувались деякі найголовніші параметри, а саме: швидкість осадження  $R$ , швидкість випаровування  $\beta$ , площа зіткнень  $S$ , коефіцієнт дифузії  $D_{\text{eff}}$ . Якщо задати значення  $R=1$ ,  $\beta=0.05$ ,  $S=0.5$ ,  $D_{\text{eff}}=0.02$ , то можна отримати наступний графік

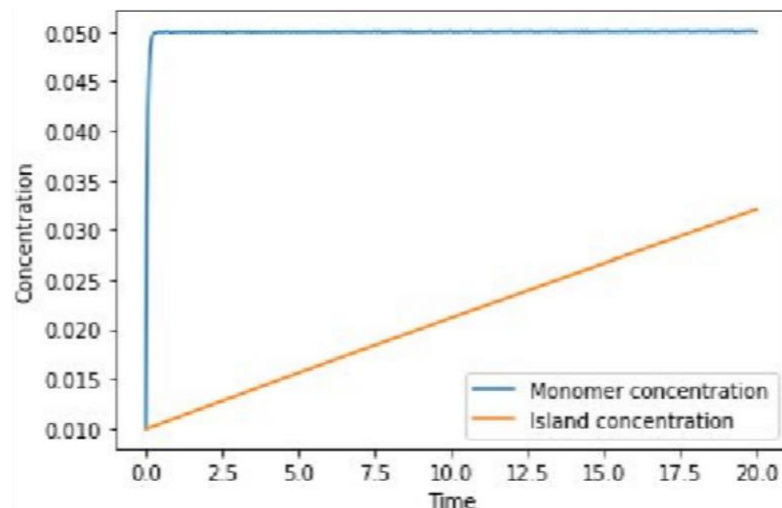


Рис. 9 – Відношення кількості мономерів та острівців до площі поверхні при  $D_{\text{eff}}=0.02$ .

Через 20 фемтосекунд (фс) можна бачити, що кількість острівців на одиницю площі почала складати 3%, а концентрація мономерів залишилася на рівні 5%.

Збільшимо коефіцієнт дифузії  $D_{\text{eff}}$  до 0.2, тобто у 10 разів

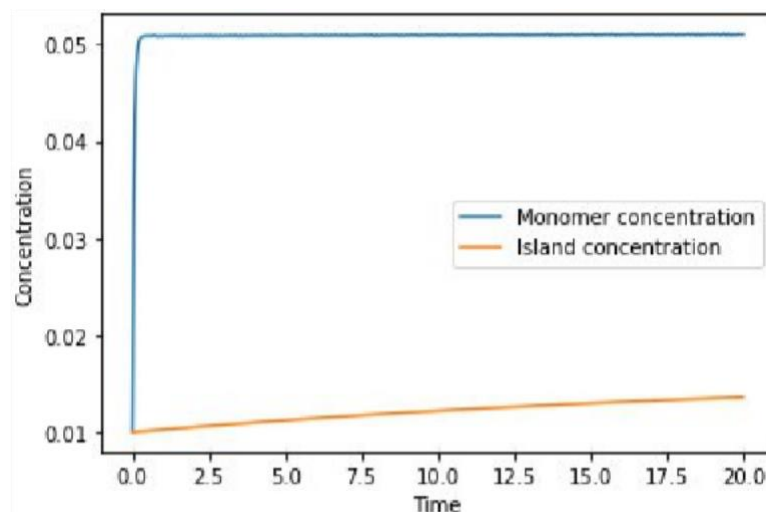


Рис. 10 – Відношення кількості мономерів та острівців до площі поверхні при  $D_{\text{eff}}=0.2$ .

У результаті цього концентрація острівців також суттєво знизилась, тобто бачимо чітку залежність кількості сформованих кластерів від рівня рухомості мономерів.

Для отримання більш нелінійних залежностей, окрім збільшення коефіцієнту дифузії до 1.5, також можна збільшити площу взаємодії взаємозв'язе до 5.

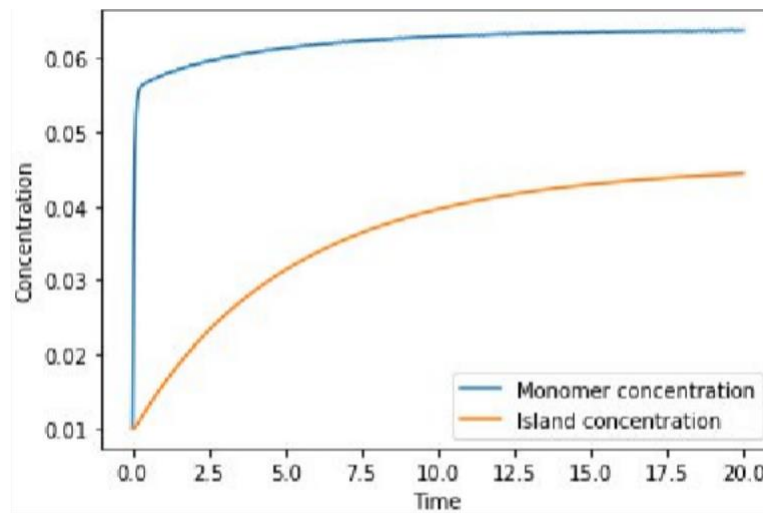


Рис. 11 – Відношення кількості мономерів та острівців до площі поверхні при  $\alpha_D=1.5$  та  $\beta=5$ .

У цьому випадку залежність концентрації острівців від часу стала схожою на логарифмічну.

Тепер дослідимо формування конкретної сполуки, а саме TiN, за допомогою середовища атомного моделювання у мові програмування Python. У якості підкладки слугував Si (силіцій). Після завершення симуляції сполука виглядає наступним чином, де атоми Ti позначені сірим кольором, N – синім, а Si – коричневим

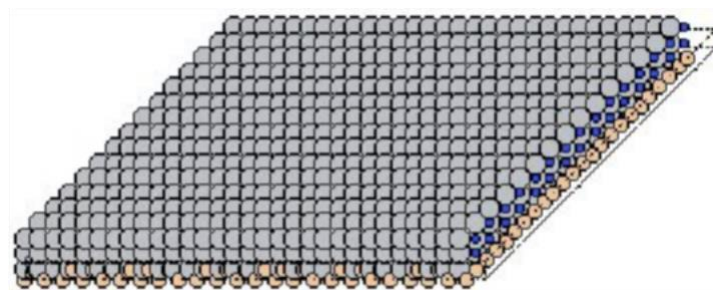


Рис. 12 – TiN на підкладці Si за ідеальних умов, отриманий за допомогою середовища атомного моделювання. Ti



Слід зазначити, що попередня плівка мала епітаксійне зростання та формувалася за ідеальних умов. Якщо додати випадковий розкид, то в результаті з'являється шорсткість

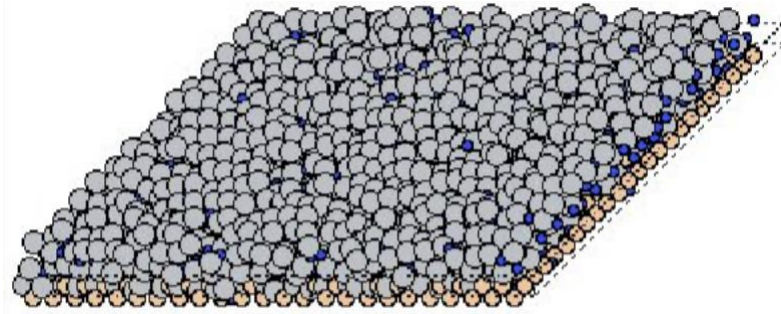


Рис. 13 – TiN на підкладці Si з додаванням випадкового розкиду, отриманий за допомогою середовища атомного моделювання.

Для того, щоб детальніше дослідити вплив випадковості, механізм зростання, а також вдосконалити процес осадження, застосуємо метод Монте-Карло за температури підкладки  $T=1000$  К. Використаємо один з варіантів рівняння Арреніуса для розрахунку ймовірностей дифузії (у тому числі поверхнева дифузія та міжшарова дифузія) для різних напрямків в залежності від значення енергії активації, тобто

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right).$$

Отримане значення повинне бути розділене на кількість пустих комірок навколо атому для якого розраховуються ймовірності. Потім випадковим чином обирається один із напрямків та здійснюється переміщення (дифузія). Якщо поряд знаходяться атоми різних типів, тобто Ti та N, то дифузії не відбувається, оскільки енергія зв'язку між ними значно перевищує енергію активації поверхневої дифузії.

Знаючи молярні маси Ti та N можна порахувати відношення середньоквадратичних швидкостей та отримати, що атоми Ti мають приблизно втричі більші розміри, а дифундують у два рази повільніше. Отже ймовірність дифузії також має бути близькою до знайдених значень, тому різниця між енергіями активацій дорівнює  $\sim 0.05$  eV. Співвідношення при осадженні залишається 1:1.

$$D_{\text{Ti-Ti}} = 0.5 \text{ м}^2/\text{с}, D_{\text{Ti-N}} = 0.45 \text{ м}^2/\text{с}, D_{\text{N-Ti}} = 1.5 \text{ м}^2/\text{с}, D_{\text{N-N}} = 1.55 \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_{\text{Ti-Si}} = 0.45 \text{ м}^2/\text{с}, D_{\text{N-Si}} = 0.5 \text{ м}^2/\text{с}.$$

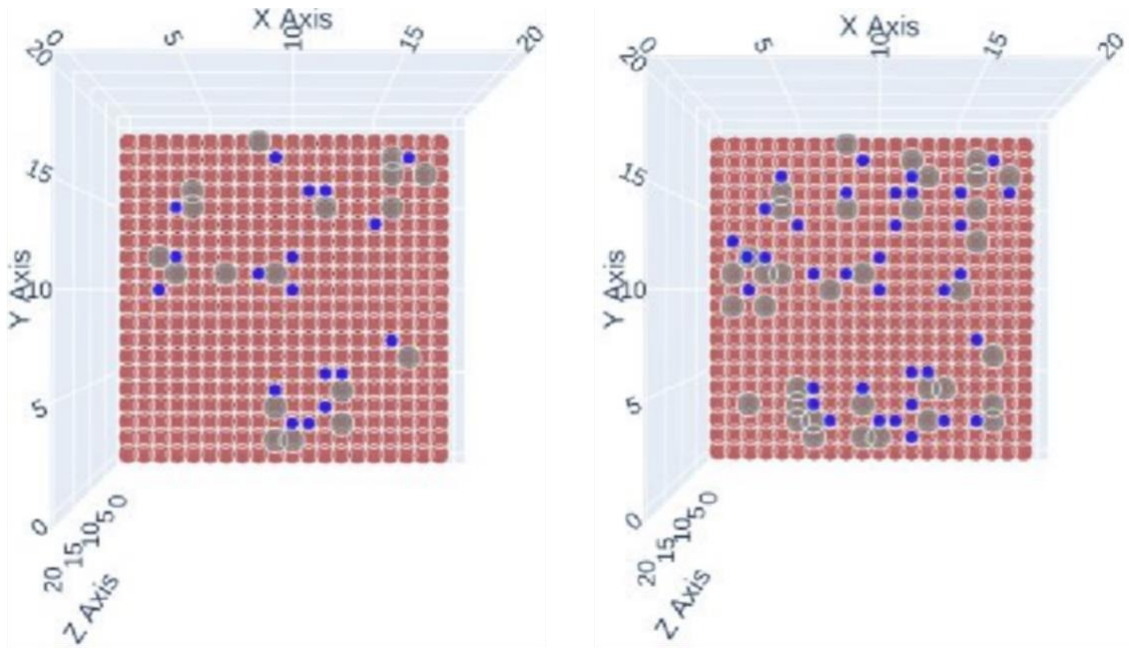


Рис. 14 – Результати симуляції після осадження 36 атомів Ti, позначених сірим кольором та 36 атомів N – синій колір на підкладці Si – коричневий, після 3 та 6 ітерацій. Вид зверху.

Можна бачити, що більшість атомів об'єдналися в кластери, формуючи  $TiN$  сполуки через достатньо високу поверхневу дифузію. Навіть через 3 ітерації спостерігається  $TiN_3$ , де встигли сформуватись деякі частини з граней гранецентрованої решітки типу NaCl. Змінимо співвідношення на  $N/Ti = 2$ .

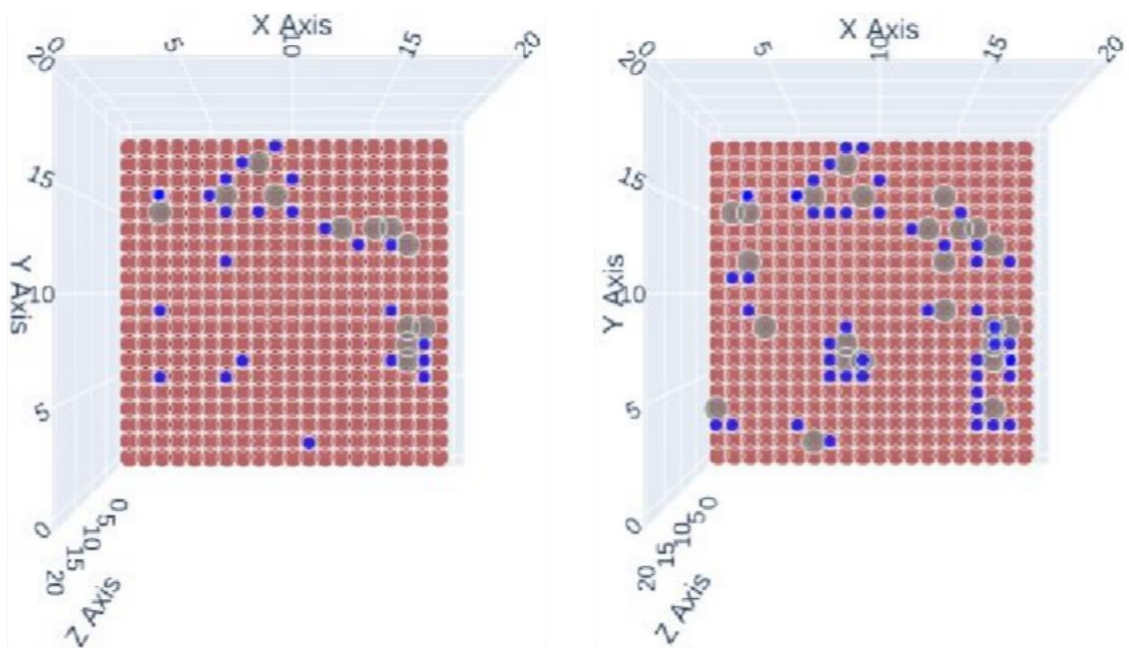


Рис. 15 – Результати симуляції після осадження 24 атомів Ti, позначених сірим кольором та 48 атомів N – синій колір на підкладці Si – коричневий, після 3 та 6 ітерацій. Вид зверху.

У такому випадку може залишатись більша частина необ'єднаних мономерів, а кількість кластерів зменшується, оскільки N можуть поєднуватись лише з атомами іншого типу. Є місця, де можна спостерігати дві сформовані частини різних граней, а також більш складні сполуки, такі як  $TiN_2$ , або навіть  $TiN_3$ . Останній є майже нерухомим, у той час як  $TiN_2$  ще може зберігати достатньо високу мобільність.

Збільшимо  $N/Ti$  до  $N/Ti = 3$ , не змінюючи число ітерацій.

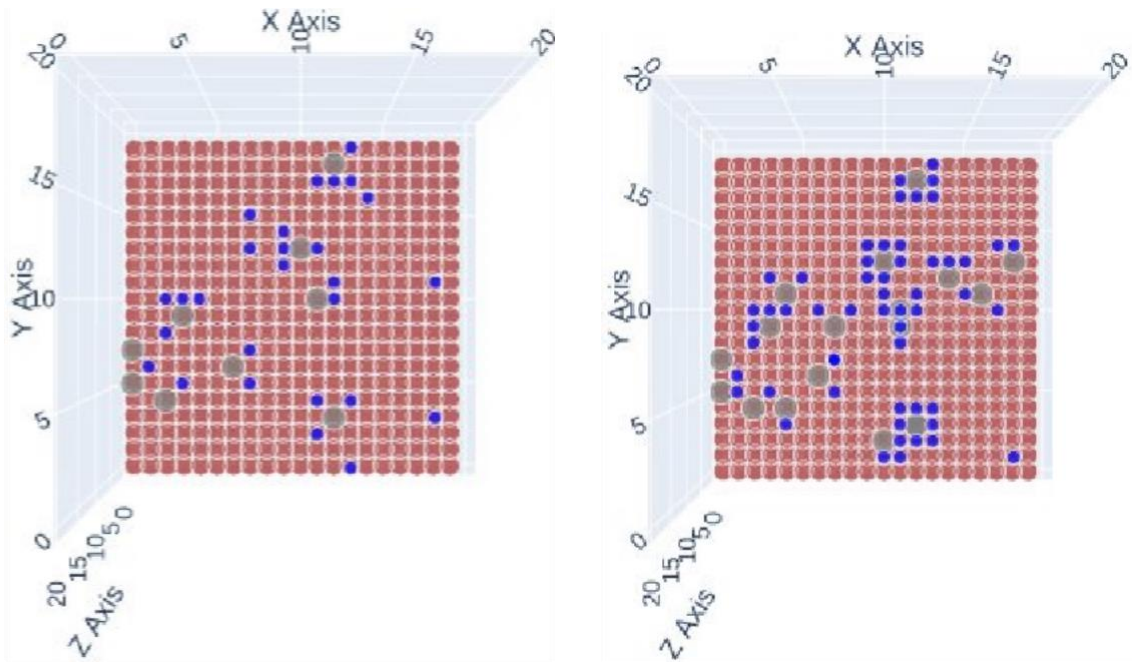


Рис. 16 – Результати симуляції після осадження 18 атомів Ti, позначених сірим кольором та 54 атомів N – синій колір на підкладці Si – коричневий, після 3 та 6 ітерацій. Вид зверху.

Атоми Ti тепер майже не поєднуються, формуючи окремі зародки з N, якому потрібно більше часу для ефективної дифузії. Збільшимо кількість ітерацій.

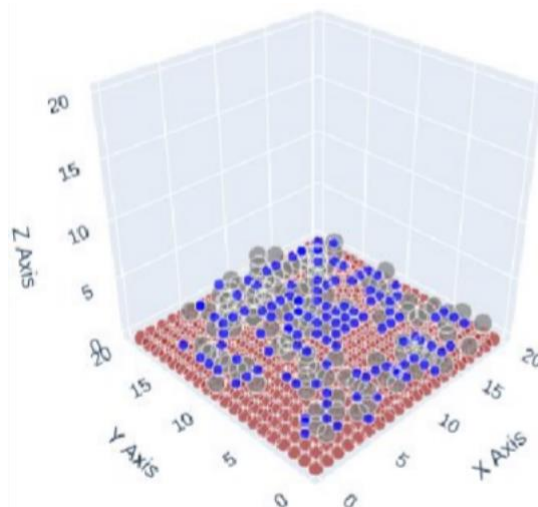


Рис. 17 – Результати симуляції після 20 ітерацій. Вид в 3D.

У результаті можна побачити початок формування наступних декількох шарів із очікуваною структурою та деякою шорсткістю, через випадковість.

## ВИСНОВКИ

1. Виконано аналіз фізичних явищ, що супроводжують утворення плівкових наноструктур нітридів перехідних металів, зокрема: осадження, випаровування, зародкоутворення, різні типи дифузії. При цьому розглянута математична модель, в якій враховані деякі з вказаних процесів.

2. Побудовано математичну модель Каріотіса і Лагаллі, а також проаналізовано концентрація мономерів та острівців в залежності від часу. Виявлено, що збільшення коефіцієнту дифузії призводить до зменшення кількості острівців на першому шарі, але кількість мономерів залишається приблизно на одному рівні.

3. Із використанням середовища атомного моделювання була побудована плівка за ідеальних умов. У цьому випадку були відсутні дефекти, а результат вийшов, який він має бути в теорії. Після додавання ефекту випадковості, стала помітна характерна шорсткість.

4. Досліджені різні співвідношення  $N/T$  під час осадження методом Монте-Карло. Виявлено, що при збільшенні  $N$ , кількість острівців може зменшуватись або залишатись на одному рівні, а кількість мономерів збільшуватись. Також була завершена побудова двох перших моношарів, які продемонстрували схожі характеристики у порівнянні з середовищем атомного моделювання при додаванні випадкового розкиду.

**ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛІЛ**

1. E. Acosta, "Thin Films/Properties and Applications," IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.95527.
2. P. Ettmayer and W. Lengauer, "Nitrides," in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Preprint], 2000. doi: 10.1002/14356007.a17\_341.
3. A. Goncharov et al., "Structural regularities of the formation of nitride and boride coatings based on transition metals," High Temp. Mater. Processes, vol. 27, no. 1, pp. 31-52, 2023. doi: 10.1615/hightempmatproc.2022044604.
4. D. Deniz, "Texture evolution in metal nitride (aluminium nitride, titanium nitride, hafnium nitride) thin films prepared by off-normal incidence reactive magnetron sputtering," Ph.D. dissertation, University of New Hampshire, 2008. [Online]. Available: <https://scholars.unh.edu/dissertation/457/>.
5. R. Bachelet et al., "Self-patterned oxide nanostructures grown by post-deposition thermal annealing on stepped surfaces," Nanotechnology, vol. 18, no. 1, p. 015301, 2006. doi: 10.1088/0957-4484/18/1/015301.
6. H. Zheng, "Molecular Dynamic Simulation of Thin Film Growth Stress Evolution (1-)", [Online]. Available: <https://preserve.lehigh.edu/lehigh-scholarship/graduate-publications-theses-dissertations/theses-dissertations/molecular-1>.
7. J. W. Hutchinson, "Stresses and failure modes in thin films and multilayers," 1996.
8. K. Choi et al., "Growth mechanism of tin film on dielectric films and the effects on the work function," Thin Solid Films, vol. 486, no. 1-2, pp. 141-144, 2005. doi: 10.1016/j.tsf.2004.11.239.
9. B. Bouaouina et al., "Nanocolumnar tin thin film growth by oblique angle sputter-deposition: Experiments vs. simulations," Mater. Des., vol. 160, pp. 338-349, 2018. doi: 10.1016/j.matdes.2018.09.023.
10. R. Mareus et al., "Effect of temperature on the growth of tin thin films by oblique angle sputter-deposition: A three-dimensional atomistic computational study,"

- Comput. Mater. Sci., vol. 197, p. 110662, 2021. doi: 10.1016/j.commatsci.2021.110662.
- 11.L. Šiller et al., "Gold nitride: Preparation and properties," *Topics Catal.*, vol. 52, no. 11, pp. 1604-1610, 2009. doi: 10.1007/s11244-009-9281-6.
  - 12.S. Lucas and P. Moskovkin, "Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo Code," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 18, pp. 5355-5361, 2010. doi: 10.1016/j.tsf.2010.04.064.
  - 13.L.-J. Meng and M. P. dos Santos, "Characterization of titanium nitride films prepared by D.C. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 90, no. 1-2, pp. 64-70, 1997. doi: 10.1016/s0257-8972(96)03094-0.
  - 14.G. Abadias et al., "Volmer-Weber Growth Stages of polycrystalline metal films probed by in situ and real-time optical diagnostics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 18, 2015. doi: 10.1063/1.4935034.
  - 15.H. Brune, "Epitaxial growth of thin films," in *Surface and Interface Science*, pp. 421-492, 2014. doi: 10.1002/9783527680566.ch20.
  - 16.F. L. Forgerini and R. Marchiori, "A brief review of mathematical models of thin film growth and surfaces," *Biomatter*, vol. 4, no. 1, 2014. doi: 10.4161/biom.28871.
  - 17.R. Fedorov et al., "Formation of titanium nitride, titanium carbide, and silicon carbide surfaces by high power femtosecond laser treatment," *ChemPlusChem*, vol. 86, no. 9, pp. 1231-1242, 2021. doi: 10.1002/cplu.202100118.
  - 18.D. Edström et al., "Tin film growth on misoriented tin grains with simultaneous low-energy bombardment: Restructuring leading to epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 688, 2019. doi: 10.1016/j.tsf.2019.06.030.
  - 19.Z. Xu et al., "Molecular dynamics study of the interactions of incident N or Ti atoms with the tin(001) surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 946-952, 2016. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.090.
  - 20.D. Edström et al., "Effects of incident N atom kinetic energy on tin/tin(001) film growth dynamics: A molecular dynamics investigation," *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 2, 2017. doi: 10.1063/1.4972963.

- 21.U. Mahajan et al., "Titanium nitride (TiN) as a promising alternative to Plasmonic Metals: A comprehensive review of synthesis and applications," *Mater. Adv.*, vol. 5, no. 3, pp. 846-895, 2024. doi: 10.1039/d3ma00965c.
- 22.D. Papajová and H. Sitter, "A study of the kinetic rate equation model for simulations of molecular beam epitaxy crystal growth: Temperature dependence of surface kinetic processes," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 11, pp. 1247-1257, 1998. doi: 10.1088/0268-1242/13/11/003.



## ДОДАТОК А. Код програми для розв'язку рівнянь швидкості

```
import numpy as np
from scipy.integrate import solve_ivp
import matplotlib.pyplot as plt

R = 1
tau = 0.05
sigma = 0.5
Ds = 0.02

def rate_equations(t, y):
    mj = y[0]
    Nkj = y[1]

    dmj_dt = R - (1/tau) * mj - 2 * sigma * mj**2 + Ds * np.sqrt(Nkj)
    dNkj_dt = sigma * mj**2 - Ds * mj * np.sqrt(Nkj)

    return [dmj_dt, dNkj_dt]

initial_conditions = [0.01, 0.01]
t_span = (0, 20)
t_eval = np.linspace(0, 20, 1000)

solution = solve_ivp(rate_equations, t_span, initial_conditions, t_eval=t_eval)

plt.plot(solution.t, solution.y[0], label='Monomer concentration')
plt.plot(solution.t, solution.y[1], label='Island concentration')
plt.xlabel('Time')
plt.ylabel('Concentration')
plt.legend()
plt.show()
```

**ДОДАТОК Б. Код програми за допомогою середовища атомного моделювання,  
де не враховується шорсткість плівки**

```
import numpy as np
from ase.build import bulk
from ase.md import Langevin
from ase.calculators.lj import LennardJones
from ase.visualize import view

temperature = 300
time_step = 1.0
num_steps = 10
num_layers = 3

si_bulk = bulk('Si', 'diamond', a=5.43)
si_layer = si_bulk.repeat((1, 24, 12))

tin = bulk('TiN', 'rocksalt', a=4.24)
tin_layers = tin.repeat((num_layers, 30, 15))

tin_layers.positions[:, 1] += 1.5

atoms = si_layer + tin_layers

calc = LennardJones(epsilon=0.1, sigma=1.0)
atoms.calc = calc

dyn = Langevin(atoms, time_step * 1e-15, temperature * 8.617333262145e-5, friction=0.02)

for step in range(num_steps):
    dyn.run(1)

view(atoms)
```

## ДОДАТОК В. Код програми за допомогою середовища атомного моделювання, де враховується шорсткість плівки

```
import numpy as np
from ase.build import bulk
from ase.md import Langevin
from ase.calculators.lj import LennardJones
from ase.visualize import view

temperature = 300
time_step = 1.0
num_steps = 10
num_layers = 3

si_bulk = bulk('Si', 'diamond', a=5.43)
si_layer = si_bulk.repeat((1, 24, 12))

tin = bulk('TiN', 'rocksalt', a=4.24)
tin_layers = tin.repeat((num_layers, 30, 15))

random_displacement = np.random.normal(0, 0.5, size=(tin_layers.positions.shape[0], 3))
tin_layers.positions += random_displacement

tin_layers.positions[:, 1] += 1.5

atoms = si_layer + tin_layers

calc = LennardJones(epsilon=0.1, sigma=1.0)
atoms.calc = calc

dyn = Langevin(atoms, time_step * 1e-15, temperature * 8.617333262145e-5, friction=0.02)

for step in range(num_steps):
    dyn.run(1)

view(atoms)
```

## ДОДАТОК Г. Програма для методу Монте-Карло

```

import numpy as np
import random
import plotly.express as px

def calculate_probability(E_b, T):
    E_b = E_b*1.6e-19
    k_B = 1.38e-23
    probability = 1-(1-np.exp(-E_b / (k_B * T)))**100
    return probability

def generate_new_points(Ti_count=5,N_count=5):
    TiX_new, TiY_new = np.round(np.random.rand(Ti_count,2)*19).T
    TiZ_new = [1]*len(TiX_new)
    points_Ti_new = np.column_stack((TiX_new,TiY_new,TiZ_new)).tolist()

    NX_new, NY_new = np.round(np.random.rand(N_count,2)*19).T
    NZ_new = [1]*len(NX_new)
    points_N_new = np.column_stack((NX_new,NY_new,NZ_new)).tolist()

    return points_Ti_new, points_N_new

def diffuse_points(points_type, points_to_update, points_Ti, points_N, P_surface):
    directions = [[-1,0],[-1,1],[0,1],[1,1],[1,0],[1,-1],[0,-1],[-1,-1]]
    for i in range(len(points_to_update)):
        ds_possible = []
        z_max = 1
        if len(points_to_update) > 0:
            z_max = int(np.max(np.array(points_to_update)[:,:2]))
        for z in range(z_max,0,-1):
            for direction in directions:
                d_current = np.column_stack(
                    (points_to_update[i][0]+direction[0],points_to_update[i][1]+direction[1],z)
                ).tolist()[0]
                if (d_current not in points_Ti) and (d_current not in points_N) and \
                    all(di not in [-1,20] for di in d_current):
                    if z > 1:
                        if ([d_current[:2]+[d_current[2]-1]] in points_Ti) or \
                            ([d_current[:2]+[d_current[2]-1]] in points_N):
                            ds_possible.append(d_current)
                    else:
                        ds_possible.append(d_current)

                if (d_current in points_Ti or [d_current[:2]+[d_current[2]-1]] in points_Ti) and \
                    points_type == "N":
                    ds_possible = []
                    break
                if (d_current in points_N or [d_current[:2]+[d_current[2]-1]] in points_N) and \
                    points_type == "Ti":
                    ds_possible = []
                    break

            if np.random.rand() < P_surface and len(ds_possible) > 0:
                weights = [1/len(ds_possible)]*len(ds_possible)
                d_chosen_index = random.choices(range(len(ds_possible)), weights=weights)[0]
                d_chosen = ds_possible[d_chosen_index]
                points_to_update[i] = d_chosen
        return points_to_update

def plot_points(points_Ti, points_N):

```

```

grid_size = 20

SiX, SiY = np.meshgrid(range(grid_size), range(grid_size))
SiX = SiX.flatten()
SiY = SiY.flatten()
SiZ0 = np.full_like(SiX, 0)

TiX = np.array(points_Ti)[: ,0].tolist()
TiY = np.array(points_Ti)[: ,1].tolist()
TiZ = np.array(points_Ti)[: ,2].tolist()

NX = np.array(points_N)[: ,0].tolist()
NY = np.array(points_N)[: ,1].tolist()
NZ = np.array(points_N)[: ,2].tolist()

Si_size = [4]*len(SiX)
Ti_size = [6]*len(points_Ti)
N_size = [2]*len(points_N)
sizes = Si_size+Ti_size+N_size+[0]

Si_color = ["brown"]*len(SiX)
Ti_color = ["grey"]*len(points_Ti)
N_color = ["blue"]*len(points_N)
colors = Si_color+Ti_color+N_color+["white"]

pointsX = np.r_[SiX, TiX, NX, grid_size]
pointsY = np.r_[SiY, TiY, NY, grid_size]
pointsZ = np.r_[SiZ0, TiZ, NZ, grid_size]

fig = px.scatter_3d(x=pointsX, y=pointsY, z=pointsZ,
                    color=colors,color_discrete_map="identity",size=sizes)
fig.update_layout(
    title_text='3D Scatter Plot',
    scene=dict(
        xaxis_title='X Axis',
        yaxis_title='Y Axis',
        zaxis_title='Z Axis'
    )
)
fig.show()

E_up_N = 1.5
E_down_N = 0.55
E_surface_N = 0.45

E_up_Ti = 1.55
E_down_Ti = 0.5
E_surface_Ti = 0.5

T = 1000

P_up_Ti = calculate_probability(E_up_Ti, T)
P_down_Ti = calculate_probability(E_down_Ti, T)
P_surface_Ti = calculate_probability(E_surface_Ti, T)

P_up_N = calculate_probability(E_up_N, T)
P_down_N = calculate_probability(E_down_N, T)
P_surface_N = calculate_probability(E_surface_N, T)

points_Ti = []
points_N = []

```

```

simulation_time = 6
diffusion_speed = 100
Ti_count_per_t = 6
N_count_per_t = 6
for i in range(simulation_time):
    points_Ti_new, points_N_new = generate_new_points(Ti_count=Ti_count_per_t,N_count=N_count_per_t)

    points_all = points_Ti + points_N

    points_all_sorted = sorted(points_all, key=lambda x: x[2], reverse=True)

    for point_new in points_Ti_new:
        for point in points_all_sorted:
            if point_new[2] == point[2]:
                point_new[2] = point[2]+1
                break
        points_Ti.append(point_new)
    for point_new in points_N_new:
        for point in points_all_sorted:
            if point_new[2] == point[2]:
                point_new[2] = point[2]+1
                break
        points_N.append(point_new)

    for j in range(diffusion_speed):
        points_Ti = diffuse_points(
            points_type="Ti", points_to_update=points_Ti,
            points_Ti=points_Ti, points_N=points_N,
            P_surface=P_surface_Ti
        )
        points_N = diffuse_points(
            points_type="N", points_to_update=points_N,
            points_Ti=points_Ti, points_N=points_N,
            P_surface=P_surface_N
        )
    if (i+1)%(simulation_time//2)==0:
        plot_points(points_Ti=points_Ti, points_N=points_N)

```