

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра прикладної математики та моделювання складних систем

Допущено до захисту

Завідувач кафедри ПМ та МСС

_____ Коплик І.В.
(підпис)

«__» _____ 2022 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»

спеціальність 113 «Прикладна математика»


освітньо-професійна програма «Прикладна математика»

тема роботи «**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ПЛІВОК
НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**»

Виконавець

студент факультету ЕЛІТ

Пінчук Софія Михайлівна
(прізвище, ім'я, по батькові)


(підпис)

Науковий керівник

професор, доктор фіз.-мат. наук
(науковий ступінь, вчене звання)

Гончаров Олександр Андрійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Суми – 2022 р

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет **електроніки та інформаційних технологій**
 Кафедра **прикладної математики та моделювання складних систем**
 Рівень вищої освіти **перший (бакалаврський)**
 Галузь знань **11 Математика та статистика**
 Спеціальність **113 Прикладна математика**
 Освітня програма **освітньо- професійна «Прикладна математика»**

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ПМ та МСС

Коплик І.В. _____

«__» _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Пінчук Софії Михайлівні

1. Тема роботи «Моделювання процесів формування плівок нітридів перехідних металів».

Керівник роботи Гончаров О.А., професор, доктор фіз.-мат. наук.

затверджено наказом по факультету ЕлІТ від «16» лютого 2022 р. № 0146-VI

2. Термін подання роботи студентом від «17» червня 2022 р.

3. Вихідні данні до роботи: 1) Метод випадкових випробувань (метод Монте-Карло); 2) Теоретичні та експериментальні відомості про формування плівок нітридних покриттів.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити): Дослідження особливостей формування структури плівок нітридів перехідних металів в залежності від енергетичних умов формування покриттів. Програмна реалізація процесу формування тонких плівок.

5. Перелік графічного матеріалу

Напрямки росту нітридів перехідних металів; Дифрактограма формування плівки з областю переходу від однієї текстури до іншої; Еволюція дифрактограм плівок при збільшенні енергії; Мікроструктура плівок при різних значення

енергії; Схематичне представлення трьох основних механізмів зростання плівок; Схематичне зображення процесів, що відбуваються на поверхні підкладки; Схема утворення кристалічного зародка на підкладці; Представлення клітинки решітки типу NaCl TiN; Крапля рідини в рівновазі на твердій поверхні; Зростання плівкового покриття при змочуванні; Зростання плівкового покриття без змочування.

6. Консультанти до проекту (роботи), із значенням розділів проекту, що стосується їх

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв

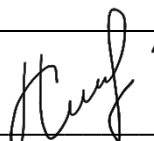
7. Дата видачі завдання «22» березня 2022 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

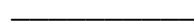
№ п/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання роботи	Примітка
1	Провести аналіз методів зростання нітридних покриттів.	02.05 - 10.05	Виконано
2	Побудувати фізичну модель, що описує ріст плівок нітридів перехідних металів.	11.05 - 18.05	Виконано
3	Побудвати математичну модель задачі дослідження.	19.05 - 31.05	Виконано
4	На базі математичної моделі створити комп'ютерну програму.	01.06 - 09.06	Виконано
5	Провести аналіз отриманих результатів	08.06 - 17.06	Виконано

Здобувач вищої освіти

Керівник роботи


(підпис)

Пінчук С.М.


(підпис)

Гончаров О.А.

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота: 43 с., 14 рисунків, 53 джерела.

Мета роботи: моделювання процесу утворення плівкової наноструктури методом Монте-Карло. Аналіз впливу параметрів при зростанні плівкової наноструктури.

Об'єкт дослідження: процес формування плівкової наноструктури на прикладі формування нітриду перехідного металу.

Предмет дослідження: комп'ютерна модель формування плівок нітридів перехідних металів.

Методи навчання: принципи молекулярної динаміки та метод випадкових випробувань (метод Монте-Карло).

Новизна даної роботи полягає в створенні та подальшому розвитку власної моделі. Спираючись на вже проведені розрахунки та дослідження науковців, базується модель даного процесу. Власна модель створюється для детальнішого уявлення про процес росту тонких плівок.

У даній роботі побудована математична модель зростання наноструктурних плівкових покриттів нітридів перехідних металів. Проведено комп'ютерний експеримент за допомогою власноствореної оригінальної програми. Проаналізувавши результати експерименту, були визначені критерії, які мають вплив на механізм зростання наноструктурних плівок.

Апробація отриманих результатів була проведена на конференціях:
ІМА : 2022 «Інформатика. Математика. Автоматика».

Ключові слова: МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА, НІТРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО, ОСАДЖЕННЯ АТОМІВ, ПЛІВКОВА НАНОСТРУКТУРА.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	8
1.1 Опис експерименту по нітридам	8
1.2 Аналіз методів механізму зростання.....	13
РОЗДІЛ 2 МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВОГО ПОКРИТТЯ	18
2.1 Процес формування	18
2.2 Фізичні процеси.....	20
2.3 Математична модель та алгоритм реалізації.....	24
2.4 Алгоритм чисельного розрахунку	29
ВИСНОВКИ.....	35
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛІЛ.....	36
ДОДАТОК А.....	41

ВСТУП

Значна кількість теоретичних та експериментальних праць стосується зародження та зростання тонкої плівки. Тонкі плівки відіграють ключову роль у сучасних електронних та оптичних технологіях. Багато властивостей тонкої плівки, що представляють практичний інтерес, залежать від її мікроструктури, яка частково визначається на початкових стадіях росту.

Розглядається клас нітридів перехідних металів (НПМ), які, завдяки своїй унікальній комбінації ковалентних, іонних та металевих зв'язків, пропонують широкий спектр застосувань у виробництві, напівпровідниках, оптоелектроніці і фотоелектричній промисловості [1-6]. Даний клас металів є вогнетривким, що забезпечує високу твердість [7-9], термічну стабільність до 1000 °С та хімічну інертність для специфічних сплавів [10-12], що дозволяє їх широко використовувати в якості зносостійких і захисних покриттів для ріжучих інструментів [1].

Результати раніше проведених теоретичних та експериментальних досліджень використовуються для поліпшення механічних властивостей класу НПМ. Дане вдосконалення властивостей проводиться шляхом підвищення ударної в'язкості даного класу при збереженні твердості НПМ [15-18]. Показано [19-22], що на формування фізико-механічних характеристик (твердості, модуля пружності та індексу пластичності) впливає саме мікроструктура плівки.

Методи хімічного та фізичного осаджень із парової фази є найрозповсюдженішими для отримання функціональних покриттів. У даний час більшість плівок НПМ отримують в результаті конденсації потоків пару на твердій поверхні, таких як термічне випаровування або осадження розпиленням, які відбуваються далеко від термодинамічної рівноваги в реактивній або неактивній атмосфері. Завдяки високій температурі плавлення НПМ осідають при відносно низькій гомологічній температурі, $T_s / T_m < 0.3$, де T_m - температура плавлення матеріалу плівки, а T_s - температура підкладки, що призводить до обмеженої дифузії атомних збірок і генерує дрібномасштабні

стовпчасті структури, де зерна ростуть витягнутими вздовж напрямку зростання з пустотілими областями між ними. Отже, ступінь міжстовпчастої пористості залежить від умов процесу.

В даному випадку моделювання має велике значення, бо маємо багатofакторну задачу, а саме моделювання допоможе понизити кількість експериментів. Саме для моделювання зростання тонких плівок використовується досить відомий метод – метод Монте-Карло. Це так званий метод імітації, який дає змогу отримувати наближені зображення реальних явищ. Основна мета даного методу – одержання значної кількості експериментів випадкового процесу. Критерієм формування даного процесу є співвідношення ймовірнісних характеристик з аналогічними величинами задачі, котрі необхідно розв'язати. В даному методі поєднуються аналіз чутливості та розподілу ймовірностей вхідних даних. Це сприяє подоланню обмеження моделювання молекулярної динаміки, котре використовується лише для моделювання динаміки системи протягом короткого проміжку часу. Метод Монте-Карло може використовуватися для проведення моделювання еволюції системи за більший проміжок часу, адже коливальний рух атомів не враховується. Даний метод використовує мінімум даних для побудови моделі та максимізує значення тих даних, які використовуються в ній. Спочатку визначається функціональна залежність в реальній системі. Потім, використовуючи таблиці випадкових чисел та теорію ймовірності, можна отримати кількісний розв'язок.

боридів перехідних металів [20,21]. Метод магнетронного напылення дозволяє контролювати умови осадження покриття, що визначають структурно-механічні властивості плівок. Очевидно, що енергія, яка надходить у зростаючу плівку бомбардуванням іонів, є визначальною в її кристалізації і, відповідно, у формуванні її фізико-механічних властивостей.

Отримання плівок НПМ відбувається методом реактивного магнетронного розпилення. Як було зазначено раніше, формування структури нітридних покриттів сильно залежить від умов осадження. Залежно від відношення парціального тиску азоту до загального тиску реактивного та робочого газів у камері p_{N_2}/p_T , відбувається формування плівки $Ti(Al, V)N$ з текстурою росту (111) з областю переходу від однієї текстури до іншої (див. рис. 1.1.2).

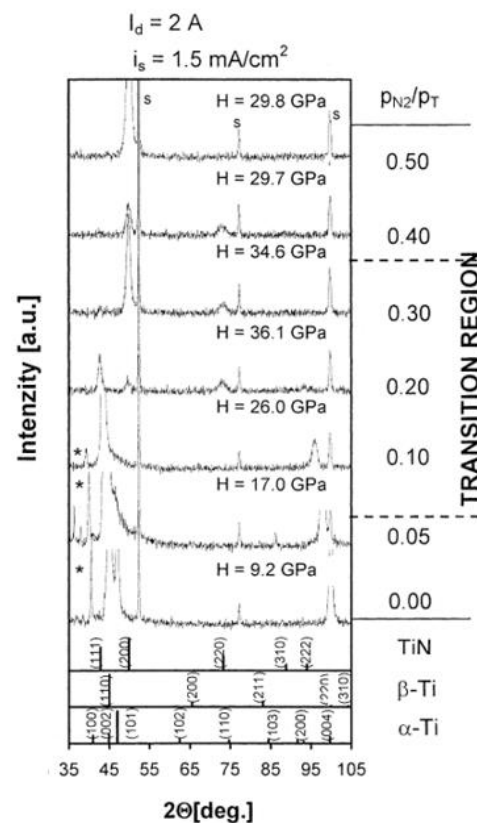


Рис. 1.1.2 - XRD-карти з плівок $Ti(Al,V)N_x$ як функція відношення.

Параметри осадження: $T_s=300^\circ\text{C}$, $U_s=-100 \text{ V}$, $p_T=2 \text{ Па}$, $d_{(s-t)}=70 \text{ мм}$ $I_d=2$

$A, i_s=1,5 \text{ mA/cm}^2$. Також наведено мікротвердість плівок $\text{Ti}(\text{Al},\text{V})\text{N}_x$, виміряну при навантаженні $L=20\text{мН}$ алмазного індентора Віккерса [25].

Аналіз літературних даних по плівках НПМ показав залежність формованої структури від терморадіаційного ефекту, тобто від енергії падаючих частинок і від температури підкладки. При різних енергетичних умовах формування, модливе перебування плівок в аморфноподібному, аморфно-кристалічному і нанокристалічному станах з переважною орієнтацією і стовпчатою (волокнистою) структурою.

Причому, для плівок НПМ є можливими напрямки переважного зростання площиною, а саме (200) або (111). Аналіз фізико-механічних характеристик плівок НПМ показав, що найбільш високі показники були у плівок, що мають переважну орієнтацію (111), або (200). Для NaCl-структури (111) є площиною найщільнішої упаковки, в той же час найбільш відкритим напрямком каналоутворення є площина (200).

Безсумнівно, що від енергетичних умов формування покриттів, що визначає в результаті співвідношення хімічних зв'язків в з'єднанні, залежать особливості формування структури плівок НПМ і, як наслідок, їх фізико-механічні характеристики.

У роботі J. Musil [26] показано, що незалежно від переважної орієнтації, $d_c \approx 10\text{нм}$ є критичною величиною характерного розміру нанокристалів для плівок нітриду титану, при якій може бути досягнута максимальна твердість H_{max} . Вважається, що в нанокристалах розміром менше 10 нм джерела розмноження дислокацій відсутні.

Однією з особливостей при синтезі твердих і надтвердих плівкових структур (наприклад, НПМ) є наявність в них сильних стискаючих механічних напруг, аж до декількох гігапаскалей. Для плівок НПМ виявлені високі внутрішні напруги стиснення, що перевищують $\sim 10 \text{ Гпа}$ [27-34]. Передбачалося,

що формування надтвердості в нанокompозитах пов'язане з високим рівнем внутрішніх напружень стиснення. Однак, при їх релаксації до невисоких значень $\sigma \sim 1$ ГПа [35, 36] для нанокompозитів TiAlSiN, TiN-BN надтвердість зберігалася. Тому, вище перераховані факти дають підставу припустити, що характеристики міцності наноструктурних плівок фаз впровадження обумовлені не тільки їх нанорозмірністю, але і їх електронною структурою і, як наслідок, рівнем міжатомного зв'язку.

Отже, можна зробити висновок, що фізико-механічні характеристики плівок тугоплавких сполук визначаються не тільки їх нанорозмірністю, а також силою їх міжатомних зв'язків, а також твердість наноструктурних композитів пов'язана з енергією міжатомної взаємодії, а значить – з електронною будовою речовини.

Як зазначалося вище, маємо широкий спектр морфологічних структур від аморфної до нанокристалічної (стовпчастої) при формуванні плівок НПМ. Найбільш характерною морфологічною особливістю формування плівок НПМ з високими фізико-механічними характеристиками є стовпчаста структура і текстура росту (рис. 1.1.3).

Тому, представляє інтерес з'ясувати основні фактори, що впливають на формування структури плівкових покриттів НПМ, отриманих методами магнетронного розпилення.

В роботах [37-39] автори дослідили еволюцію текстури росту НПМ в залежності від енергії, що доставляється зростаючій плівці бомбардуючими іонами (рис. 1.1.4).

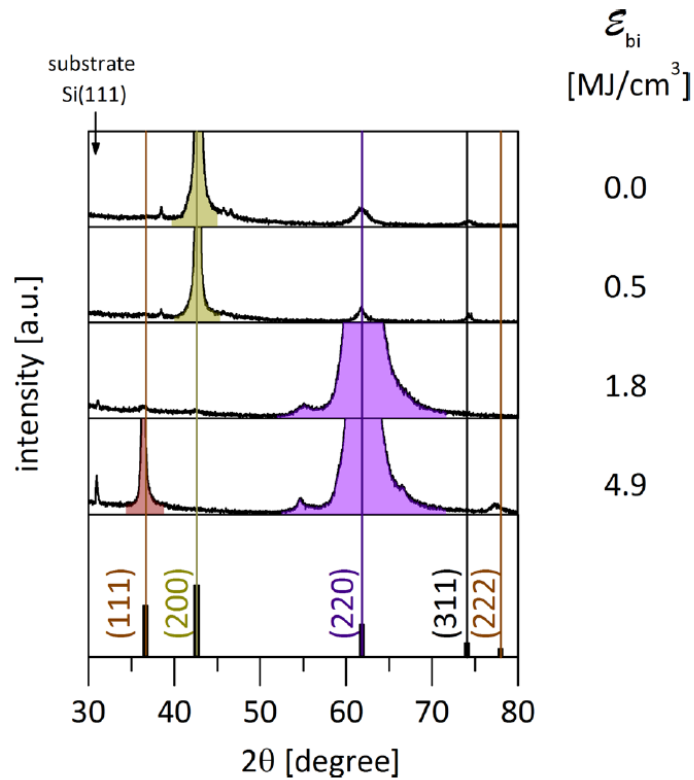


Рис. 1.1.3 – Еволюція дифрактограм плівок $\text{Ti}(\text{Al},\text{V})\text{N}$ при збільшенні енергії ϵ_{bi}

Тут ϵ_{bi} – щільність енергії, яка доставляється бомбардуванням іонами під час їхнього росту:

$$\epsilon_{bi} = e(V_p - V_s) \frac{i_s}{a_D}, \quad (1.1.1)$$

де i_s – щільність іонного струму на підложку,

$a_D = \frac{h}{t}$ – швидкість осадження (h – товщина плівки, t – час осадження).

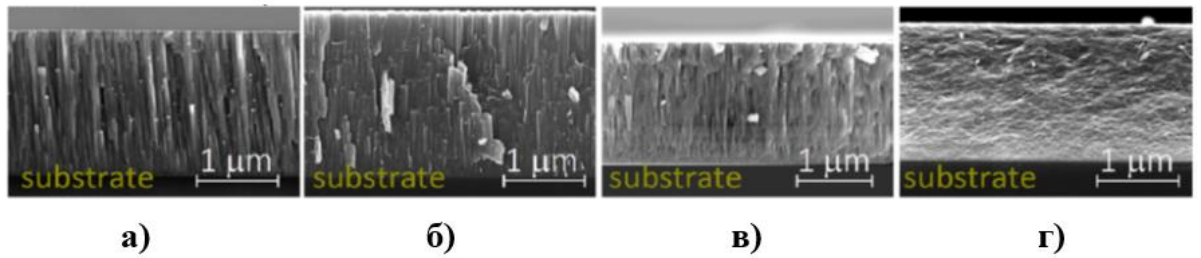


Рис. 1.1.4 – Мікроструктура отриманих плівок $\text{Ti}(\text{Al},\text{V})\text{N}$ при різних значеннях \mathcal{E}_{bi} : а) 0 МДж/см^3 ; б) 0.5 МДж/см^3 ; в) 1.8 МДж/см^3 ; г) 4.9 МДж/см^3 [39].

Можемо підсумувати, що параметри реактивного магнетронного розпилення значно впливають на процес формування нітридних покриттів і ці параметри необхідно враховувати при моделюванні росту покриттів. Для плівок TiN [40] найбільш оптимальними умовами при нанесенні d.c.–магнетроном є зміщення -50 В і температура підкладки $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, а розмір зерна становить $\sim 10 \text{ нм}$.

Відомо, що при конденсації з високоенергетичних іонно-плазмових потоків відбувається надшвидка термалізація енергії плівкоутворюючих атомів, що призводить до утворення нанорозмірних структур плівкових матеріалів.

На даний час найбільша кількість публікацій по моделюванню росту тугоплавких з'єдань належить нітриду титана. Він є найбільш задокументованою в літературі системою, особливо тому, що поверхнева дифузія і енергія бокового зв'язку, які є необхідними входними даними для параметризацій моделі, були обчислені за допомогою теорії функціонала густини та/або молекулярної динаміки, які дають кількісні прогнози.

1.2 Аналіз методів механізму зростання

Якщо розглядати осадження покриттів з точки зору молекулярної динаміки, з парової фази відбувається ряд основних процесів: адсорбція,

десорбція та поверхнева дифузія, утворення критичного зародку. Існує три основних механізми зростання плівок, котрі названі іменами їх авторів:

- Пошарове зростання за механізмом Франка-ван дер Мерве [41] (рис. 1.2.1) відноситься до випадку, в якому атоми плівки сильніше пов'язані з підкладкою, а не один з одним, тобто зв'язок між атомами є слабшим. Отже, поки не сформується один шару, не розпочинеться формування наступного. Виходячи з цього, маємо строго двовимірне зростання. Після формування першого шару механізм може змінитися, тому у разі переходу до острівців реалізується механізм зростання Странського-Крастанова

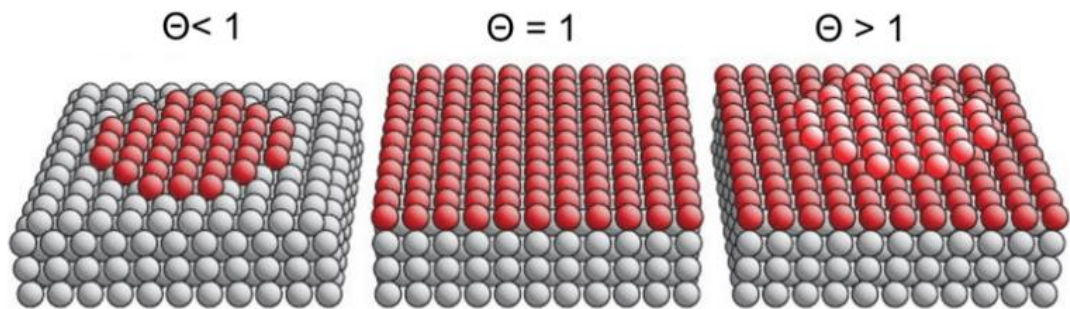


Рис. 1.2.1 – Схематичний ескіз режиму росту за механізмом Франка-ван дер Мерве. Атоми поверхневого шару (підкладки) показані червоним (сірим), а атоми над першим шаром адсорбату - світлочервоний колір. Θ – кількість моношарів.

- Пошарове-плюс-острівцеве зростання за механізмом Странського-Крастанова [42] (рис. 1.2.2) – це проміжний випадок між пошаровим та острівцевим зростанням. Після завершення росту двовимірного шару починається зростання тривимірних острівців. Товщина та природа двовимірного шару (часто званого шаром Странського - Крастанова) залежить від конкретного випадку. Наприклад, цей шар може бути напруженою плівкою завтовшки кілька моношарів або поверхневою реконструкцією з субмоношаровим покриттям адсорбату.

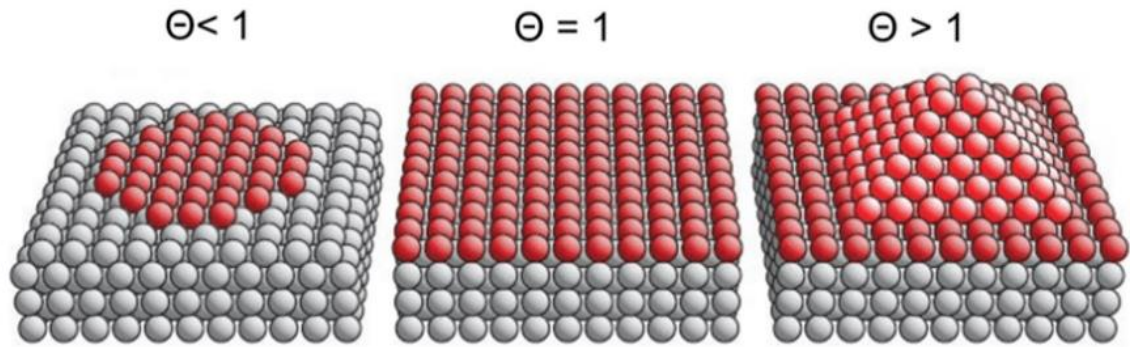


Рис. 1.2.2 – Схематичний ескіз режиму росту за механізмом Странського-Крастанова. Атоми поверхневого шару (підкладки) показані червоним (сірим), а атоми над першим шаром адсорбату - світлочервоний колір. Θ – кількість моношарів.

- Острівцеве зростання за механізмом Вольмера-Вебера [43] (рис. 1.2.3) – це протилежний випадок пошаровому зростанню, тобто атом плівки з підкладкою пов'язані слабше, а між собою атоми пов'язані сильніше. При цьому механізмі тривимірні острівці зароджуються та ростуть прямо на поверхні підкладки. При гетероепітаксії матеріалів, узгоджених за постійними ґратами, коли сума поверхневої енергії епітаксійної плівки та енергії кордону більша за поверхневу енергію підкладки, виникають острівці на поверхні. Інакше реалізується механізм зростання Франка – Ван дер Мерве.

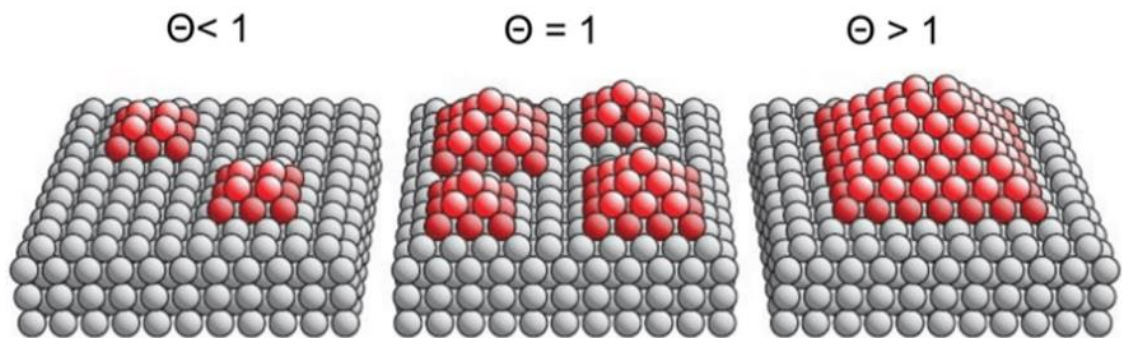


Рис. 1.2.3 – Схематичний ескіз режиму росту за Вольмера-Вебера. Атоми поверхневого шару (підкладки) показані червоним (сірим), а атоми над

першим шаром адсорбату - світлочервоний колір. Θ – кількість моношарів.

На рис. 1.2.4 представлено порівняння вище описаних механізмів.

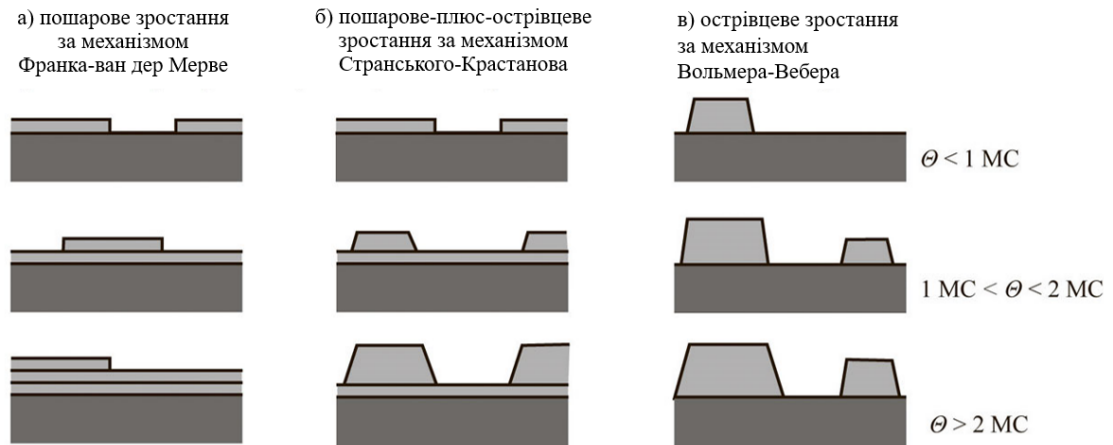


Рис. 1.2.4 - Схематичне представлення трьох основних механізмів зростання плівок, а – пошарове зростання за механізмом Франка-ван дер Мерве; б – пошарове-плюс-острівцеве зростання за механізмом Странського-Крастанова; в – острівцеве зростання за механізмом Вольмера-Вебера. Θ – кількість моношарів

Щоб побудувати модель росту нітридних покриттів, в даному випадку нітриду титана, в основі якої лежать методи молекулярної динаміки, необхідно знати енергії адсорбції, десорбції, коефіцієнт дифузії та ін.

Оскільки процеси, що відбуваються при осадженні покриттів, мають ймовірносний характер, то останнім часом для їх моделювання використовується достатньо потужний і в той же час достатньо простий метод – метод випадкових випробовувань або метод Монте-Карло.

За останній час в літературі було запропоновано декілька моделей кінетичного моделювання метод Монте-Карло, основаних на двовимірних (2D) або тривимірних (3D) жорстких ґратках.

Основним недоліком запропонованих моделей зростання плівок нітридів перехідних металів є те, що вони детерміністично описують зростання тільки

певної текстури $\langle 111 \rangle$ або $\langle 100 \rangle$. Не запропоновано ще моделі, яка б описувала експериментально доведену еволюцію текстури при зміні енергетичних параметрів магнетронного розпилення.

Крім того, слід зазначити, що в даний час не існує адекватної моделі зростання нанокристалічних плівкових покриттів з складнішими просторовими решітками, таких як НПМ, що мають гранецентровану решітку. То ж в даній роботі розглянуто моделювання методом Монте-Карло через зародкоутворення.

РОЗДІЛ 2 МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВОГО ПОКРИТТЯ

2.1 Процес формування

Опишемо фізичний процес, що відбувається на поверхні підкладки.

Беручи до прикладу модель формування плівкових наноструктур нітриду, розглянемо процес осадження металів. Модель Монте-Карло розглядає джерело походження осаджених атомів, а також кінетичні та енергетичні властивості їх поверхні.

Як відомо [44], якщо на поверхні мішені знаходяться атоми декількох видів, ефективність їх розпилення різна через різницю в масах і характер атомної взаємодії. Внаслідок цього відбувається переважне розпорошення атомів з меншою масою, що і було помічено раніше багатьма авторами [45, 46]. Цей процес в залежності від швидкості розпилення може тривати протягом декількох хвилин, в подальшому відбувається рівномірне розпилення атомів різного сорту.

При ВЧ-магнетронному розпиленні атоми розпорошуються у вигляді іонів і нейтральних атомів (рис. 2.1.1). При цьому частка іонної складової може знаходитися в межах від 3 до 7%. І якщо енергія нейтральних атомів відповідає енергії хімічного зв'язку (близько 10 еВ), то енергія падаючих іонів залежить від прикладеного потенціалу зміщення, і може досягати значень ~ 60 еВ, навіть без подачі потенціалу зміщення на підкладку.

При подальшому осадженні високоенергетичних атомів і іонів відбувається передача енергії поверхневому шару Me-V, в якому починають відбуватися процеси поверхневої і об'ємної радіаційно-прискореної дифузії.

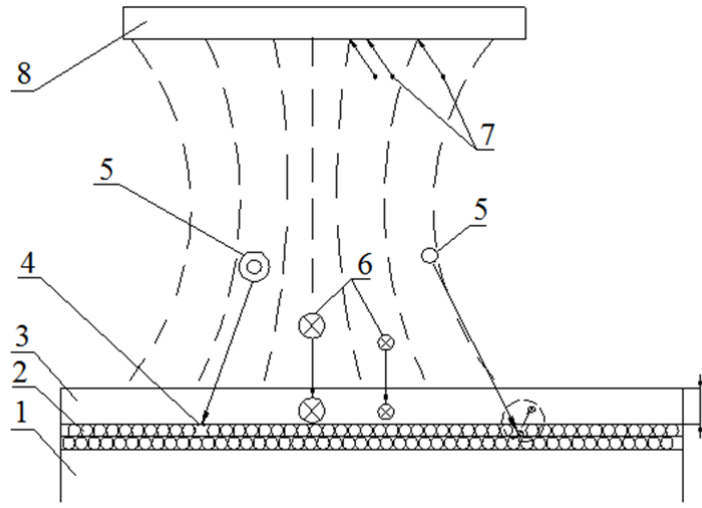


Рис. 2.1.1 - Процеси, що відбуваються на поверхні підкладки:

- 1) підкладка;
- 2) шар знаходиться в локальному термодинамічній рівновазі;
- 3) хаотичний шар;
- 4) область з підвищеною щільністю енергії;
- 5) падаючі іони $Mo \pm I$ в $\pm 3 \div 7\%$ ($e \sim 20 \div 50$ еВ);
- 6) атоми $Mo I$ в ($e \sim 2 \div 5$ еВ);
- 7) іони $AR \pm$ ($e \sim 200 \div 400$ еВ);
- 8) мішень.

За рахунок бомбардування високоенергетичними у плівці виникає градієнт температур, тобто система в початковий момент часу знаходиться в нерівноважному стані за рахунок появи дифузійних потоків, що порушують статичну рівновагу.

Якщо процеси, що збурюють рівновагу, менш інтенсивні, ніж процеси, які формують рівновагу, то можна говорити з певним ступенем точності про локальну рівновагу в фізично малому обсязі. Чим менше відношення швидкості зміни стану за рахунок зовнішніх умов до швидкості відновлення рівноваги за рахунок внутрішніх релаксаційних процесів, тим вище буде точність такого

твердження. Дані процеси відбуваються при формуванні наноструктурних плівок НПМ.

Аналіз отриманих результатів показує, що процеси формування плівок НПМ мають загальні закономірності при отриманні їх методами магнетронного розпилення.

2.2 Фізичні процеси

Як було зазначено раніше, в початковий момент часу при конденсації плівок НПМ на підкладці утворюється конденсат в хаотичному, невпорядкованому стані. При низьких енергетичних умовах, не відбувається подальшого впорядкування, і плівка формується в аморфноподібному або аморфно-кристалічному стані, тобто з розміром кристалітів менш критичного. При більш високих енергетичних умовах формуються нанокристалічні плівки і мають стовпчасту структуру. Тому, в даному розділі запропонована термодинамічна модель формування плівок.

В деякій відповідності розташуванню атомів в кристалічному стані, формується область їх розташування в деякому хаотичному шарі. Область може стати центром кристалізації лише за умови, що подальше її зростання буде відбуватися разом із зменшенням вільної енергії системи. Однак спочатку вільна енергія зростає під час утворення малих частинок нової фази [47]. Досить значна кількість атомів утворених частинок розміщена у перехідній між фазами області. В разі досить малих частинок переважаючий внесок в енергію дає поверхню, в цьому й відмінність між характеристиками даних перехідних областей та властивих обсягу нової фази. Саме вище описане і обумовлює ріст вільної енергії напочатку. Кожен зародок в такому випадку може розглядатися як джерело внутрішніх напружень, а енергія виникаючих пружних деформацій повинна бути включена в загальну зміну вільної енергії системи.

$$\Delta G = V\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_\varepsilon, \quad (2.2.1)$$

де ΔG_V , ΔG_S , ΔG_ε - об'ємна, поверхнева і пружна складові загальної зміни енергії Гіббса.

Виникнення внутрішніх напружень при утворенні і зростанні нової фази є особливістю фазових перетворень в твердому стані. Підставою цих напруг є невідповідність кристалічних решіток на межі розділу фаз. Також можливою причиною можуть бути відмінності питомих обсягів.

Таким чином, при переході стану плівки з хаотичного в кристалічний, зменшення об'ємної вільної енергії не може компенсувати енергетичні затрати, котрі витрачаються під час формування критичного зародку. Саме тому, у місцях, де маємо деяку дефектну структуру, проявляється гетерогенне зародкоутворення. Це місця, в яких за рахунок перерозподілу або ж зникнення нерівноважних дефектів:

- на межах зерен, антифазних доменів, двійників,
- на вільній поверхні кристала,
- на скупченнях дислокацій і вакансій та дефектах упаковки ,

знижуються витрати на утворення зародку. Також, від багатьох характеристик системи, наприклад, температури, стану поверхні, залежить швидкість утворення зародків нової фази [48].

З досліджень ролі структури підкладки на текстурованість одержуваних плівок впливає, що на підкладках з пластинчастого перліту формувалася чітка досконала текстура, на дрібнокристалічних підкладках текстура сильно розсіяна і за інтенсивністю значно менше.

Таким чином, що при одних і тих же енергетичних умовах (температурі підкладки і потенціалі зміщення) на підкладках з різною структурою відбувалося формування з різним ступенем текстурованості, що показує вплив пружної складової на загальну зміну енергії Гіббса.

У разі дрібнокристалічних або аморфних підкладок відбувається формування плівки з меншим ступенем текстури і формування слабкої текстури на аморфній підкладці.

Процес кристалізації формованої плівки починається при охолодженні хаотичного стану нижче деякої температури, ймовірно температури плавлення (T_m). Спочатку виникає область, де розташовуються атоми у відповідності до їх розташування в кристалічному стані (рис. 2.2.1). Важливо зазначити, що за рахунок швидкої термалізації в початковий момент, маємо утворення плівки на підкладках з будь-якою мікроструктурою в неупорядкованому хаотичному стані. Іншими словами, утворюється зона, де відсутній подальший порядок. Саме тому можна представити даний стан у вигляді розплаву. Хімічна сполука, при цьому, відсутня.

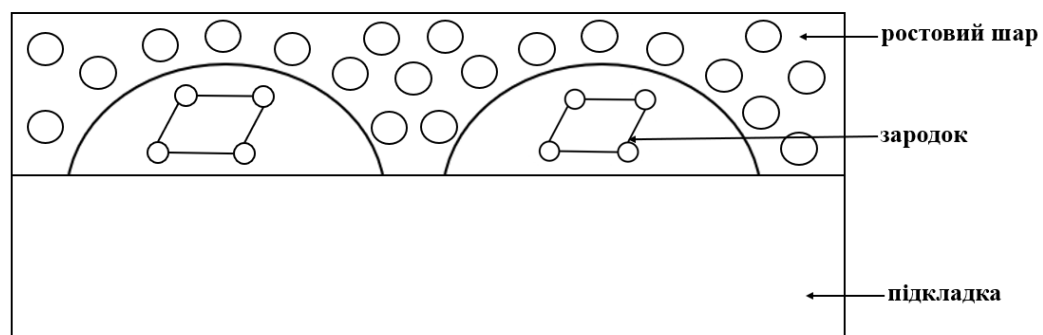


Рис. 2.2.1 - Схема утворення кристалічного зародка на підкладці.

Знак зміни та величина енергії Гіббса ΔG є основною оцінкою ймовірності утворення зародка. Енергія Гіббса може бути сумою двох доданків:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^S, \quad (2.2.2)$$

де ΔG^V і ΔG^S – об'ємна і поверхнева складові загальної зміни енергії Гіббса.

Перший доданок - об'ємна складова ΔG^V . Вона залежить від числа частинок, що формують зародок. Якщо при визначенні ΔG^V відома кількість частинок з якої складається зародок, то немає необхідності в завданні

геометричної форми. Однак, другий доданок, поверхнева складова ΔG^S , залежить від розмірності та форми зародка. Для тривимірного зародка поверхнева складова характеризує роботу з формування поверхні:

$$\Delta G^S = \sigma S, \quad (2.2.2)$$

де σ - поверхнева енергія на одиницю площі.

Отже, ΔG , загальна вільна енергія зародка, який за формою близький до півсферичної з радіусом R , виглядає наступним чином:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_V + \frac{1}{2} \cdot 4\pi R^2 \sigma, \quad (2.2.3)$$

де R - розмір зародка.

Для зародка існує критичний радіус (r_k), при досягненні якого зародок якого буде рости, що призведе до процесу кристалізації всієї плівки. Це пов'язано з тим, що відбувається зменшення термодинамічного потенціалу системи. Якщо розмір зародка менше критичного радіусу, то відбувається збільшення термодинамічного потенціалу системи, що призводить до його мимовільного розпаду. Можна знайти r_k , прирівнявши до нуля першу похідну від зміни термодинамічного потенціалу:

Також існує критичний радіус (r_k) для зародка. При його досягненні зародок буде рости. Це призведе до кристалізації всієї плівки. Даний процес пов'язаний зі зменшенням термодинамічного потенціалу системи. У випадку, коли розмір зародка менше критичного радіусу r_k , маємо протилежну ситуацію, а саме збільшення термодинамічного потенціалу системи. Це призводить до мимовільного розпаду зародка. Щоб знайти r_k знаходимо першу похідну від зміни термодинамічного потенціалу та прирівнюємо її до нуля:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -2\pi r_k^2 \cdot \Delta G_V + 4\pi r_k \sigma = 0, \quad (2.2.4)$$

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}. \quad (2.2.5)$$

Таким чином, в даному розділі запропонована модель, згідно з якою настає локальна рівновага в фізично малому обсязі, тобто використовується гіпотеза про локальну термодинамічну рівновагу, згідно з якою нерівноважний стан, що завжди має місце в початковий момент формування плівки, за рахунок внутрішніх релаксаційних процесів прагне повернути систему в стан рівноваги. Також досліджено вплив складових загальної зміни енергії Гіббса на процес кристалізації плівок НПМ. Отже, можна зробити висновок, що при кристалізації відбувається гетерогенне зародкоутворення, при цьому проведений аналіз показує, що визначальний внесок у формуванні критичного зародка вносить вільна поверхнева енергія.

2.3 Математична модель та алгоритм реалізації

При конденсації з високоенергетичними іонно-плазмовими потоками відокремлюється надшвидка термалізація енергії плівкоутворюючих атомів і формується ростова поверхня, в якій протікають релаксаційні процеси пов'язані з наявністю в сформованому шарі термодинамічно нестабільної неоднорідності атомної щільності. При зниженні температури проявляється прагнення до впорядкування. Процес упорядкування призводить до формування зародків, тобто утворення хімічних зв'язків.

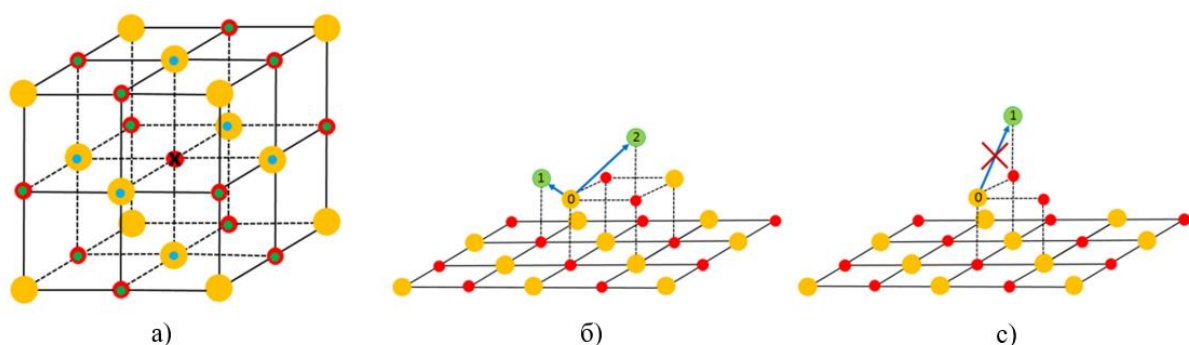


Рис. 2.3.1 - (а) Представлення клітинки решітки типу NaCl TiN: атоми Ti (великі жовті кулі) і атоми N (маленькі червоні кулі) займають власні позиції

ГЦК підрешітки. Два можливі кінцеві місця (б) і заборонений кінцеве місце (с) для дифузуючого атома Ti, відповідно до правила контакту з поверхнею

Згідно з класичною теорією зародження, різниця вільних енергій системи в її початковому і кінцевому станах є головною рушійною силою фазового перетворення. І якщо величина негативної зміни вільної енергії, яка виникає при утворенні даного обсягу стабільної фази, більше позитивної зміни енергії, обумовленого виникненням міжфазної поверхні між вихідною і новою фазами, то формується критичний зародок, на базі якого відбувається подальше об'ємне впорядкування.

Оцінка вільної поверхневої енергії здійснювалася з використанням експериментальних значень кутів змочування поверхні плівки.

Особливий стан речовини в поверхневому шарі обумовлено тим, що хімічні зв'язки атомів на поверхні не скомпенсовані. Це призводить до підвищення енергії поверхневих атомів, в порівнянні з атомами, що знаходяться всередині об'єму. Прагнення до мінімізації поверхневої енергії проявляється в характері змочування поверхні. Змочування можна охарактеризувати значенням крайового кута змочування θ - двогранного кута між площинами торкання до поверхні рідини і твердого тіла в точці зустрічі співіснуючих фаз.

Існує кореляція між величиною кута змочування і інтенсивністю процесів, що відбуваються на міжфазному кордоні тверде тіло – рідина - газ. Велике значення кута змочування ($\theta > 90^\circ$) свідчать про слабку взаємодію рідини з плівкою, обумовлену фізичними силами (дисперсійні, диполь-дипольні взаємодії, утворення водневих зв'язків і т.д.). Мале значення ($\theta < 30^\circ$) є наслідком протікання на міжфазній межі процесу хімічної взаємодії.

Найважливішою характеристикою поверхні твердого тіла (монокристалу, композиту, плівки) є поверхнева енергія $\sigma_{\text{т}}$ [49]. Величина її, яка визначається кількістю некомпенсованих зв'язків поверхневих атомів, обумовлює адсорбційні, адгезійні, каталітичні, трибологічні, електронні (наприклад,

емісійні) властивості поверхні, що безпосередньо пов'язано з функціональним застосуванням матеріалів.

При неповному змочуванні покрита рідиною область поверхні твердого тіла обмежена деякою лінією. На цій лінії знаходяться в контакті три фази: тверда (т), рідка (р) і рівноважний пар (г). Кожна з поверхонь розділу фаз характеризується певною питомою вільною поверхневою енергією $\gamma_{тр}, \gamma_{тг}$ і $\gamma_{рг}$ рівній [49]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{F - (F_{\alpha} - F_{\beta})}{\Sigma_{\alpha\beta}}, \quad (2.3.1)$$

де $F_{\alpha} = U_{\alpha} - T_{\alpha}S_{\alpha}$ – енергія Гельмгольца фази α ;

$U_{\alpha}, T_{\alpha}, S_{\alpha}$ – внутрішня енергія, абсолютна температура і ентропія фази α відповідно;

F_{β} – енергія Гельмгольца фази β ;

F – загальна енергія Гельмгольца двофазної системи, що має поверхню розділу фаз площею $\Sigma_{\alpha\beta}$.

Основною термодинамічною характеристикою поверхні є поверхневий натяг $\sigma_{\alpha\beta}$, який визначається як мінімальна робота, необхідна для оборотного утворення одиниці площі поверхні, що знаходиться в рівновазі з насиченою паровою речовиною.

Питома вільна поверхнева енергія $\gamma_{\alpha\beta}$ і поверхневий натяг $\sigma_{\alpha\beta}$ пов'язані співвідношенням [50]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^n \mu_i \Gamma_i, \quad (2.3.2)$$

де μ_i – хімічний потенціал компонента i ;

Γ_i – адсорбція цього компонента на поверхні розділу фаз.

Для однокомпонентних систем $\Gamma_i = 0$ і $\gamma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}$.

Досить простий аналіз [51], основна ідея якого полягає в тому, що в рівновазі енергія не повинна змінюватися при довільних зсувах положення лінії контакту, дозволяє отримати умову рівноваги фаз при змочуванні:

$$\gamma_{тг} - \gamma_{тр} - \gamma_{рг} \cdot \cos \theta = 0, \quad (2.3.3)$$

де $\gamma_{тг}$ - поверхневий натяг поверхні підкладки;

$\gamma_{рг}$ - поверхневий натяг поверхні плівки;

$\gamma_{тр}$ - поверхневий натяг границі розділу «плівка/підкладка».

У випадку пошарового зростання $\theta = 0$, отже, з виразу (2.3.3) отримуємо:

$$\gamma_{тг} \geq \gamma_{тр} + \gamma_{рг} \quad (\text{пошарове зростання}). \quad (2.3.4)$$

Для острівцевого зростання $\theta > 0$, отже, з виразу (2.3.3) отримуємо:

$$\gamma_{тг} < \gamma_{тр} + \gamma_{рг} \quad (\text{острівцеве зростання}). \quad (2.3.5)$$

Співвідношення (2.3.3), відоме як рівняння Юнга, описує залежність рівноважного крайового кута від питомих вільних поверхневих енергій (фактично, поверхневих натягів) на межі розділу фаз (рис. 2.3.2).

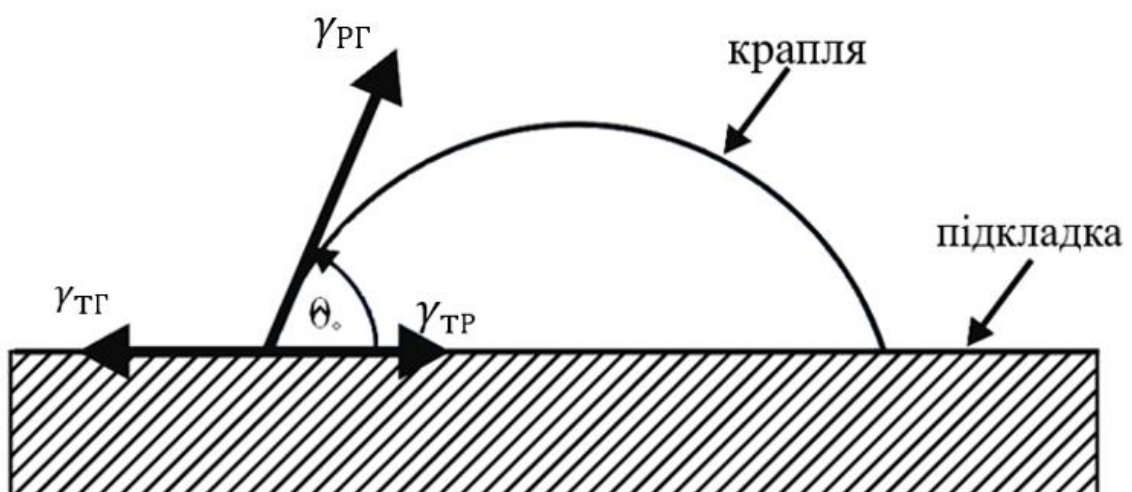


Рис. 2.3.2 - Крапля рідини в рівновазі на твердій поверхні

У термінах поверхневих натягів, що є більш правильним [52], рівняння (2.3.3) має вигляд:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тр}}}{\sigma_{\text{рг}}}, \quad (2.3.6)$$

де $\sigma_{\text{рг}}$, $\sigma_{\text{тг}}$ і $\sigma_{\text{тр}}$ - міжфазні натягу на відповідних межах розділу рідина - газ, тверде тіло - газ і тверде тіло - рідина;

θ - рівноважний кут змочування гладкої поверхні.

Як було показано вище, змочування ідеально гладких, однорідних поверхонь, описується рівнянням Юнга (2.3.3). У залежність рівноважного крайового кута від питомих вільних поверхневих енергій (фактично, поверхневих натягів) на межі розділу фаз входять тільки термодинамічні параметри поверхонь розділу.

На поверхні твердого тіла можуть адсорбуватися молекули змочуючої рідини, що призводить до зниження поверхневого натягу твердого тіла в порівнянні з натягом поверхні тверде тіло-газ при відсутності в системі рідкої фази. Різниця між поверхневим натягом твердого тіла на межі з газом $\sigma_{\text{тг}}$ і значенням поверхневого натягу твердого тіла, покритого адсорбційною плівкою, $\sigma_{\text{тг}}^a$, називається поверхневим тиском [53]:

$$\pi = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тг}}^a. \quad (2.3.7)$$

Рівняння (2.3.3) з урахуванням адсорбції приймає вигляд (в термінах поверхневих натягів):

$$\sigma_{\text{рг}} \cdot \cos \theta = \sigma_{\text{тг}}^a - \sigma_{\text{тр}} = \sigma_{\text{тг}} - \pi - \sigma_{\text{тр}}, \quad (2.3.8)$$

або, з урахуванням зв'язку між зменшенням поверхневого натягу адсорбенту $\sigma_{\text{тг}}$, питомою адсорбцією Γ і тиском адсорбату p , описуваної термодинамічним рівнянням Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{p}{RT} \frac{d\sigma_{\text{тг}}}{dp}, \quad (2.3.9)$$

прийме вид:

$$\sigma_{\text{рГ}} \cdot \cos \theta = \sigma_{\text{тГ}} - RT \int_0^p \Gamma d \ln p - \sigma_{\text{тГ}}, \quad (2.3.10)$$

де R-газова постійна;

T-абсолютна температура.

Для практичного використання рівняння (2.3.10), наприклад, для оцінки поверхневої енергії матеріалів на основі вимірювання рівноважних контактних кутів (θ) при змочуванні рідинами з відомим поверхневим натягом ($\sigma_{\text{рГ}}$), необхідно знати ізотерму адсорбції $\Gamma = f(p)$ (залежність питомої адсорбції від тиску парів змочуючої рідини при постійній температурі), а також залежність, що дозволяє висловити величину міжфазного натягу $\sigma_{\text{тГ}}$ через величини $\sigma_{\text{тГ}}$ і $\sigma_{\text{рГ}}$.

В якості останньої, як правило [50], використовують зв'язок між міжфазним натягом і роботою адгезії Wa :

$$\sigma_{\text{тГ}} = \sigma_{\text{тГ}} + \sigma_{\text{рГ}} - Wa, \quad (2.3.11)$$

де вираз для Wa визначають виходячи з молекулярних теорій змочування і (або) різних напівемпіричних моделей.

2.4 Алгоритм чисельного розрахунку

Результати проведених досліджень показують, що існує пряма взаємозалежність між структурою, складом твердістю і вільною поверхневою енергією формованих плівок.

Використовуючи математичну модель, був проведений експеримент, а саме ріст плівкової наноструктури нітриду титану на поверхні деяких сплавів. Завдяки методу Монте-Карло ми можемо моделювати систему з значною кількістю частинок протягом тривалого часу.

За допомогою мови програмування Python була розроблена програма, яка виконувала вище описані процеси. Результати роботи програми представляються в вигляді анімації. Код програми знаходиться у Додатку А.

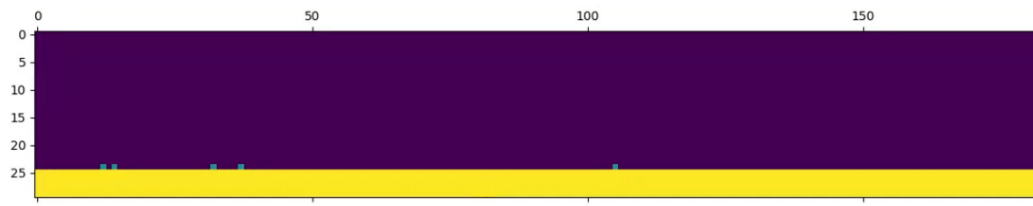
Дана програма працює в двох режимах:

- Енергія з підкладкою вище ніж між атомами
- Енергія з підкладкою нижче ніж між атомами

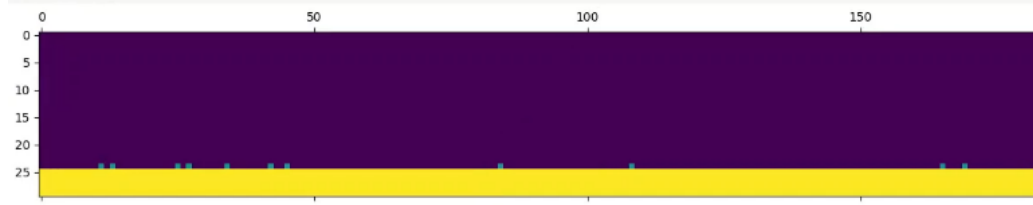
Сітка вакансій адсорбцій 200×30 є полем для розрахунків. Стала кристалічної решітки є характерним розміром комірки. Випадковим чином обирається місце, куди потрапляє прибуваюча молекула. Під час одного часового кроку проглядаються усі комірки. Якщо в комірці наявна молекула, то виконуються деякі дії.

Спочатку аналізується в якому шарі в даній комірці лежить поверхнева молекула. Далі розглядаються сусідні комірки, обчислюється енергія зв'язку поверхневої молекули даної комірки в залежності від конфігурації заповнення. Потім розраховується ймовірність подій поверхневої дифузії та десорбції цієї молекули. Використовуючи генератор випадкових чисел отримуємо число, яке надалі використовуємо для визначення події. Якщо отримали поверхневу дифузію, то молекула додається до сусідньої та видаляється з поточної. Якщо десорбцію, то з поточної комірки усувається поверхнева молекула. Потім повертаємося на самий початок і для наступної поверхневої молекули вже виконуємо вище описані операції з урахуванням зміненої конфігурації заповнення поточної та сусідніх комірок. І вже після перегляду всіх комірок, генерується місце падіння наступної молекули.

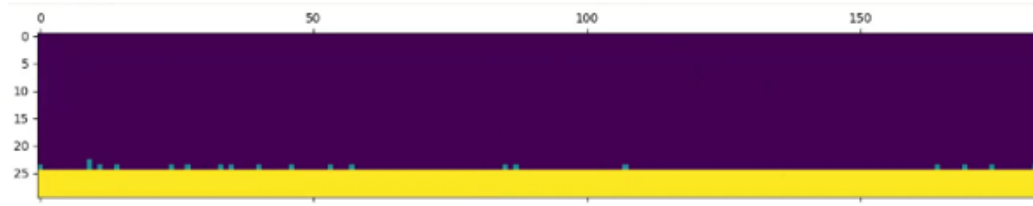
Результати роботи програми проілюстровані на рис. 2.4.1-2.4.2



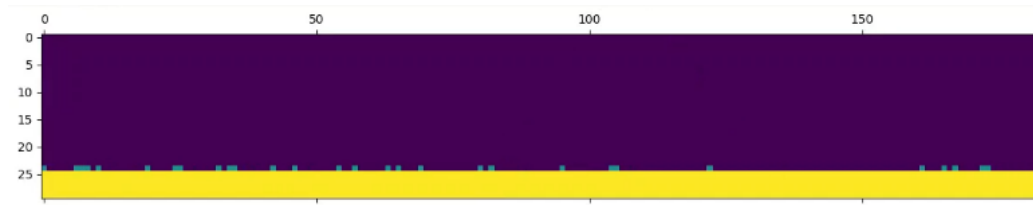
$t = 0.5$



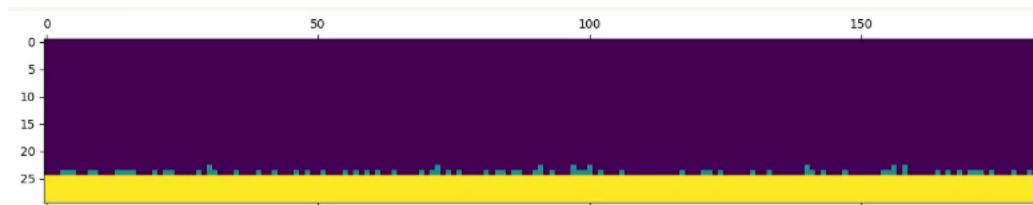
$t = 1$



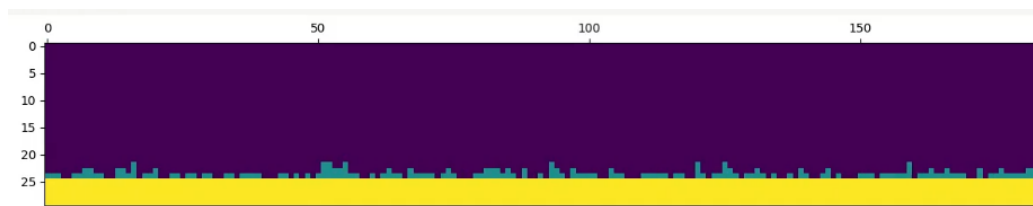
$t = 1.5$



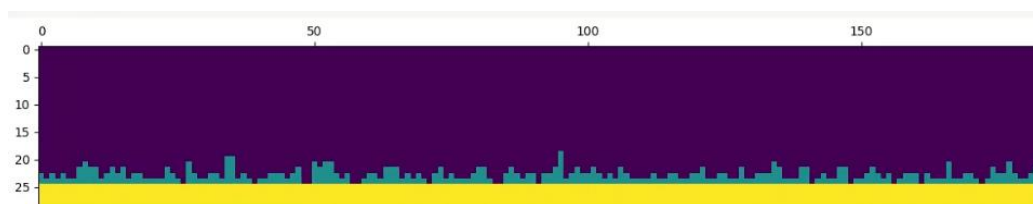
$t = 2$



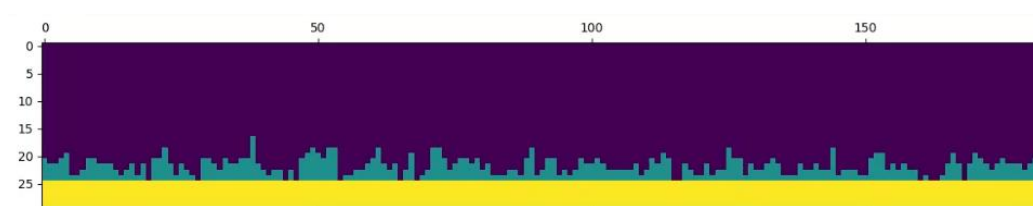
$t = 5$



$t = 10$



$t = 20$



$t = 30$

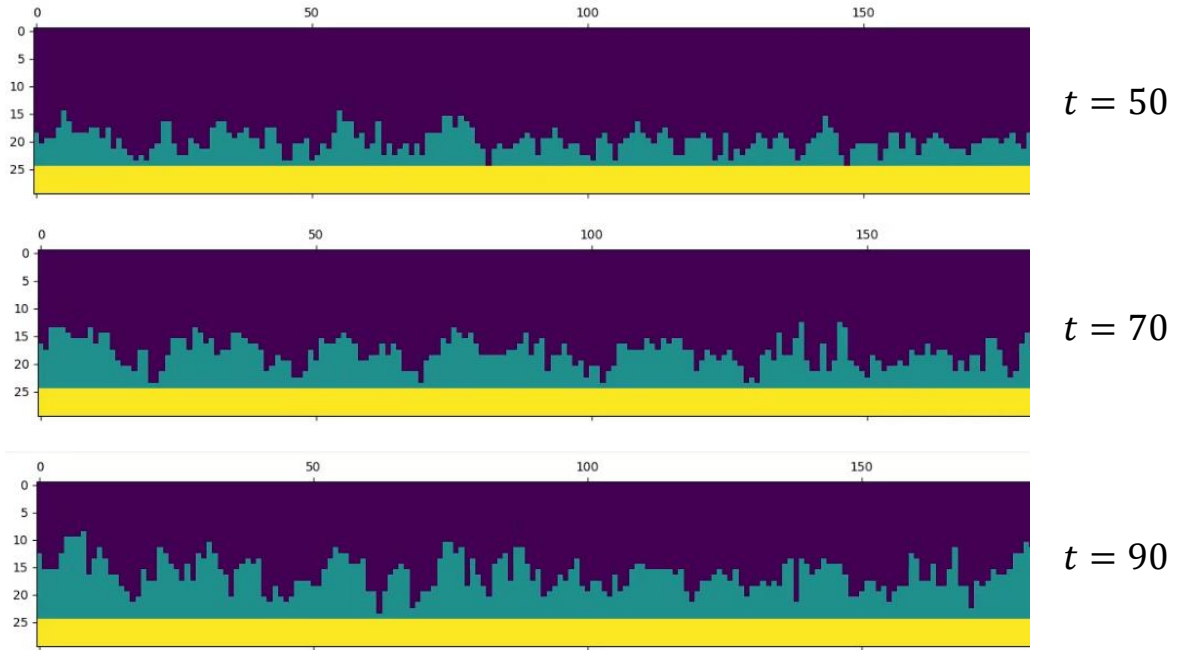
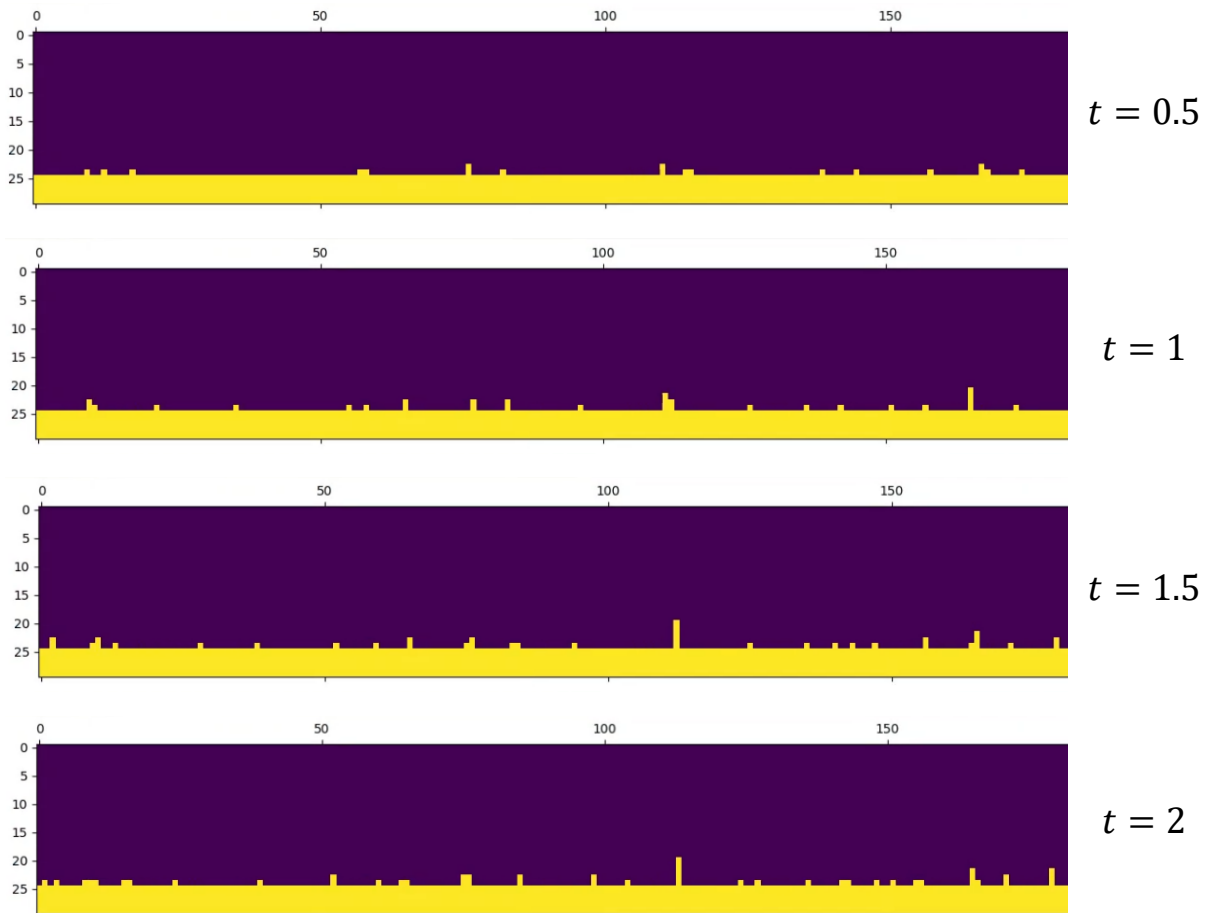


Рис. 2.4.1 – Зростання плівкового покриття при змочуванні



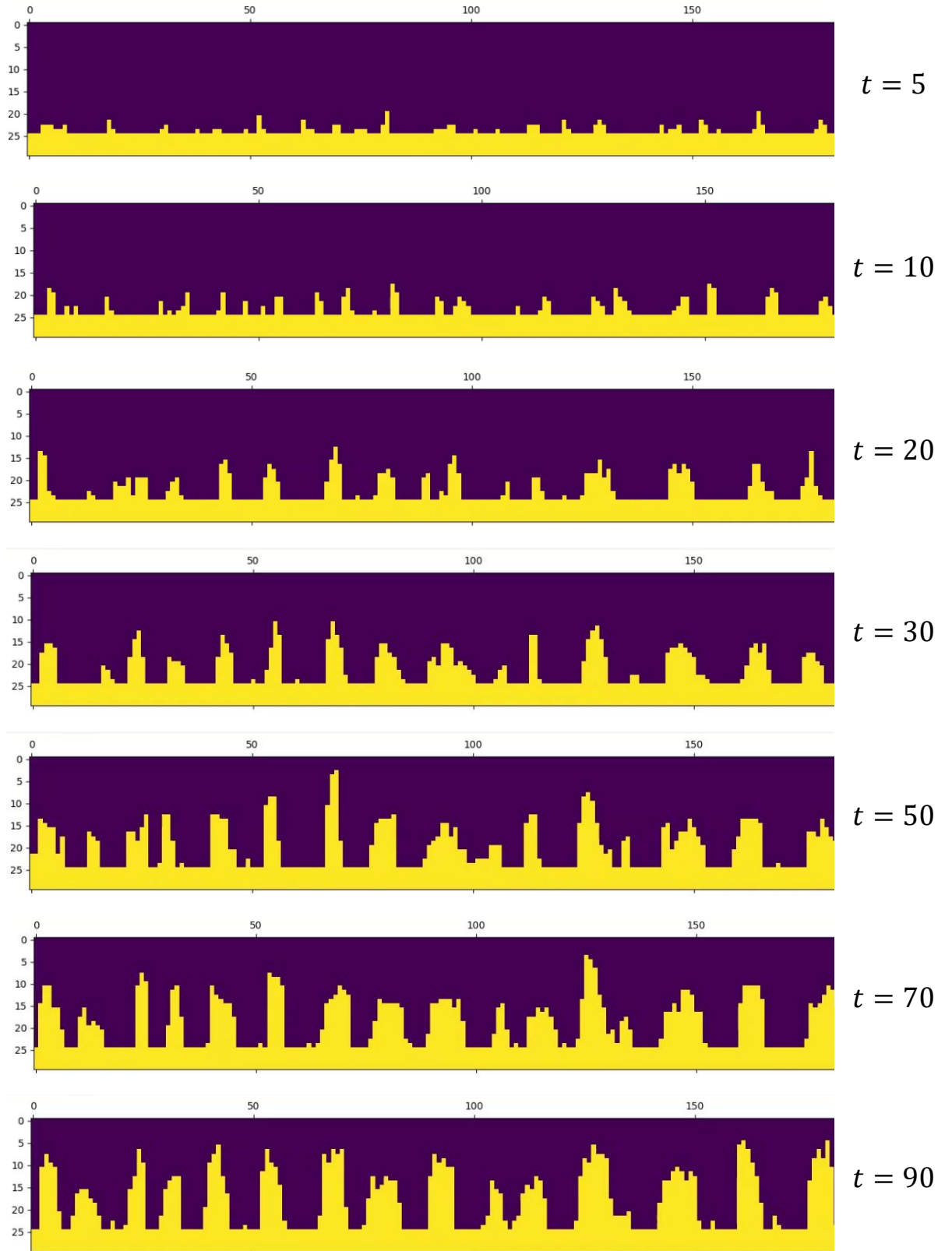


Рис. 2.4.2 – Зростання плівкового покриття без змочування

Як бачимо з проілюстрованих результатів, у першому випадку при змочуванні, енергія зв'язку між поточною молекулою з сусідньою менша, ніж між молекулою та підкладкою, тому маємо пошарове зростання. В другому випадку протилежна ситуація, маємо енергію зв'язку між поточною молекулою з сусідньою більшу, ніж між молекулою та підкладкою. Тому, як бачимо, отримали стовпчастий ріст плівки.

ВИСНОВКИ

1. В результаті виконання кваліфікаційної роботи було розглянуто процес росту плівкових наноструктур нітриду використовуючи магнетронне розпилення. Оскільки в даний час теорія росту нанокристалічних покриттів, котра враховувала б всі процеси та явища, які відбуваються при утворенні цих покриттів, відсутня, то є актуальним кожне дослідження в даному напрямку.
2. Було побудовано та проаналізовано математичну модель даного процесу. Оскільки маємо процес зростання тонких покриттів, то суттєве значення при дослідженні їх кінетики мають методи комп'ютерного та математичного моделювання. Адже вони здатні враховувати детальні атомістичні механізми в реалістичному розмірі системи і масштабах часу порівнянних з експериментами.
3. За допомогою створеної програми був проведений комп'ютерний експеримент, результати якого показали, що залежно від енергії взаємодії всередині кристалічної решітки та енергії взаємодії між зародком та підкладкою, маємо різні механізми зростання, а саме пошаровий та стовпчастий ріст.
4. Для моделювання використовувався метод Монте-Карло. Він дає змогу проаналізувати зростання тонких плівок НПМ, адже метод використовує мінімум даних для побудови моделі та максимізує значення тих даних, які використовуються в ній.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕЛІЛ

1. W. D. Sproul, *Science* 273, 889 (1996).
2. G. M. Matenoglou, L. E. Koutsokeras, and P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* 94, 152108 (2009).
3. L. E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch. E. Lekka, G. M. Matenoglou, D. F. Anagnostopoulos, G. A. Evangelakis, and P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* 93, 011904 (2008).
4. T. Seppanen, L. Hultman, and J. Birch, " *Appl. Phys. Lett.* 89, 181928 (2006).
5. S. Mahieu, W. P. Leroy, K. Van Aeken, M. Wolter, J. Colaoux, S. Lucas, G. Abadias, P. Matthys, and D. Depla, *Solar Energy* 85, 538 (2011).
6. P. Patsalas, N. Kalfagiannis, and S. Kassavetis, *Materials* 8, 3128 (2015).
7. S-H. Jhi, S. G. Louie, M. L. Cohen, and J. Ihm, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3348 (2001).
8. S. K. R. Patil, N. S. Mangale, S. V. Khare, and S. Marsillac, *Thin Solid Films* 517, 824 (2008).
9. B. D. Fulcher, X. Y. Cui, B. Delley, and C. Stampfl, *Phys. Rev. B* 85, 184106 (2012).
10. L. Hultman, *Vacuum* 57, 1 (2000).
11. A. Hoerling, J. Sjolen, H. Willman, T. Larsson, M. Oden, and " L. Hultman, *Thin Solid Films* 516, 6421 (2008).
12. H. Lind, R. Forsen, B. Alling, N. Ghafoor, F. Tasnadi, M. P. ' Johansson, I. A. Abrikosov, and M. Oden, ' *Appl. Phys. Lett.* 99, 091903 (2011).
13. G. Aschermann, E. Friedrich, E. Justi, and J. Kramer, *Phys. Z.* 42, 349 (1941).
14. A. B. Mei, A. Rockett, L. Hultman, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 114, 193708 (2013).
15. D. G. Sangiovanni, V. Chirita, and L. Hultman, *Phys. Rev. B* 81, 104107 (2010).
16. D. Holec, L. Zhou, R. Rachbauer, and P. H. Mayrhofer, *J. Appl. Phys.* 113, 113510 (2013).
17. V. Petrman and J. Houska, *J. Mater. Sci.* 48, 7642 (2013).

18. G. Abadias, M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, L. Koutsokeras, S. N. Dub, and Ph. Djemia, *Phys. Rev. B* 90, 144107 (2014).
19. A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, Statistical theory of the boundary friction of atomically flat solid surfaces in the presence of a lubricant layer // *Physics-Uspekhi*, Vol. 55, Issue 10, pp. 1008-1034 (2012) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.3367/UFNe.0182.201210f.1081>
20. N.V. Prodanov, A.V. Khomenko, Computational investigation of the temperature influence on the cleavage of a graphite surface // *Surface Science*. - 2010. - V.604. - P.730-740 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/18085>
21. Гончаров А.А., Коновалов В.А., Волкова Г.К., Ступак В.А. Влияние размерного эффекта на структуру нанокристаллических и кластерных пленок диборида гафния // *ФММ*. 2009. Т. 108. № 4. С. 388-394.
22. Гончаров А.А., Волкова Г.К., Коновалов В.А., Петухов В.В. Влияние подложки на ориентацию и структуру тонких пленок, полученных высокочастотным магнетронным распылением мишени диборида тантала // *МфиНТ*. 2006. Т. 28. № 12. С. 1621-1628.
23. A. Pogrebnyak, A. Goncharov, A. Yunda, I. Shelest, A. Swic, I. Lebedynskyi, The Structural Features of Formation of Multicomponent and High-Entropy Transition Metals Nitrides Films // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. – 2018. – Vol. 22, № 1. – P. 7-15.
24. A. D. Pogrebnyak, A.A. Goncharov, Structural features of formed coatings and films of refractory compounds // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2016. – Vol. 38, №9. – P. 1145-1166.
25. H. Poláková, J. Musil, J. Vlček, J. Allaart, and C. Mitterer, “Structure-hardness relations in sputtered Ti-Al-V-N films,” *Thin Solid Films*, vol. 444, no. 1, pp. 189–198, 2003.
26. Musil J. *Plasma surface Engineering and its Practical Applications* / J. Musil, P. Bavoč, P. Zeman // Research signpost Publisher USA, 2007. - P. 463.

27. Береснев В.М. О фрикционных свойствах износостойких вакуумно-плазменных покрытий на основе нитрида титана / В.М. Береснев, М.С. Борушко, А.П. Лобченко // Электрон. обраб. материалов. - 1981. - № 3. - С. 22-24.
28. Kant R.A. Adherent TiN films produced by ion beam enhanced deposited at room temperature / R.A. Kant, B.D. Sartwell, L.L. Sirger, R.G. Vardiman // Nucl. Instr. and Meth. Res. – 1985. - V. 7/8. - P. 515-519.
29. Nowak R. Surface deformation and electrical properties of HfN thin films deposited by reactive sputtering / R. Nowak, S. Maruno // Material Science and Engineering. - 1995. - A 202. - P. 226-237.
30. Кунченко Ю.В. Слоистые Ti-Cr-N – покрытия получаемые методом вакуумно-дугового осаждения / Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, И.М. Неклюдов, Г.Н. Картмазов, А.А. Андреев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных поверхностей, и радиационных материалов. - 2007. - № 2. - С. 203-215.
31. Leoni M. (TiC)N and Ti/TiN PVD coating on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress / M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, Y. Massiani // Thin Solid Films. - 1999. - V. 345. - P. 263-269.
32. Гладких Л.И. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного осаждения / Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачёв, Е.Н. Решетняк, Д.Б. Глушкова, С.С. Дьяченко, Т.П. Ковтун // Металлофизика и нов. техн. - 2003. - Т. 25, № 6. - С. 241-248.
33. Кунченко В.В. CrN_x покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом / В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Ю.В. Кунченко, Г.Н.Картмазов // ВАНТ. Серия: физика радиационных поверхностей и радиационных материалов. - 2004. - № 3. - С. 87-95.
34. Игнатенко П.И. Текстуры в пленках на основе переходных металлов, полученных методом ионного осаждения / П.И. Игнатенко, А.А. Гончаров, Д.Н. Терпий // Неорганические материалы. - 2007. - Т.43, №4. - С.344-348.

35. Holludar P. Nanocomposite nc-TiAlSiN and TiN-BN coatings: their application on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests / P. Holludar, M. Jilec, M. Sima // Surf. Coat. Technol. - 1999. - V. 120-121. - P. 184-188.
36. Vaz F. Residual stresses state in sputtered $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films / F. Vaz, L. Rebouta, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, E. Schaffer, G. Kleer, M. Bodmann // Thin Solid Films. - 2002. - V. 402. - P. 195-202.
37. I. Petrov, F. Adibi, J.E. Greene, L. Hultman, J.-E. Sundgren, Average energy deposited per atom: A universal parameter for describing ionassisted film growth., Appl. Phys. Lett., 63, No. 1: 36-38 (1993).
38. I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, and J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, J. Vac. Sci. Technol. A, 21, No. 5: S117-S128 (2003).
39. J. Musil, M. Jaroš, R. Čerstvý, S. Haviar, Evolution of microstructure and macrostress in sputtered hard Ti(Al,V)N films with increasing energy delivered during their growth by bombarding ions, J. Vac. Sci. Technol. A, 35, No. 2: 020601 (2017).
40. Musil J. Plasma surface Engineering and its Practical Applications / J. Musil, P. Bavoč, P. Zeman // Research signpost Publisher USA, 2007. - P. 463.
41. J. H. Merwe, «Misfitting monolayers and oriented overgrowth,» Discuss. Faraday Soc., т. 5, № 0, pp. 201-214, 1949.
42. И. Н. Странский та Р. Каишев, «К теории роста кристаллов,» Усп. физ. наук, т. 21, pp. 408-465, 1939.
43. M. Volmer, «The migration of adsorbed molecules on surfaces of solids,» Trans. Faraday Soc., т. 28, № 0, pp. 359-363, 1932.
44. Белоус В.А. Радиационные технологии модификации поверхности. 1. Ионная очистка и высокодозовая имплантация / В.А. Белоус, В.И. Лапшин, И.Г. Марченко, И.М. Неклюдов / ФИП. - 2003. - Т. 1, № 1. - С. 40-48.
45. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б.С. Данилин. - М.: Энергоатомиздат. - 1989. - С.32-34.

46. Васильев А.Г. Формирование тонких пленок методом реактивного магнетронного осаждения / А.Г. Васильев, Д.Н. Захаров, О.И. Лебедев, П.В. Михальчук, А.А. Орликовский // Микроэлектроника. - 1996. - Т. 25, № 5. - С. 354-362.
47. Shtansky D.V. Specificity of structure and physical and mechanical properties of nanostructured thin films / D.V. Shtansky, S.A. Kulinich, E.A. Levashov, J.J. Moore // Thin Solid Films. - 2003. - V. 420-421. - P. 1217-1324.
48. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. Термодинамика и общая кинетическая теория / Дж. Кристиан. Пер. с англ. А.Я. Беленького, Д.Е. Темкина. - М.:Изд-во «Мир», 1978. - 806 с.
49. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. - М.: Мир, 1979. - 568 с.
50. Brazhkin V.V. Bulk nanostructured carbon phases prepared from C₆₀: approaching the 'ideal' hardness / V.V. Brazhkin, V.L. Solozhenko, S.N. Dub, O.O. Kurakevych, M.V. Kondrin, A.G. Lyapin / J. Phys.: Condens. Matter, 2007. № 19. P. -7. J. Phys.: Condens. Matter. - 2007. - V. 19, № 23. - P. 236209-236209.
51. Veprék S. Mechanical properties of superhard nanocomposites / S. Veprék, A. Argon // Surf. Coat. Technol. - 2001. - Vol. 146 –147. - P. 175-182.
52. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials / New York:Wiley, 1995. - 523 p.
53. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. - М.: Химия, 1976. - 232 с.

ДОДАТОК А

```

import random as rn
import matplotlib
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

matplotlib.use("TkAgg")

class Field:
    def __init__(self):
        self.width = 200 #задається розміри поля для розрахунків
        self.height = 30
        self.field = np.zeros((self.height, self.width))
        self.field[self.height - 5:self.height, :] = 0.1 #без змочування - 0.1, зі
змочуванням - 2

    def new_particle(self): #місце падіння нової частинки
        x = rn.randint(0, 199)
        y = sum(self.field[:, x] == 1)
        self.field[self.height - 1 - y, x] = 1

    def energy(self, i, j): #розрахунок енергії
        f = self.field
        e = f[i - 1, j - 1] + f[i - 1, j] + f[i - 1, self.pbc(j + 1)] + f[i + 1, j - 1] + f[i + 1, j] +
f[
        i + 1, self.pbc(j + 1)] + f[i + 1, j]
        return e

    def pbc(self, i): #періодичні граничні умови

```

```

if i >= self.width:
    i -= self.width
return i

def shift(self):
    for m in range(self.width):
        heights = sum(self.field[:, ] == 0)
        if heights[m] < 25:
            e = self.energy(heights[m], m) #енергія частинки
            eleft = self.energy(heights[m - 1] - 1, m - 1) #енергія правого сусіда
            eright = self.energy(heights[self.pbc(m + 1)] - 1, self.pbc(m + 1)) #енергія
            правого сусіда
            ewhole = e + eleft + eright
            e = e / ewhole
            eleft = eleft / ewhole
            r = rn.random()
            if r <= eleft:
                self.field[heights[m], m] = 0
                self.field[heights[m - 1] - 1, m - 1] = 1
            if r > eleft + e:
                self.field[heights[m], m] = 0
                self.field[heights[self.pbc(m + 1)] - 1, self.pbc(m + 1)] = 1

field = Field()
plt.xlabel("x")
im = plt.matshow(field.field)

for n in range(3000): #побудова процесу формування у вигляді анімації

```

```
if n == 1:  
    continue  
field.new_particle()  
field.shift()  
im.set_data(field.field)  
plt.draw()  
plt.pause(1e-16)
```