

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

GEDIMINAS KAIRAITIS

**FAZINĖS STRUKTŪROS KINETIKA
AUGANČIOSE NANOSTRUKTŪRIZUOTOSE
Ni:C DANGOSE**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

2015, Kaunas

Disertacija rengta 2010-2014 metais Kauno technologijos universitete,
Fundamentaliųjų mokslų fakultete, Fizikos katedroje.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Arvidas Galdikas (Kauno technologijos universitetas, fiziniai
mokslai, fizika – 02P).

TURINYS

ŽYMĖJIMŲ SĄRAŠAS	4
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	5
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	8
ĮVADAS	9
1. TYRIMŲ APŽVALGA.....	13
1.1. Nanokompozitų sintezės eksperimentinių tyrimų apžvalga	13
1.2. Nanostruktūrizuotų plonų dangų modeliavimo tyrimų apžvalga	17
2. TYRIMŲ METODIKA	31
2.1. Kinetinių lygčių metodas. Komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimas Ni:C plonose dangose.....	31
2.2. Fazijų atsiskyrimo plonų dangų augimo metu modelis	35
2.3. Modelis paviršinei segregacijai, vykstančiai plonos dangos augimo metu, dvimačiu atveju	39
2.4. Pikaro netiesinių lygčių sistemų sprendimo metodas	40
2.5. Gauso ir Zeidelio tiesinių lygčių sistemų sprendimo metodas	41
2.6. Programinė realizacija	42
3. TYRIMŲ REZULTATAI	42
3.1. Komponentų pasiskirstymo modeliavimo Ni:C dangose rezultatai	42
3.2. Fazijų atsiskyrimo, vykstančio plonų dangų augimo metu, modeliavimo rezultatai	51
3.3. Paviršinės segregacijos, vykstančios plonos dangos augimo metu, modeliavimo dvimačiu atveju rezultatai.....	66
3.4. Komponentų tirpumo įtaka plonos dangos fazinei struktūrai	72
IŠVADOS.....	78
LITERATŪRA.....	80
PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	87
PRIEDAI	87
Programos tekstas.....	87

ŽYMEJIMŲ SĄRAŠAS

D_s – interdifuzijos koeficiento reikšmė dangos paviršiuje (m^2/s).

i – sluoksnio numeris skaičiuojant nuo dangos paviršinio sluoksnio žemyn.

h – sluoksnio storis (m)

$c_{SiO_2}^{(i)}, c_C^{(i)}, c_{Ni}^{(i)}$ – komponentų santykinės koncentracijos i -ame sluoksnyje.

V_{ad} – adsorbcijos sparta (s^{-1}).

i_{Ni}, i_C – Ni ir C santykiniai jonų srautai (s^{-1}).

$D^{(i)}$ – cheminės difuzijos koeficiento vertė i -ame dangos sluoksnyje (m^2/s).

$S^{(i)}$ – paviršinės segregacijos koeficiento vertė i -ame dangos sluoksnyje (s^{-1}).

l – charakteringasis gylis (m).

U – apibūdina defektų koncentracijos priklausomybę nuo dangos gylio.

φ – fazė.

$c_{i,j}^A, c_{i,j}^B$ – komponentų A ir B santykinės tūrinės koncentracijos vertė dvimačio tinklelio taške (i,j).

$\varphi_{(i,j)}$ fazę nusakančio kintamojo vertė dvimačio tinklelio taške (i,j).

F – sistemos laisvoji energija (J).

μ – cheminis potencialas (J/mol).

$f(\varphi), f_2(\varphi), f_3(\varphi)$ – homogeninės sistemos laisvosios energijos tankio polinominės aproksimacijos.

γ – parametras, susijęs su tarpfazinės ribos pločiu (Jm).

g_1 – paviršinė energija.

W_A – komponento A paviršinė energija.

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Struktūrinių zonų II, T, III (atitinkamai iš kairės į dešinę) šoninių pjūvių grafinės iliustracijos.

1.2 pav. Augančios dangos vaizdas iš viršaus. Pilka spalva žymimos Fe salelės, balta spalva žymima C faze.

1.3 pav. Sumodeliuoti plonų dangų vaizdai iš viršaus [83]. Komponentų, kurių fazės nuspalvintos juodai ir baltai, santykinės koncentracijos dangoje yra vienodos (50% ir 50%). (a) paveikslas gautas nemodeliuojant įtempių įtakos. (b) paveikslas sumodeliuotas atsižvelgiant į įtempių įtaką. Paveikslų matmenys yra 128×128 sluoksniai, nagrinėjamas sluoksnio storis yra nanometrų eilės.

1.4 pav. Volframo ir anglies plonos dangos šoninis pjūvis [85]. Volframo koncentracija dangoje 59%.

1.5 pav. Plonų dangų vaizdai iš viršaus, gauti augimo laiko momentais 10, 50, 500, 1000. Juoda spalva pažymėtos komponento fazės koncentracija dangoje yra 35%, balta spalva pažymėtos komponento fazės koncentracija - 65% [90].

1.6 pav. Monte Carlo metodu [91] sumodeliuoti dangų vaizdai, kai komponentų koncentracijos dangoje yra 10% ir 90%. Komponento, kurio koncentracija 10%, kolonos nuspalvintos balta spalva pateiktuose vaizduose. Skaičiavimuose naudotas dangos augimo greitis paveiksle a yra 5 kartus didesnis už paveiksle b naudotą.

1.7 pav. Monte Carlo metodu [91] sumodeliuoti dangų vaizdai, kai komponentų koncentracijos dangoje yra po 50%. Tamsios linijos tiek šoniniame, tiek vaizde iš viršaus žymi ribas tarp kartu egzistuojančių dangos komponentų fazių. Skaičiavimuose naudotas dangos augimo greitis a paveiksle yra 5 kartus didesnis už b paveiksle naudotą.

1.8 pav. Plonų dangų vaizdai, modeliuoti kinetiniu Monte Carlo metodu [92]. Vaizdai gauti su skirtingomis paviršinės difuzijos ilgio reikšmėmis, kurios skaičiuojant pateiktus vaizdus buvo tokios: $1,43a_0$ (a), $3,6a_0$ (b), $10a_0$ (c), čia a_0 - gardelės konstanta. Komponento, kurio fazė žymima balta spalva, koncentracija dangoje yra 10%.

1.9 pav. Plonų dangų vaizdai, modeliuoti kinetiniu Monte Carlo metodu [92]. Vaizdai, gauti su skirtingomis komponentų koncentracijomis, balta spalva žymimo komponento koncentracijos dangose yra tokios: 10% (a), 30% (b), 50% (c). Paviršinės difuzijos ilgio reikšmė, naudota visais trimis atvejais, yra $3,6a_0$, čia a_0 - gardelės konstanta.

1.10 pav. Su skirtingomis padėklo temperatūromis sumodeliuoti [96] šoniniai dangų pjūviai. Temperatūrų reikšmės (santykiniais vienetais): 0,2 (a), 0,5 (b), 1,0 (c), 1,6 (d), augimo greičio reikšmė yra $0,01$ sluoksnis/ Δt (Δt laiko žingsnis Monte Carlo algoritme).

1.11 pav. Su skirtingomis augimo greičio reikšmėmis sumodeliuoti [96] dangų šoniniai pjūviai. Augimo greičių reikšmės, naudotos 1.10 paveikslo skaičiavimuose, yra tokios (sluoksnis/ Δt vienetais): 1,0 (a), 0,01 (b), 0,0025 (c), 0,001 (d), naudota padėklo temperatūros reikšmė yra 1,2 (santykiniais vienetais).

2.1 pav. Eksperimentinė nikelio pasiskirstymo gylyje kreivė [7]. Ni koncentracija dangoje 15%. Padėklo temperatūra 500°C .

3.1 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylio profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 15% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 300°C.

3.2 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylio profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 7% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C.

3.3 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylio profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 15% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C.

3.4 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylio profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 30% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C.

3.5 pav. Eksperimentinis [7] (taškinė kreivė) ir sumodeliuotas (vientisa kreivė) Ni pasiskirstymo gylyje profilis, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 7% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C. Modeliuojant paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientai buvo laikomi pastoviais visame dangos gylyje.

3.6 pav. Funkcijų U , su kuriomis buvo gautas sumodeliuotų ir eksperimentinių kreivių atitikimas trims nagrinėtoms nikelio koncentracijoms dangoje, grafikai. Funkcija U apibūdina defektų priklausomybę nuo gylio.

3.7 pav. Dangų šoninių pjūvių vaizdai, gauti su skirtingais augimo greičiais (visi kiti parametrai laikyti pastoviais). Augimo greičių reikšmės, naudotos pateiktuose skaičiavimuose, yra: $V_{ad}=20$ sluoksniai/s (a), $V_{ad}=40$ sluoksniai/s (b), $V_{ad}=60$ sluoksniai/s (c), $V_{ad}=80$ sluoksniai/s (d).

3.8 pav. Dangų šoninių pjūvių vaizdai, gauti su skirtingais difuzijos koeficientais D_0 . Difuzijos koeficientų D_0 reikšmės, naudotos pateiktuose skaičiavimuose, yra (vienetais m^2/s): $D_0=5,7 \cdot 10^{-19}$ (a), $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ (b), $D_0=9,2 \cdot 10^{-19}$ (c), $D_0=1,2 \cdot 10^{-18}$ (d), $D_0=1,38 \cdot 10^{-18}$ (e), $D_0=1,61 \cdot 10^{-18}$ (f).

3.9 pav. Komponento A vidutinio kolonų aukščio priklausomybė nuo santykio D_0/V_{ad} su vienos σ dydžio paklaidų juostomis. Imties dydžiai, iš kurių buvo įvertinta vidutinės reikšmės ir paklaidos yra tokie (pradedant nuo mažiausios D_0/V_{ad} reikšmės iki didžiausios): 16, 17, 17, 17, 18, 13, 9, 8, 7, 7, 6, 6, 5. Skritulio formos taškai gauti iš duomenų, kuriuose buvo keistas augimo greitis, o difuzijos koeficientas D_0 laikytas pastovus. Kvadrato formos taškai gauti iš duomenų, kuriuose buvo keistas difuzijos koeficientas D_0 , o augimo greitis laikytas pastovus.

3.10 pav. Paviršinės difuzijos įtaka. Difuzijos koeficiento reikšmės paviršiniame sluoksnyje, kurios naudotos pateiktuose skaičiavimuose, yra tokios (m^2/s): $D_{1,j} = 1.04 \cdot 10^{-18}$ (a), $D_{1,j} = 1.6 \cdot 10^{-18}$ (b).

3.11 pav. Komponento A vidutinio kolonų aukščio priklausomybė nuo santykio $D_{1,j}/V_{ad}$ su vienos σ dydžio paklaidų juostomis. Imties dydžiai, iš kurių buvo įvertintos vidutinės reikšmės ir paklaidos yra tokie (pradedant nuo mažiausios $D_{1,j}/V_{ad}$ reikšmės iki didžiausios): 17, 16, 8, 10, 11, 10, 7, 7.

3.12 pav. Dangų šoniniai pjūviai, gauti su skirtingomis difuzijos koeficiento D_0 ir charakteringojo gylio l kombinacijomis. l reikšmės, naudotos skaičiavimuose, yra

tokios: $10h$ (a ir b), $2h$ (c ir d), $0,3h$ (e ir f). Reikšmės D_0 , naudotos skaičiavimuose, yra tokios: $D_0=6,9\cdot 10^{-19}$ m²/s (visas kairysis stulpelis), $D_0=1,61\cdot 10^{-18}$ m²/s (visas dešinysis stulpelis). Prie (e) paveikslė esantis spalvų stulpelis galioja tik e paveikslui, likusiuose paveiksluose φ kinta nuo -1 iki 1.

3.13 pav. Šoniniai plonos dangos pjūviai, stebėti skirtingais dangos augimo laiko momentais.

3.14 pav. Komponento A vidutinio kolonų aukščio priklausomybė nuo dangos augimo laiko. Imties dydžiai, iš kurių buvo įvertinta vidutinė reikšmė kito nuo 6 (pradinėse augimo stadijose) iki 20 (baigiamosiose augimo stadijose).

3.15 pav. Šoniniai dangų pjūviai, gauti esant skirtingoms koncentracijų ir difuzijos koeficiento D_0 kombinacijoms. Komponentų A ir B koncentracijos dangose yra atitinkamai tokios: 35% ir 65% (vaizduose a ir c), 45% ir 55% (vaizduose b ir d). Skaičiavimuose naudotos reikšmės D_0 yra tokios: $D_0=6,9\cdot 10^{-19}$ m²/s (a), (b), $D_0=3,46\cdot 10^{-19}$ m²/s (c), $D_0=1,84\cdot 10^{-19}$ m²/s (d). Skaičiavimų su reikšme $D_0=1,84\cdot 10^{-19}$ m²/s (d) ir komponentų A ir B koncentracijomis 45% ir 55%, atitinkamai, rezultatai pateikti dviem laiko momentais.

3.16 pav. Šoniniai Ni:C dangų pjūviai skirtingais padidinimais [7]: danga augo esant padėklo temperatūrai 20°C (a ir b), danga augo esant padėklo temperatūrai 300°C (c ir d).

3.17 pav. Šoniniai TEM pjūviai, gauti tiriant Ni:C dangas su skirtingomis anglies koncentracijomis [79]: 28 % (a), 35% (b), 54 % (c) ir (d).

3.18 pav. Apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylio profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylio profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 7%.

3.19 pav. Apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylio profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylio profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 15%.

3.20 pav. Apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylio profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylio profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 15%.

3.21 pav. Šoniniai pjūviai, suskaičiuoti su komponento A koncentracija 15% (a) ir 20% (b). Modelio parametrų reikšmės: $V_{ad}=100$ sluoksniai/s, $D_0=6,9\cdot 10^{-19}$ m²/s, $b=3,5$, $a=3,5^2$, $\gamma=1,66h$, $l=5h$.

3.22 pav. Homogeninės sistemos laisvosios energijos priklausomybė nuo φ . φ yra lygus komponentų koncentracijų skirtumui c_A-c_B .

3.23 pav. Šoniniai dangų pjūviai, gauti su skirtingomis homogeninės sistemos laisvosios energijos išraiškėmis ir komponentų koncentracijomis dangoje. (38) šešto laipsnio funkcija naudota modelyje skaičiuojant a, c, e vaizdus. (39) dešimto laipsnio funkcija naudota modelyje skaičiuojant b, d, f vaizdus. Komponentų A ir B koncentracijos dangose yra atitinkamai tokios: 15% ir 85% (vaizduose a ir b), 25% ir 75% (vaizduose c ir d), 35% ir 65% (vaizduose e ir f).

3.24 pav. Skaičiavimuose naudotų $f(\varphi)$, $f_2(\varphi)$, $f_3(\varphi)$ grafikai.

LENTELIŲ SĄRAŠAS

3.1 lentelė. Neapibrėžtų parametrų reikšmės, gautos sutapatinus sumodeliuotas ir eksperimentines koncentracijų kreives.

IVADAS

Daugiafazės (dviejų ar daugiau fazių ar komponentų) nanostruktūrizuotos plonos dangos ir jų sintezė susilaukė ženklaus dėmesio per paskutinius keletą dešimtmečių, nes nanostruktūrizuotos daugiakomponentės dangos paprastai turi savybių, kuriomis nepasižymi jas sudarantys individualūs komponentai. Nanokompozitai - tai medžiagos, sudarytos iš bent dviejų fazių, iš kurių bent vienos fazės bent vienas matmuo yra mažiau nei 100 nm [1]. Unikalioms nanokompozitų savybėms yra siejamos su santykinai dideliu tarpfazinėms riboms priklausančių atomų kiekiu.

Plonos dangos charakterizuojamos su mikrostruktūrą apibūdinančiais dydžiais tokiais kaip kristalitų dydis, jų orientacija, fazinė sudėtimi, paviršiaus morfologija [2].

Kadangi dažniausiai siekiama kuo pigesnės plonų dangų sintezės, plonos dangos šiais atvejais nusodinamos santykinai žemoje temperatūroje (lyginant su lydymosi temperatūra). Dažnai santykis tarp nusodinimo temperatūros ir lydymosi temperatūros yra mažesnis už 0,2-0,3. Taigi, šiais atvejais plonų dangų nusodinimas vyksta ne termodinaminės pusiausvyros sąlygomis, kas sudaro sąlygas metastabilių, daugiasluoksnių ar nanostruktūrizuotų dangų augimui, kuri gali būti kontroliuojama keičiant nusodinimo temperatūrą, nusodinimo greitį, bombarduojančių jonų energiją ar jų kritimo kampą [2].

Plonos dangos, turinčios savo sudėtyje anglies, pasižymi unikaliomis mechaninėmis savybėmis, aukštu kietumu, tamprumu, žemu trinties koeficientu. Šios dangos yra modifikuojamos jų sudėtyje papildant metalais t.y. Ni, Cu, Ag, and Cr ir t.t. [3]. Daugiasluoksniškos anglies ir metalo dangos pasižymi puikiomis dėvėjimosi ir trinties charakteristikomis [4]. Literatūroje daugeliu atvejų eksperimentiškai stebėtos metalo nanodalelių, kurios apsuptos anglies fazė, turinčios plonos dangos [5-9, 10-12]. Šiuo atveju anglies fazė apsaugo apgaubtas metalo nanodaleles nuo cheminio poveikio net ir agresyvioje cheminėje aplinkoje. Anglis yra vienas iš geriausių pasirinkimų dėl cheminio stabilumo, lengvumo [13].

Tarp nanokompozitų plonų dangų, anglies ir metalo nanokompozitų plonos dangos turi savybių, kurios yra pritaikomos įvairių jutiklių [14,15], aukšto tankio magnetinių įrašymo įrenginių [16-19], spintronikos įrenginių [20], atsparių dėvėjimuisi medžiagų [21-22] gamybai. Magnetinėse nanokompozitų dangose metalo nanodalelių apsupimas kita fazė atlieka svarbų vaidmenį: sumažina atskirų nanodalelių magnetinį poveikį gretimoms nanodalelėms, kas atvėrė galimybes sukurti aukšto tankio magnetinius informacijos saugojimo įrenginius [23]. Literatūroje yra parodyta, kad Ni:C nanokompozitų dangos dėl savo pjezorezistyvinių savybių gali būti pritaikomos deformacijos matuoklių gamyboje [24, 25]. Darbe [24] pademonstruota, kad parinkus reikimą nikelio koncentraciją Ni:C nanokompozitų dangoje, yra gaunamos optimalios dangų savybės, kurios pritaikytinos deformacijos jutikliuose. Nanokompozitų plonos dangos plačiai taikomos elektronikos komponentų, elektroninių ekranų, informacijos saugojimo įrenginių, kietų paviršių dangų ir kt. gamyboje [26]. Mechaninės, elektrinės, magnetinės nanokompozitų dangų savybės priklauso nuo jų fazinės struktūros

[3,20], todėl yra svarbu gerai suprasti jų augimo mechanizmus bei turėti galimybę kontroliuoti gaunamų dangų morfologiją.

Vienas iš pagrindinių uždavinių nusodinant nanokompozitų plonas dangas yra gauti norimos fazinės struktūros dangas, skirtas konkrečiam pritaikymui, su tam tikromis savybėmis. Dangos augimo mechanizmų supratimas leistų geriau kontroliuoti nusodinamų dangų fazinę struktūrą, parinkti technologinių nusodinimų parametrų vertes, su kuriomis būtų gaunamos norimos struktūros ir reikiamų savybių dangos. Procesų modeliavimas leidžia nustatyti ar geriau suprasti fizikinius procesų mechanizmus, įvertinti įvairių technologinių faktorių įtaką.

Literatūroje, kurioje yra nagrinėjamas nanostruktūrizuotų dangų augimas, didžiausias dėmesys skiriamas koloninių struktūrų augimo mechanizmams tirti. Šiuose darbuose priimama prielaida, kad visų dangos augimo metu, atomų migracija vyksta tik paviršiniame augančios dangos sluoksnyje, o dangos tūryje jokie pokyčiai atomų išsidėstyme nevyksta. Apsiribojus pateikta prielaida, koloninių plonų dangų fazinių struktūrų augimo mechanizmas buvo ištirtas. Tačiau eksperimentiškai stebimos ir kitokią fazinę struktūrą turinčios plonos dangos, kurių augimas nėra paaiškinamas literatūroje sutinkamais modeliais: fazinė struktūra su kolonomis, kurių aukštis skiriasi nuo dangos storio, bei fazinė struktūra su sferos formos nanodalelėmis, pasiskirsčiusiomis visame dangos tūryje. Taigi, pats minėtų fazinių struktūrų formavimosi reiškinys, lemiantis vienokią ar kitokią plonos dangos fazinę struktūrą, nėra iki galo suprastas, todėl nanostruktūrizuotų dangų augimo modeliavimo tematika yra svarbi ir aktuali.

Fazių atsiskyrimas tūrinėse medžiagose yra gerai ištirtas, o tiriant fazių atsiskyrimą plonų dangų augimo metu, papildomai turi būti įvertinti procesai, būdingi tik dangos augimui: į augančios dangos paviršių krentančių jonų įtaka, paviršinės difuzijos procesas. Dangos augimo metu šie procesai vyksta vienu metu, tad daugiafazių dangų augimo modeliavimas yra komplikuoatas.

Šiame darbe nagrinėsime dvikomponenčių nanostruktūrizuotų plonų dangų augimo modeliavimą. Pristatysime modelius, kuriuose bus nagrinėjamas tiek augančios dangos komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimas vienmačiu atveju, tiek fazių atsiskyrimo modeliavimas dangos augimo metu bei paviršinės segregacijos, vykstančios dangos augimo metu, modeliavimas dvimačiais atvejais. Fazių atsiskyrimo plonose dangose modeliavime tirsime tokių faktorių, kaip paviršinės ir tūrinės difuzijos, dangos augimo greičio, dangos elementinės sudėties ar komponentų tirpumo įtakas plonų dangų fazinei kompozicijai. Augančios dangos komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimo vienmačiu atveju ir paviršinės segregacijos, vykstančios dangos augimo metu, modeliavimo rezultatai bus gretinami su eksperimentiniais Ni:C dangų tyrimų rezultatais.

Disertacijos tikslas

Naudojant fazių atsiskyrimo ir paviršinės segregacijos plonose dangose modelius, nustatyti procesus, vykstančius nanokompozitų plonų dangų augimo metu, įvardinti faktorius, lemiančius dangų fazinę struktūrą.

Disertacijos uždaviniai

1. Sudaryti dinamines lygtis Ni:C dangų komponentų pasiskirstymui gylyje modeliuoti taikant kinetinių lygčių metodą.
2. Sudaryti dinamines lygtis nanokompozitų plonų dangų augimui modeliuoti.
3. Atlikti sukurtų modelių programines realizacijas.
4. Atlikti nanokompozitų plonų dangų augimo modeliavimo tyrimus. Ištirti modelių parametrų įtaką modeliuojamų dangų fazinei struktūrai.

Mokslinis naujumas ir originalumas

1. Sukurtas fazių atsiskyrimą plonose dangose nagrinėjantis modelis, iširta paviršinės ir tūrinės difuzijos, dangos augimo greičio, dangos elementinės sudėties ar komponentų tirpumo įtakos plonų dangų fazinei kompozicijai. Sukurtas modelis buvo papildytas paviršinę segregaciją indukuojančiu nariu.
2. Sudarytos dinaminės lygtys Ni:C dangų komponentų pasiskirstymui gylyje modeliuoti. Gautas modeliu suskaičiuotų ir eksperimentinių kreivių atitikimas skirtingų padėklo temperatūrų ir nikelio koncentracijų dangoje atvejais.

Disertacijos sandara ir apimtis

Disertaciją sudaro 4 skyriai.

Pirmajame skyriuje yra pateiktos nanokompozitų plonų dangų eksperimentinių tyrimų ir modeliavimo tyrimų apžvalgos.

Antrame skyriuje pateikti sukurti modeliai, t.y. augančios dangos komponentų pasiskirstymo gylyje modelis vienmačiu atveju, fazių atsiskyrimo dangos augimo metu modelis, paviršinės segregacijos, vykstančios dangos augimo metu, modelis. Bei antrame skyriuje yra pateikta neišreikštinė schema, naudojama fazių atsiskyrimą ir fazių atsiskyrimą bei paviršinę segregaciją modeliuojančiomis dinaminėmis lygtims spręsti. 2 skyriuje yra pateiktas Pikaro netiesinių lygčių sistemų sprendimo metodas, kuris taikomas tame pačiame skyriuje pateiktai neišreikštinei schemai spręsti. Taip pat yra nurodyta programinė įranga, kuri buvo naudota programiniame sukurtų modelių realizavime.

Trečiame skyriuje yra aprašyti sukurtų modelių kompiuterinių eksperimentų rezultatai. Aprašytos paviršinės ir tūrinės difuzijos, dangos augimo greičio, dangos elementinės sudėties ar komponentų tirpumo įtakos plonų dangų fazinei kompozicijai. Šiame skyriuje yra pateiktos sutapatintos Ni:C plonų dangų komponentų pasiskirstymo gylyje sumodeliuotos ir eksperimentinės priklausomybės, ir yra pateikti paviršinės segregacijos, vykstančios plonos dangos nusodinimo metu, modeliavimo rezultatai, kurie gauti nagrinėjant dvimatį atvejį.

Paskutiniuose skyriuose yra pateiktos išvados, naudotos literatūros sąrašas.

Ginamieji teiginiai

1. Ni:C dangos komponentų paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos (dangos augimo kryptimi) koeficientų vertės priklauso nuo gylio, esant 500°C padėklo

temperatūrai. Be to, šioje temperatūroje paviršinės segregacijos procesas dominuoja prieš cheminės difuzijos procesą.

2. Dvikomponentės plonos dangos fazinę struktūrą lemia du dydžiai: difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje ir augimo greičio santykio vertė ir dangos komponentų tūrinės koncentracijos. Esant santykinai žemai difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje ir dangos augimo greičio santykio vertei bei santykinai žemai dangos vieno iš komponentų koncentracijos vertei, plona danga susideda iš to komponento, kurio koncentracija dangoje mažesnė, sferos (ar jai artimos) formos nanodalelių, kurios apsuptos kito komponento faze. Šis teiginys galioja dviejų chemiškai negiminingų medžiagų atveju.

3. Laipsniškas perėjimas nuo rutulio formos nanodalelių į koloninę dangos struktūrą galimas didinant difuzijos koeficiento reikšmę paviršiniame dangos sluoksnyje, mažinant dangos augimo greitį ar keičiant komponentų koncentracijas dangoje.

Autoriaus indėlis

Visi pristatyti modeliai yra sukurti autoriaus su visapuse disertacijos vadovo pagalba. Visi sukurti modeliai įvertina po keletą fizikinių procesų. Kai kurių modelių sudėtinės dalys, aprašančios tam tikrą procesą (cheminės difuzijos procesas, fazių atsiskyrimo procesas) yra įtrauktos į modelius remiantis literatūros šaltiniais. Narys (29) formulėje, kuris indukuoja paviršinės segregacijos procesą, buvo pasiūlytas savarankiškai.

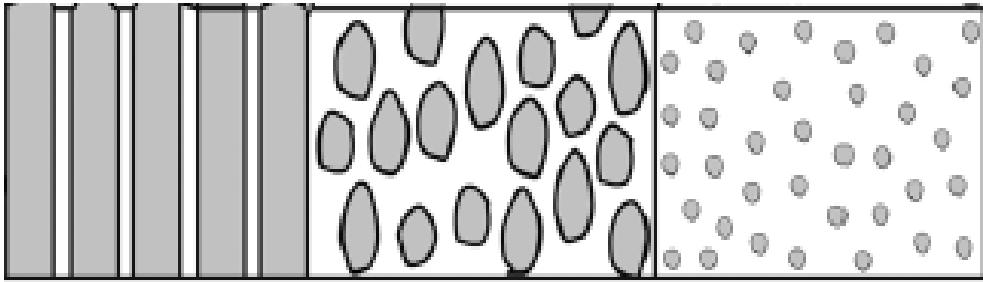
1. TYRIMŲ APŽVALGA

1.1. Nanokompozitų sintezės eksperimentinių tyrimų apžvalga

Nanokompozitų plonų dangų sintezė yra vienas iš svarbiausių tyrimų objektų medžiagų moksle per paskutinius keletą dešimtmečių. Šios plonos dangos susideda iš tam tikros medžiagos ar junginio nanodalelių, apsuptų kitos medžiagos ar junginio faze. Dėl anksčiau išvardintų plačių pritaikymo galimybių, plačiai tyrinėjamas metalo - anglies plonų dangų nusodinimas. Šiuo atveju metalo - anglies nanokompozitų dangos yra sudarytos iš metalo ar metalo karbido nanodalelių, apsuptų anglies faze. Priklausomai nuo nusodinimo sąlygų, metalo ar metalo karbido nanodalelės gali būti sferos [3, 5, 7, 9, 27,28] arba kolonos [3, 5, 6, 7, 9,28-64] formos. Be to, panašios nanostruktūros eksperimentiškai stebimos nusodinant ne vien tik metalas- anglis dangas: panašios struktūros eksperimentiškai stebimos, kai metalo nanodaleles apsupamos CN_x [9], BN [64] junginių fazėmis, arba Al nanodalelių apsupimas Si [65] ar aliuminio oksidu [66], kas gali reikšti, kad struktūrų sintezė minėtais atvejais vyksta pagal bendrus mechanizmus. Metalo nanodalelių matmenys yra proporcingi metalo koncentracijai dangoje ir gali būti 1-10 nm [67]. Metalo ir puslaidininkio nanodaleles, kurių dydžiai yra 1-10nm, savo sudėtyje turinčios dangos susilaukia ypatingo susidomėjimo, nes tokių nanodalelių elektroninė struktūra stipriai priklauso nuo jų dydžio [68]. Atlikus detalesnius tyrinėjimus ir nagrinėjant ryšius tarp nusodintų dangų struktūrų bei nusodinimo parametrų (0-D ir 1-D nanostruktūrų sintezės atvejais), išskirtos trys plonų dangų struktūrinės zonos [2,68]:

- III zona atitinka žemą adatomų judrumų ir (arba) santykinai didelę koncentraciją tos medžiagos, kurios faze apgaubiamos nanodalelės. Šiuo atveju plona danga auga vykstant pakartotinai nukleacijai jos paviršiuje ir tokio augimo rezultatas yra sferos formą turinčios nanodalelės, išsidėsčiusios matricioje.
- II zona atitinka santykinai didelį adatomų judrumą ir vidutiniško dydžio koncentraciją tos medžiagos, kurios faze apgaubiamos nanodalelės. Šiuo atveju dangos augimo metu dėl sparčios paviršinės difuzijos gaunamos kolonos formos nanodalelės, kurių aukštį paprastai riboja tik nusodinamos dangos storio reikšmė.
- T zona atitinka tarpinį variantą tarp pirmų dviejų atvejų. Šiuo atveju dangos augimo metu suformuojamos kolonos, kurių aukštis yra aiškiai didesnis už diametrą bei dangos augimo metu vyksta pakartotinė nukleacija.

1.1 paveiksle yra pateiktos išvardintų zonų grafinės iliustracijos.



1.1 pav. Struktūrinių zonų II, T, III (atitinkamai iš kairės į dešinę) šoninių pjūvių grafines iliustracijos.

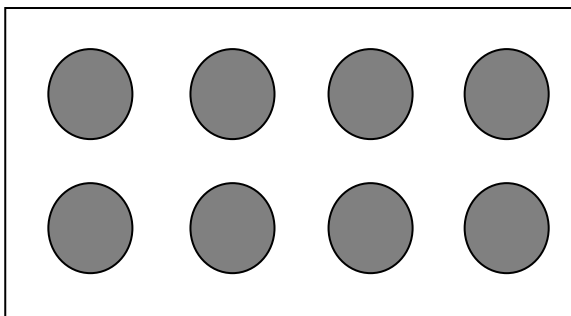
Taigi, pastebime, kad paviršinė difuzija yra svarbus faktorius, lemiantis ar koloninę, ar sferinę formą turės metalinės nanodalelės. Paviršinės difuzijos įtaka didinama keliant padėklo temperatūrą [3, 5, 7], naudojant pagalbinį apšaudymą jonais [69] ar keičiant dangos augimo greitį [70]. Pastebėsime, kad keičiant dangos augimo greitį, keičiasi laikas, kurį kiekvienas prilipęs atomas būna paviršiuje, taigi, esant santykinai mažam augimo greičiui, kiekvienas paviršiaus atomas išbus ilgesnį laiką paviršiniame sluoksnyje nepadengtas, o per ilgesnį laiką atomas difunduoja ilgesnį atstumą.

Pastebėsime, kad kai kuriais atvejais, pavyzdžiui [7], kur yra tyrinėjamas Ni:C plonų dangų nusodinimas, yra eksperimentiškai stebimos nikelio kolonos, kurių diametras didėja, kai artėjama prie dangos paviršiaus (vadinamųjų kolonų forma šiuo atveju primena kūgį). [7] autoriai tokią nikelio kolonų formą aiškina paviršinės segregacijos procesu. Paviršinės segregacijos procesas yra stebimas plonų dangų augimo metu, pavyzdžiui nusodinant Ag:C dangas [71]. Be to, paviršinės segregacijos procesas yra indukuojamas atkaitinant dangas Co:C, Cu:C [72], t.y. šiais matuojant tik nusodintų dangų gylio profilius (padėklo temperatūra nusodinant 200°C), [72] darbe gautos homogeninės dangos komponentų koncentracijos dangų gylyje, o po atkaitinimo iki 700 °C, Co:C, Cu:C dangų atvejais, stebimas metalų koncentracijos didėjimas paviršiniuose dangos sluoksniuose.

Daugiafazės nanokompozitų plonos dangos gali būti nusodinamos naudojant įvairius metodus: lankinį [7], dvigubo pluošto garinimą [9], cheminį garų nusodinimą plazmoje [10], lazerinės abliacijos [11], magnetroninį dulkinimą [37].

Norėdami detaliau aprašyti nanokompozitų dangų augimo mechanizmą, aptarsime [73] detaliai pateiktą Fe:C dangų augimo mechanizmo aprašymą, kai Fe ir C yra nusodinami vienu metu. Kartu plonoje dangoje egzistuojančių Fe ir C fazių augimas yra siejamas su tuo, kad Fe ir C tirpimai vienas kito fazėse yra maži bei šie elementai nesudaro cheminio junginio nagrinėtose sąlygose. Yra žinoma, kad pradinėse dangų augimo stadijose Fe fazė ant amorfinių padėklų auga salelėmis, o tuo tarpu anglis auga sluoksnis po sluoksnio mechanizmu. Taigi, galima spėti, kad pradinėse dangos augimo stadijose formuojasi Fe salelės, kurios yra apsuptos sluoksnis po sluoksnio besiformuojančia C faze, tokios fazinės kompozicijos formavimasis vyksta dėl prilipusių prie dangos paviršiaus dalelių paviršinės difuzijos. Pradinėse augimo stadijose susiformavusios dangos vaizdas iš viršaus, kuriame pilka spalva žymimos Fe salelės bei balta spalva žymima C faze, pateiktas

1.2 paveiksle. Galima manyti, ši paviršinė difuzija yra izotropinė ir dėl jos suformuojamos Fe salelės, kurios tolygiai pasiskirsčiusios sluoksnio plokštumoje ir apsuptos anglies faze. Taigi, galima suprasti, kodėl Fe salelių diametrai didėja, kai didinama padėklo temperatūra ar didinama Fe santykinė koncentracija dangoje: Fe atomų paviršinės difuzijos ilgis didėja, kai didėja padėklo temperatūra, esant didesnei Fe koncentracijai, bet kuriam naujai adsorbuotam Fe atomui reikalingas vis mažesnis difuzijos ilgis, kad būtų pasiektas Fe salelė. Abiem atvejais, didėja kiekvienos Fe salelės pagavimo spindulys naujai adsorbuotiems atomams, kas lemia didesnius Fe salelių diametrus.



1.2 pav. Augančios dangos vaizdas iš viršaus. Pilka spalva žymimos Fe salelės, balta spalva žymima C faze.

C ir Fe nanokompozitų dangų nusodinimo metu, C atomai gali adsorbuotis ant augančių Fe salelių. Kadangi anglies tirpumas geležyje yra žemas, dauguma anglies atomų yra pernešami metalo fazės salelių paviršiumi. Adsorbuoti ant Fe salelių ir jomis difundavę C atomai gali nusėsti Fe ir C tarpfazinėse ribose, taip suformuojama anglies fazė, kuria apgaubiamos geležies fazės salelės. Tokiu būdu bendras galimų adsorbuotis ant Fe salelės anglies atomų skaičius yra proporcingas Fe salelės diametro kvadratui, o Fe salelės perimetras yra tiesiogiai proporcingas salelės diametrai. Taigi, anglies atomų skaičius, kurie gali apsupti Fe salelę (ant jos iš pradžių adsorbavęsi ir po to jos paviršiumi difundavę), yra tiesiogiai proporcingas Fe salelės diametrai, kas leidžia suprasti, kol esant didesniai Fe kolonų diametrai, anglies fazės sluoksnių, kurie apgaubia Fe kolonas, skaičius didėja. Fe fazės kolonos, kurios statmenos padėklui, bei jas apgaubianti C fazės terpė yra suformuojamos vykstant naujai adsorbuotų Fe ir C atomų paviršinei difuzijai dangos augimo metu. Šiuo nagrinėjamu koloninių struktūrų formavimosi atveju, naujai prilipę Fe atomai, kurie adsorbavosi ant anglies fazės paviršiaus, difunduoja prie Fe salelių, o naujai prilipę C atomai, kurie adsorbavosi ant Fe fazės paviršiaus, difunduoja prie C fazės sričių dangos paviršiuje. Pastebime, kad kuo spartesnė naujai prilipusių atomų, kurie adsorbavosi ant kito elemento fazės paviršiaus, paviršinė difuzija, tuo abiejų rūšių atomų ant kito elemento fazės paviršiaus koncentracijos yra mažesnės dangos augimo metu. Abiejų rūšių atomų mažesnės koncentracijos ant kito elemento fazės paviršiaus reiškia ir mažesnę abiejų rūšių elementų pakartotinės nukleacijos ant kito elemento fazės paviršiaus tikimybę. Esant mažai pakartotinės nukleacijos tikimybei, stebimas koloninių struktūrų

formavimasis su kolonomis, nusitęsiančiomis per visą dangos storį. Pakartotinė nukleacija plonų dangų augimo metu gali būti indukuojama arba mažinant paviršinės difuzijos spartą (tai pasiekama mažinant padėklo temperatūrą), arba didinant per laiko vienetą į paviršių krentančių jonų skaičių. Abiem šiais būdais, naujai prilipusių atomų, kurie adsorbavosi ant kito elemento fazės paviršiaus, kiekis didėja. Tiek paviršinės difuzijos spartos mažinimo atveju ar per laiko vienetą į paviršių krentančių jonų skaičiaus didinimo atveju, naujai ant kito elemento fazės paviršiaus adsorbuoti atomai nespėja difunduoti prie savo elemento salelės prieš tai, kai ant tos salelės yra adsorbuojami kiti tos pačios rūšies atomai, kas sukelia pakartotinę tam tikro elemento fazės nukleaciją ant kito elemento fazės paviršiaus vėlesnėse dangos augimo stadijose.

Pateiktas plonų dangų augimo mechanizmas yra pritaikytinas ne vien C ir Fe nanokompozitų dangų sintezės mechanizmui aprašyti. Literatūroje galima rasti nemažai atvejų kai granuliuotos plonų dangų struktūros yra gaunamos esant santykinai žemai padėklo temperatūrai [6, 29,74-77] ar santykinai aukštam dangos komponentų jonų srautui į augančios dangos paviršių [78], arba esant ir santykinai aukštam vieno iš komponentų srautui į dangos paviršių, ir aukštesnei to komponento koncentracijai dangoje (dėl didesnio to komponento srauto dangos augimo metu) [79]. Esant santykinai žemai padėklo temperatūrai, pakartotinė nukleacija augant dangai yra indukuojama dėl to, kad ant kito elemento fazės salelės nusėdę atomai nespėja difunduoti prie savo elemento fazės salelės. Be to, žemoje temperatūroje yra santykinai maža desorbicijos sparta, kas irgi gali padidinti pakartotinės nukleacijos tikimybę. Esant santykinai aukštam dangos komponentų jonų srautui į augančios dangos paviršių pakartotinė nukleacija yra indukuojama dėl spartesnio tam tikros fazės salelių padengimo kitos rūšies atomais. Kaip jau minėta anksčiau, panašios koloninės ar granuliuotos struktūros stebimos esant įvairiems metalams ar įvairioms fazėms, kuriomis apgaubiamos metalo nanodalelės (C, BN ir t.t.). Taigi, aprašytas dangų augimo mechanizmas yra daugelio autorių pritaikomas kitų medžiagų atvejais dangų fazinės struktūros ir nusodinimo parametrų ryšiams aiškinti.

Atitinkamo dangos komponento fazės kolonų aukštį ir formą lemia pakartotinės nukleacijos įvykių dažnumas dangos augimo metu. Taigi, keičiant paviršinės difuzijos spartą ar krentančių jonų srautus galima kontroliuoti sintetinamų dangų fazinę struktūrą. Iš aptarto C ir Fe plonų dangų augimo mechanizmo aprašymo galime išskirti fizikinius procesus, lemiančius vienokią ar kitokią plonos dangos fazinę struktūrą:

a) Adsorbicija. Dvikomponentės nanokompozitų plonos dangos atveju apima nusodinamų atomų prilipimą ant padėklo medžiagos, pirmos ir antros rūšies atomų prilipimą prie savo elemento fazės paviršiaus, pirmos ir antros rūšies atomų prilipimą prie kito elemento fazės paviršiaus. Pirmos ar antros rūšies atomų prilipimą prie dangos paviršiaus srities, kurioje abu dangos komponentai yra susimaišę;

b) Nukleacijos procesas apima abiejų dangos komponentų pradinių užuomazgų susidarymą padėklo paviršiuje (pradiniais dangos augimo momentais), pirmo (ar antro) dangos komponento fazės užuomazgų susidarymą vėlesnėse dangos augimo stadijose;

c) Paviršinės difuzijos procesu įvertinama paviršinio sluoksnio atomų migracija, kuri apima pirmos (antros) rūšies atomų migraciją antros (pirmos) rūšies elemento fazės paviršiumi arba abiejų dangos komponentų mišinio paviršiuje. Tokios atomų migracijos priežastis turėtų būti susijusi su žemu abiejų nusodinamų dangos komponentų cheminiu giminingumu. Remiantis ankstesniais dangų augimo mechanizmo nagrinėjimas, galime teigti, kad nuo paviršinės difuzijos proceso spartos priklauso nukleacijos dažnumas vėlesniais dangos augimo laiko momentais (kai padėklas, ant kurio nusodinama danga, yra padengtas) bei vienoka ar kitokia plonos dangos fazinė struktūra;

d) Koalescencijos procesu apibūdinamas kelių individualių dalelių susijungimas, kurio rezultatas yra viena didesnių matmenų dalelė.

1.2. Nanostruktūrizuotų plonų dangų modeliavimo tyrimų apžvalga

Nepaisant gana gausių eksperimentinių tyrimų, daugiafazių nanostruktūrų augimas nėra iki galo perprastas [7]. Kaip ankstesniame skyrelyje minėta, yra išskirta keletas režimų, kai formuojasi koloninės struktūros (dominuojant paviršinei difuzijai) ar auga sferos formos nanodalelės apsuptos kito elemento ar junginio faze, bet modeliavimo darbų, kuriuose būtų išnagrinėti faktoriai, lemiantys trims anksčiau minėtoms struktūrinėms zonoms priskirtinų nanostruktūrų formavimąsi, nėra. Nanodalelės formuojasi iš garų fazės vykstant trims procesams: nukleacijai, koalescencijai ir augimui. Šie procesai ir paviršinė difuzija buvo aprašyti ir gautas rezultatų atitikimas eksperimento rezultatams vienafazių nusodinamų dangų atvejams, pavyzdžiui itin plonų dangų atvejui, kai ant amorfinės anglies padėklo nusodinami Au, Cu, Pt, Ni ir Fe [80].

Nanokompozitų, sudarytų iš dviejų fazių, sintezės modeliavimas buvo nagrinėtas darbuose [63,79,80,81,82,83,84]. Darbuose [65,81-83] fazių atsiskyrimas, vykstantis plonos dangos nusodinimo metu, yra aprašytas remiantis Fiko II dėsniumi. Taip pat darbuose [65,81-83] difuzija yra nagrinėjama tik paviršiniame sluoksnyje, t.y. nagrinėjamas atvejis, kai danga nusodinama santykinai žemoje (lyginant su komponentų lydymosi temperatūra) temperatūroje, turinę difuziją laikant nereikšminga.[81] yra vienas pirmųjų darbų, kur nagrinėjamas fazių atsiskyrimas plonų dangų augimo metu. Šiame darbe, kaip minėta, yra nenagrinėjama tūrinė difuzija, laikoma, kad paviršius išlieka lygus dangos augimo metu. [81] modelio rezultatai parodė, kad, esant santykinai žemai vieno iš komponentų santykinai koncentracijai dangoje, vyksta komponento, kurio koncentracija dangoje žymiai mažesnė, augimas kolonomis, kurios yra statmenos padėklui. Be to, kolonų spindulys yra išreikštas lygybe $r = (D_s \beta / v)^{0.5}$, čia D_s - interdifuzijos koeficiento reikšmė paviršiuje, v - dangos augimo greitis, β - fenomenologinis parametras, nustatytinas iš eksperimento duomenų. Iš kolonų spindulio išraiškos matome, kad šio spindulio dydis priklauso difuzijos koeficiento paviršiuje ir augimo greičio santykio.

Darbuose [65,82] yra sumodeliuotas koloninių struktūrų augimas taikant modifikuotą Cahn - Hilliard lygtį. Kaip ir [81], tuose darbuose difuzija yra modeliuojama paviršiniame augančios dangos sluoksnyje. [80] darbe nagrinėjama

Al-Si sistema, o [82] darbe modeliuojama Pd₂Si-Si sistema. Darbe [65] buvo pademonstruota, kad Al kolonų diametras gali būti kontroliuojamas keičiant difuzijos ilgį paviršiniame dangos sluoksnyje arba aliuminio bendrą koncentraciją dangoje, t.y. didėjant difuzijos ilgiui, Al kolonų diametras didėja. Tai, kad keičiant difuzijos ilgį paviršiniame sluoksnyje gaunamos vis didesnio diametro Al kolonos pasiskirsčiusios Si matricoje, atitinka ankstesnius rezultatus, paskelbtus [81], kur gauta, kad kolonų diametras proporcingas difuzijos koeficiento ir augimo greičio santykiui. Be to, [65] darbe eksperimentiškai pademonstruota, kad aliuminio kolonų diametras gali būti kontroliuojamas didinant dangų augimo greitį. Didėjant augimo greičiui, vidutiniai Al kolonų diametrai mažėja. Ši tendencija taip pat atitinka rezultatus, paskelbtus [81], kad kolonų diametrai mažėtų, kai didinamas augimo greitis. Bet darbe [65] modeliavimo rezultatai su įvairiais augimo greičiais nėra nagrinėjami. Didėjant aliuminio koncentracijai dangoje, kolonų diametras taip pat didėja. Šie teiginiai atitiko [65] darbe pateiktus kai kuriuos eksperimentinius Al-Si dangos nusodinimo tyrimus. Svarbu paminėti, kad norint gauti eksperimentinių ir modelių rezultatų atitikimą nagrinėjamos Al koncentracijoms, buvo priimta prielaida apie skirtingus Al ir Si fazių polinkius nukleacijai (skirtingas abiejų komponentų fazių nukleacijos spartas), kas nebuvo nagrinėta darbuose [81, 82]. Darbe [82] tyrinėjama komponentų koncentracijos įtaka dangos struktūrai: santykinai žemai Pd koncentracijai sumodeliuojamos Pd₂Si kolonos Si matricoje, o santykinai aukštai Pd koncentracijai sumodeliuojamos Si kolonos apsuptos Pd₂Si. Šie rezultatai atitinka [82] pateiktas dangų paviršiaus nuotraukas, kurios gautos tyrinėjant nusodintas dangas su atitinkamai skirtingomis komponentų koncentracijomis. Šie rezultatai parodo, kad šiuo atveju keičiant Pd koncentraciją, simetriškai pasikeičia komponentas, kurio fazė auga kolonomis plonoje dangoje: esant žemai Pd koncentracijai, kolonomis auga Pd₂Si fazė, o esant aukštai Pd koncentracijai, kolonomis auga Si fazė.

Modeliuose, kurie pateikti darbuose [65,81,82], yra įvertinti 2 procesai: adsorbcija ir fazių atsiskyrimas. Adsorbcijos procesas yra aprašytas taip, kad kiekvienam paviršiniam augančios dangos atomui tenka vienodas prilipusių dalelių skaičius. Be to, ant bet kurio paviršinio augančios dangos atomo per laiko vienetą nukrenta ir prilimpa abiejų rūšių jonai tokiu santykiu, koks jis yra visai plonai dangai, t.y. prilipimo koeficientai abiejų rūšių krentantiems į dangos paviršių jonams yra visada laikomi pastovūs ir nepriklauso nuo paviršinio monosluoksnio elementinės sudėties. Kadangi darbuose [65,81,82] naudojama pradinė sąlyga, reiškianti, kad dangos augimo modeliavimas pradėdamas jau turint vieną nusodintą sluoksnį, kuris sudarytas iš dviejų dangos komponentų mišinio su mažais koncentracijų svyravimais. Taigi, modeliuojant dangos augimo metu jos paviršius gali būti sudarytas iš regionų, kuriuose yra dangos komponentų mišinys įvairiomis santykinėmis koncentracijomis: nuo lygių 0,5 ir 0,5 iki nykstantai mažų vieno ar kito komponentų koncentracijų. Dėl paprastumo modeliavime laikoma, kad prilipimo koeficientai abiejų rūšių atomams nepriklauso nuo lokaliaus paviršiaus elementinės sudėties. Fazių atsiskyrimas aprašomas modifikuota Cahn ir Hilliard lygtimi. Dėl šio įvesto proceso pradinėse dangos augimo stadijose modeliuojamame paviršiuje yra stebimas dviejų komponentų mišinio (pradinė sąlyga reiškia, kad dangos augimo

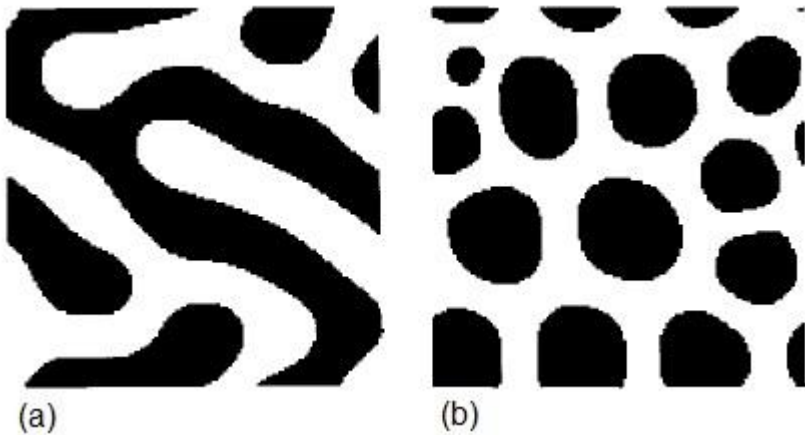
modeliavimas pradedamas jau turint vieną nusodintą sluoksnį, kuris sudarytas iš dviejų dangos komponentų mišinio) fazių atsiskyrimas, kurio metu regionai, išsiskiriantys santykinai aukšta vieno arba antro komponento santykinė koncentracija yra suformuojami. Nagrinėjamuose darbuose atomų difuzija yra modeliuojama paviršiniame augančios dangos sluoksnyje. Visais modeliavimo atvejais, pristatytais darbuose [65,81,82], yra nagrinėjamas koloninis dangų augimas. Dangos sudarytos iš dviejų fazių, kurios pasižymi santykinai aukšta vieno ar kito komponento santykinė koncentracija.

Po fazių atsiskyrimo pradinėse dangos augimo stadijose, modeliavimo rezultatuose, pateiktuose [65,81,82], stebimas koloninis augimas, kurį lemia tik paviršinė difuzija, aptarta ankstesniame skyrelyje nagrinėjant dangos augimo mechanizmą. Nesunku pastebėti, kad dangų augimo modeliavime paviršinė difuzija yra įvertinama įvedus fazių atsiskyrimo procesą. Koloninio augimo atveju, dangos komponentų atomų susigrupavimas į atskirų fazių regionus vyksta dangos augimo metu, net ir augančios dangos paviršiaus plokštumoje pastebimi atskiri vienos ar kitos fazės regionai, kurie pasižymi aukšta arba vieno arba kito komponento koncentracija. Pats dangos aukštis didėja prilimpant abiejų rūšių jonams. Kaip minėta anksčiau, abiejų rūšių jonų prilipimo koeficientai yra visada pastovūs ir nepriklauso nuo lokalios paviršiaus elementinės sudėties. Dėl abiejų dangos komponentų jonų srautų į dangos paviršių bei dėl vienodų prilipimo koeficientų abiejų rūšių jonams ant bet kurio komponento fazės paviršiaus, tiek pirmo, tiek antro dangos komponento fazės ruožas dangos paviršiuje yra vis padengiamas kito komponento naujai adsorbavusiais atomais. Šių naujai adsorbavusių pirmos (antros) rūšies atomų ant antro (pirmo) elemento fazės paviršiaus regiono atomų migracija prie savo elemento fazės salelės yra įvertinama fazių atsiskyrimo procesą aprašančia lygtimi (darbuose [65,81,82] naudojamos Cahn ir Hilliard lygtis ar jos modifikacijos). Šiuo atveju nuo fazių atsiskyrimo proceso spartos priklauso, ar vyks dangos tam tikro komponento kolonų formos nanodalelių, kurios statmenos padėklui ir apgaubtos kito dangos komponento faze, augimas. Laikant adsorbcijos greitį fiksuotu ir mažinant paviršinės difuzijos spartą (mažinant paviršinės difuzijos koeficientų vertes), pirmo (antro) komponento fazės regionai dangos paviršiuje jos augimo metu yra sparčiau dengiami kito komponento naujai adsorbavusiais atomais. Dėl to gaunamos arba koloninės dangos struktūros su kolonomis kuriose komponentai gali būti susimaišę tam tikromis santykinėmis koncentracijomis (esant aukštesnėms paviršinės difuzijos koeficientų vertėms), arba homogeniškas dviejų komponentų mišinys (esant žemesnėms paviršinės difuzijos koeficientų vertėms).

Darbuose [65,81,82] pateiktuose rezultatuose, kuriuose nagrinėjami procesai yra aprašomi diferencialinėmis lygtimis, nėra gaunamos granuluotą fazinę struktūrą turinčios dangos, ir tokios rūšies nanostruktūrų augimas išlieka nepaaiškintas, remiantis šiais darbais.

Darbe [83] nanostruktūrizuotų plonų dangų sintezė modeliuojama įvertinant įtempius ir visuose skaičiavimuose, modeliuojant dviejų komponentų dangos augimą, abiejų komponentų turinės koncentracijos dangoje laikomos lygiomis (po 50%). Taigi, šaltinyje [83] pademonstruota, kad esant lygioms komponentų koncentracijoms, vieno iš komponentų augimas kolonomis, statmenomis padėklui,

įmanomas tik esant pakankamai dideliam dangą sudarančių komponentų šlyties modulių skirtumui. Taigi, šiame darbe parodyta, kad šlyties modulių skirtumas apibrėžia ar vyks, ar nevyks vieno komponentų koloninis augimas (ir kolonų apsupimas kita faze), kai komponentų koncentracijos dangoje apylygės. Ankstesniais aprašytais modeliais, kur nenagrinėjama įtempių įtaka, koloninės struktūros negali būti gaunamos, kai abiejų komponentų koncentracijos dangoje yra lygios. 1.3 pav. paveiksle pateikti sumodeliuoti [83] plonų dangų vaizdai iš viršaus, kurie gauti neįskaičius įtempių įtakos (pav. 1.3a) ir įskaičius įtempių įtaką (pav. 1.3b). Paveiksle 1.3b stebimas kietesnės fazės komponento apsupimas minkštos fazės matricioje. Komponentų fazių šlyties modulių skirtumas lemia, kad didesnio šlyties modulį turinti komponentas auga kolonomis, kurios apgaubiamos minkštesnio komponento faze. Vaizdai, panašūs į pateiktą 1.3a paveiksle, yra gauti darbe [80] modeliuojant atvejus, kai dangos komponentų koncentracijos apylygės.

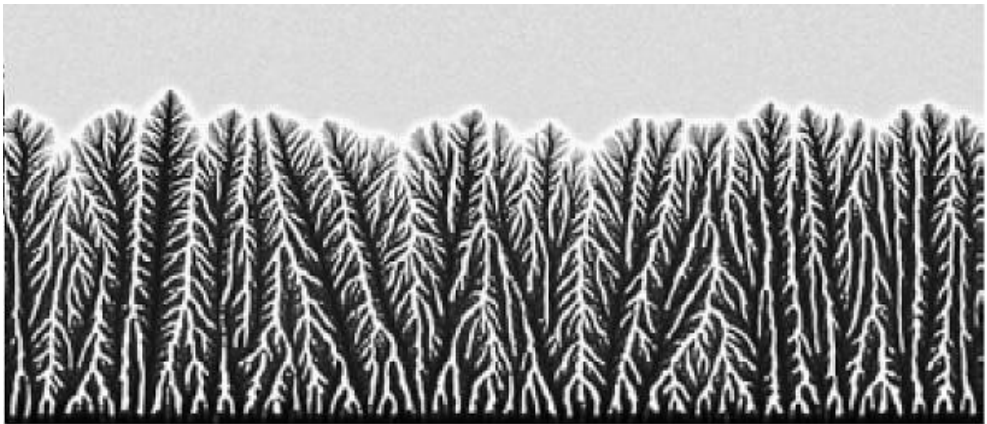


1.3 pav. Sumodeliuoti plonų dangų vaizdai iš viršaus [83]. Komponentų, kurių fazės nuspalvintos juodai ir baltai, santykinės koncentracijos dangoje yra vienodos (50% ir 50%). (a) paveikslas gautas nemodeliuojant įtempių įtakos. (b) paveikslas sumodeliuotas atsižvelgiant į įtempių įtaką. Paveikslų matmenys yra 128×128 sluoksniai, nagrinėjamas sluoksnio storis yra nanometrų eilės.

Šaltinyje [84] modeliuojamas dviejų komponentų dangos nusodinimas, bei nagrinėjamas atvejis, kai tie komponentai nėra chemiškai giminiai. Darbe [84] pademonstruota, kad temperatūra ir augimo greitis yra vieni veiksnių, kontroliuojančių angančios dangos struktūrą. Monte Carlo modeliavimas parodė, kad padidinus padėklo temperatūrą, dangos struktūra tampa kolonine. Be to, toliau didinant temperatūrą, kolonų diametras monotoniškai didėja. Žemiausioje nagrinėtoje temperatūroje sunku išvelgti dėsninę struktūrą. [84] darbe koloninės struktūros buvo sumodeliuotos atmetus tūrinę difuziją, kas rodo, kad vien tik paviršinė difuzija lemia kolonines plonų dangų struktūras.

[85] yra pateikiami volframo ir anglies plonų dangų, nusodintų magnetroniniu dulkinimu, ir struktūros tyrimai, ir nagrinėjamas duotų dangų augimo modeliavimas. Šiame darbe eksperimentiškai stebimi išsišakoję (angl. nanodendrites) komponento W klasteriai, apsupti WC_{1-x} faze. [85] darbe stebimų

išsišakojusių struktūrų sintezė yra modeliuojama naudojantis fazinio lauko teorija, kurioje tokių išsišakojusių struktūrų modeliavimas yra gan gerai išnagrinėtas. Remiantis [81], autoriai mano, kad išsišakojusių W kolonų iš aplink jas besiformuojančios W-C fazės augimo mechanizmas yra panašus į kietėjimo proceso mechanizmą. Taigi, [85] darbe pateiktas modelis buvo sudarytas panaudojus fazinio lauko teorijos modelius [86-88], nagrinėjančius medžiagų kietėjimą. Išsišakojančių struktūrų augimą nagrinėjančiame modelyje, pateiktame [85], yra skaičiuojama trijų lokalių dangos bedimensinių parametų kitimas laike: fazė (įgyjamos reikšmės nuo -1 iki 1, 1 žymi kristalinę W fazę, -1 žymi amorfinę W-C), kintamasis susijęs su lokalia anglies koncentracija, trečias kintamasis žymi kristalitų orientaciją.[85] pateiktu modeliu gauti rezultatai parodė, kad, esant 86% volframo koncentracija dangoje (ir atitinkamai 14% anglies koncentracijai), sumodeliuojamos volframo fazės kolonos. Mažinant volframo koncentraciją dangoje iki 68% ar 59%, sumodeliuojamos išsišakojusios W kolonos. Šie modeliavimo rezultatai rodo tokias pačias tendencijas, kokios, pagal [85], buvo stebėtos eksperimentiškai. 1.4 paveiksle pateiktas volframo ir anglies plonos dangos šoninis pjūvis [85], kuriame stebimos minėtos išsišakojusios nanostruktūros.



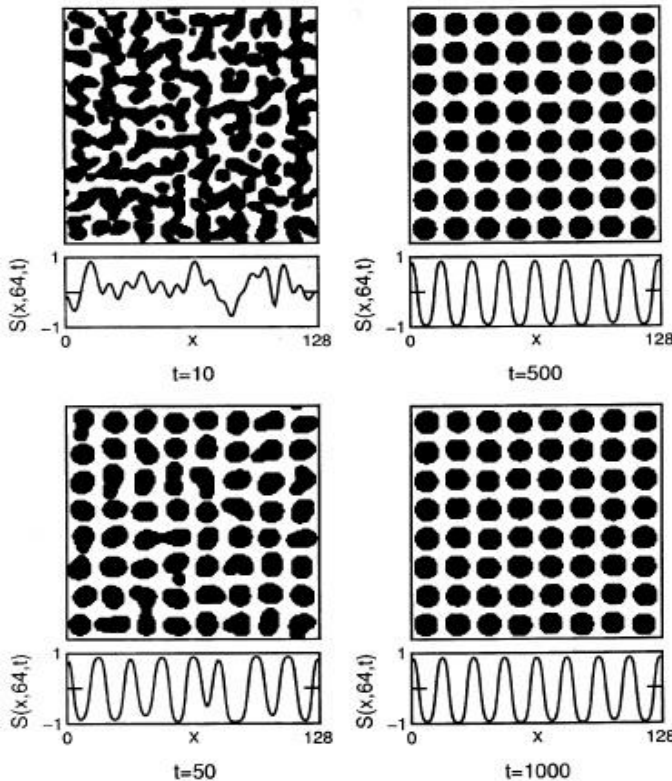
1.4 pav. Volframo ir anglies plonos dangos sumodeliuotas šoninis pjūvis [85]. Volframo koncentracija dangoje 59%.

Balta spalva nuspalvintos sritys nurodo W-C fazę pjūvyje. Pilka spalva nuspalvintos sritys nurodo W fazę.

[89] yra pateikiami titano ir anglies plonų dangų, nusodintų magnetroniniu dulkinimu, struktūros tyrimai ir pristatomas modelis dangų augimui modeliuoti. [89] darbe eksperimentiškai stebimas titano ir anglies fazių sluoksnių, lygiagrečių padėklui, augimas. Be to, eksperimentiškai stebėta, kad sluoksnis, esantis iš karto virš padėklo (padėklo medžiaga yra Si) yra storesnis už aukščiau esančius sluoksnius ir paviršiniuose dangos gyliuose sluoksniuota struktūra nėra stebima. Modelyje, kuris pateiktas [89], yra nagrinėjamas dangą sudarančių komponentų fazių atsiskyrimas. Fazių atsiskyrimo procesas aprašytas Cahn ir Hilliard lygtimi. Dalelių difuzija šiame darbe yra leidžiama pasirenkamo storio paviršiniame

augančios dangos sluoksnyje. Papildžius Cahn ir Hilliard fazių atsiskyrimo modelį nariu, kuris įvertina skirtingą dangos komponentų giminingumą padėklo medžiagai, buvo surastos modelio parametrų reikšmės, kurioms esant, naudojant [89] pateiktą modelį gaunamas storesnis pirmas, aukščiau padėklo esantis, anglies fazės sluoksnis, o kiti anglies sluoksniai yra vis plonesni ir tam tikrame dangos gylyje sluoksniuota struktūra nėra stebima. Tokiu būdu gautas eksperimentinių ir modeliuotų duomenų atitikimas.

[90] šaltinyje yra pristatytas modelis, nagrinėjantis dviejų komponentų dangos nusodinimą, jo metu vykstantį fazių atsiskyrimą bei pateiktas modelis įvertina padėkle esančių dislokacijų įtaką augančios dangos evoliucijai. Fazių atsiskyrimas pateiktame modelyje yra aprašomas Cahn ir Hilliard lygtimi. Kuriant modelį, buvo priimtos prielaidos, kad plonos dangos paviršius išlieka lygus jos augimo metu, danga auga pastoviu greičiu, fazių atsiskyrimas vyksta tik paviršiniame augančios dangos sluoksnyje (tūrinė difuzija nėra modeliuojama). [90] šaltinio modeliavimo

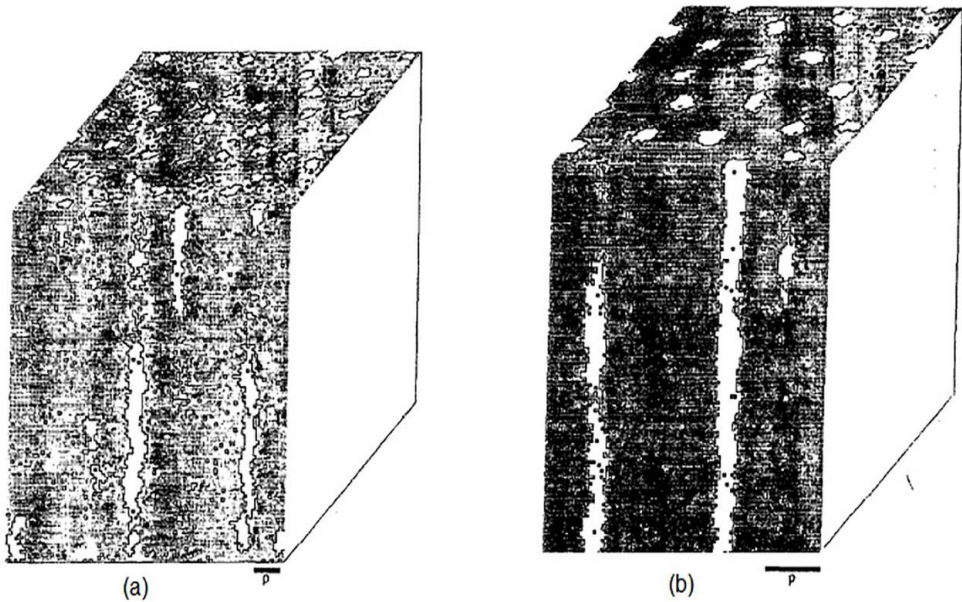


1.5 pav. Plonų dangų vaizdai iš viršaus, gauti augimo laiko momentais 10, 50, 500, 1000. Juoda spalva pažymėtos komponento fazės koncentracija dangoje yra 35%, balta spalva pažymėtos komponento fazės koncentracija - 65% [90].

rezultatai parodė, kad padėkle esančios dislokacijos turi įtaką pradinėms dangos augimo stadijoms. 1.5 paveiksle pateikti sumodeliuotų dangų vaizdai iš viršaus [90] skirtingais dangos augimo laiko momentais. Juoda spalva pažymėtos komponento

fazės koncentracija dangoje yra 35%, balta spalva pažymėtos komponento fazės koncentracija lygi 65%. 35% ir 65% komponentų koncentracijų atveju, pradiniais augimo laiko momentais ($t < 10$, visas augimo laikas 1000 vienetų) buvo stebimos ne apskritimo formos salelės (žiūrint į dangos paviršių iš viršaus), o vaizdas be aiškių paviršiaus dėšningumų. Vėlesniais augimo laiko momentais $t > 50$, buvo stebimas koloninis dangos augimas. Žiūrint iš viršaus, paviršiuje esantis kolonų galas daugumai atveju buvo taisyklingos apskritimo formos.

[91] darbe pristatomas Monte Carlo metodu paremtas modelis, kuriuo nagrinėjamas dviejų komponentų dangos nusodinimas ir jo metu vykstantis fazių atsiskyrimas. Pateiktame modelyje tūrinė difuzija nėra modeliuojama. [91] šaltinyje pateiktuose modeliavimo rezultatuose nagrinėjama nusodinimo greičio įtaką komponentų koncentracijų įtaka dangų fazinei kompozicijai. 10% komponento tūrinės koncentracijos atveju (atitinkamai kito komponento 90%) ir atliekant skaičiavimus su skirtingomis augimo greičio reikšmėmis, buvo modeliuojamos koloninės dangų struktūros. 1.6 paveiksle pateikti sumodeliuoti [91] dangų vaizdai, kai komponentų koncentracijos dangoje yra 10% ir 90%. Komponento, kurio koncentracija yra 10%, kolonos nuspalvintos balta spalva pateiktuose vaizduose.

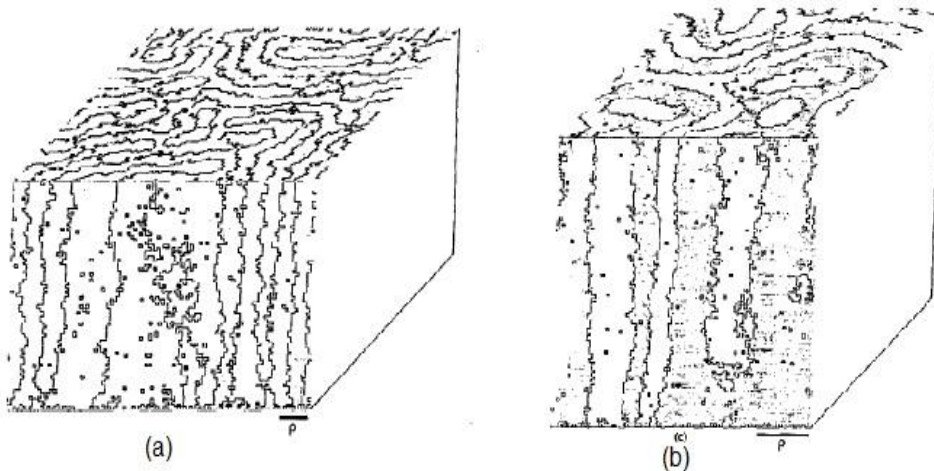


1.6 pav. Monte Carlo metodu [91] sumodeliuoti dangų vaizdai, kai komponentų koncentracijos dangoje yra 10% ir 90%. Komponento, kurio koncentracija 10%, kolonos nuspalvintos balta spalva pateiktuose vaizduose. Skaičiavimuose naudotas dangos augimo greitis paveiksle a yra 5 kartus didesnis už paveiksle b naudotą.

Skaičiavimuose naudotas dangos augimo greitis paveiksle 1.6a yra 5 kartus didesnis už naudotą skaičiuojant paveiksle 1.6b pateiktą vaizdą. Iš modeliavimo duomenų nustatyta, kad kolonų spindulys (stacionariam augimo režimui) apytiksliai kinta pagal dėsnį $r = (D_s \beta / v)^{0.37}$. Priminsime, kad [91] šaltinyje, kur fazių atsiskyrimo

procesas yra aprašytas difuzijos lygtimi, buvo gauta šiek tiek kitokia kolonų spindulio priklausomybė nuo difuzijos koeficiento ir augimo greičio santykio $r = (D_s \beta / v)^{0.5}$. Ši nesutapimą [91] autoriai aiškina skirtingai modeliuotomis dangos nusodinimo sąlygomis.

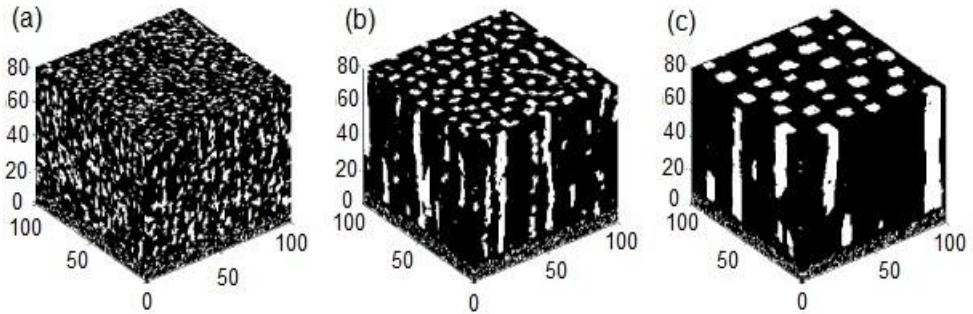
Atlikus [91] šaltinyje pateiktu modeliu skaičiavimus su lygiomis komponentų koncentracijomis, buvo gautos struktūros, tarsi sudarytos iš komponentų plokštelių (juostų), kurios, galima manyti, susiformuoja susijungus to paties komponento netoli viena kitos esančių kolonų grandinėlei. 1.7 paveiksle pateikti [91] darbe sumodeliuoti dangų vaizdai, kai komponentų koncentracijos dangoje yra po 50%. 1.7a ir 1.7b vaizdai buvo skaičiuojami nustačius skirtingą augimo greitį, kitų parametrų reikšmės nebuvo keičiamos. Tamsios linijos tiek šoniniame, tiek vaizde iš viršaus žymi ribas tarp kartu egzistuojančių dangos komponentų fazių. Iš modeliavimų duomenų su skirtingais dangos augimo greičiais nustatyta, kad lygių komponentų koncentracijų dangoje atveju, plonos dangos fazių juostų plotis stacionariam augimo režimui yra išreiškiamas $r_2 = (D_s \beta / v)^{0.33}$.



1.7 pav. Monte Carlo metodu [91] sumodeliuoti dangų vaizdai, kai komponentų koncentracijos dangoje yra po 50%. Tamsios linijos tiek šoniniame, tiek vaizde iš viršaus žymi ribas tarp kartu egzistuojančių dangos komponentų fazių. Skaičiavimuose naudotas dangos augimo greitis a paveiksle yra 5 kartus didesnis už b paveiksle naudotą.

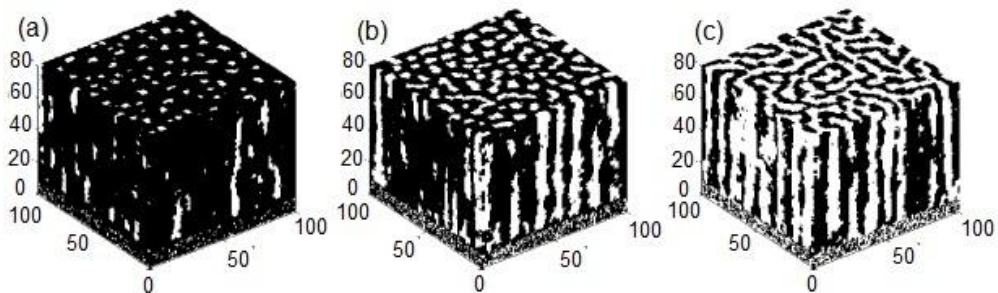
[92] šaltinyje yra pateikti Co ir SiO₂ plonų dangų, nusodintų dulkėjimo metodu, tyrimų rezultatai ir kinetinis Monte Carlo (angl. kinetic Monte Carlo) modelis, nagrinėjantis dviejų komponentų fazių atsiskyrimą plonos dangos augimo metu. Eksperimentiniuose [92] rezultatuose stebėtos skirtingos Co ir SiO₂ plonų dangų fazinės kompozicijos: mažesniai darbiniai dujų (Ar) slėgiai šoniniuose nusodintų dangų pjūviuose stebėtos 5nm × 10nm (10nm aukščio, 5nm pločio) Co nanodalelės, kai esant didesniai darbiniai dujų slėgiai, eksperimentiškai stebėtos Co kolonos. [92] darbe aprašytame modelyje difuzija yra nagrinėjama tik paviršiniame augančios dangos sluoksnyje. 1.8 paveiksle yra pateikti sumodeliuoti [92] plonų dangų vaizdai gauti su skirtingomis paviršinės difuzijos ilgio reikšmėmis, kurios

skaičiuojant pateiktus vaizdus buvo tokios: $1,43a_0$ (a), $3,6a_0$ (b), $10a_0$ (c), čia a_0 - gardelės konstanta. Komponento, kurio fazė žymima balta spalva, koncentracija dangoje yra 10%. Pateiktu modeliu gauti rezultatai su skirtingomis paviršinės difuzijos ilgio per laiko vienetą reikšmėmis parodė, kad didinant paviršinės difuzijos ilgį per laiko vienetą, gaunama koloninė dangos struktūra su kolonomis, daugumoje atvejų nusitęsiančiomis per modeliuojamą dangos aukštį.



1.8 pav. Plonų dangų vaizdai, modeliuoti kinetiniu Monte Carlo metodu [92]. Vaizdai gauti su skirtingomis paviršinės difuzijos ilgio reikšmėmis, kurios skaičiuojant pateiktus vaizdus buvo tokios: $1,43a_0$ (a), $3,6a_0$ (b), $10a_0$ (c), čia a_0 - gardelės konstanta. Komponento, kurio fazė žymima balta spalva, koncentracija dangoje yra 10%.

1.9 paveiksle yra pateikti sumodeliuoti [92] vaizdai, gauti su skirtingomis komponentų koncentracijomis, balta spalva žymimo komponento koncentracijos dangose yra tokios: 10% (a), 30% (b), 50% (c). Paviršinės difuzijos ilgio reikšmė, naudota visais trimis atvejais, yra $3,6a_0$, čia a_0 - gardelės konstanta. Be to, koloninių struktūrų modeliavimas su skirtingomis santykinėmis koncentracijomis dangoje (0,1 ir 0,3 reikšmės naudotos) parodė, kad, didinant komponento santykinę koncentraciją dangoje nuo 0,1 iki 0,3, stebimas to komponento kolonų diametro didėjimas, o su santykinę koncentracija 0,5, panašiai kaip [88] pateiktų rezultatų atveju, plona danga sudaryta iš komponentų plokštelių. Panašūs į Panašūs į 1.9c vaizdai buvo gaunami fazių atsiskyrimo modeliavimo rezultatuose, kurių skaičiavimuose taip pat buvo laikomos vienodos abiejų dvikomponentės plonos dangos elementų koncentracijos (žr. paveikslus 1.3a ir 1.7).



1.9 pav. Plonų dangų vaizdai, modeliuoti kinetiniu Monte Carlo metodu [92]. Vaizdai, gauti su skirtingomis komponentų koncentracijomis, balta spalva žymimo komponento koncentracijos dangose yra tokios: 10% (a), 30% (b), 50% (c). Paviršinės difuzijos ilgio reikšmė, naudota visais atvejais, yra $3,6a_0$, čia a_0 - gardelės konstanta.

Kinetinio Monte Carlo metodo taikymuose dangų augimui modeliuoti ar kitose atitinkamose srityse yra atkuriamas individualių atomų judėjimas. Darbe [92] nagrinėjama $N \times N$ ($N=100$ visuose pateiktuose skaičiavimuose) narvelių tinklelis augančios dangos paviršiuje. Kiekviename narvelyje telpa po vieną atomą. Kadangi atomų šokinėjimas modeliuojamas tik paviršiniame augančios dangos sluoksnyje, šoniniai dangų pjūviai gaunami iš paviršinio sluoksnio ankstesnių laiko momentų duomenų (baigus dangos augimo skaičiavimus kiekvieno ankstesnio laiko momento paviršinis sluoksnis būna tam tikras tūrinis dangos sluoksnis). Visų pirma, yra nusodinami pirmi 10 dangos sluoksnių mišinio su norimomis santykinėmis abiejų dangos koncentracijomis. Adsorbcijos ir difuzijos (šokinėjimo) įvykiai yra modeliuojami abiejų rūšių atomams pagal tų įvykių dažnius.

Kiekviename adsorbcijos žingsnyje, vienas paviršiaus narvelis yra atsitiktinai pasirenkamas, ir jame vienos ar kitos rūšies atomas yra pridodamas (pagal santykinę koncentraciją). Norint išvengti vakancijų ir porų formavimosi, yra įvedama atomų leidimosi žemyn schema. Kaip minėta anksčiau, vienas paviršiaus narvelis yra parenkamas kiekviename adsorbcijos žingsnyje tam tikrai dalelei. Tada galutinis to atomo nusėdimo narvelis yra parenkamas tas, kuris yra apsuptas didžiausiu kiekiu kaimynų trijų gardelės konstantų atstumu. Tokia atomų šuolių žemyn schema yra stebima molekulinės dinamikos modeliavime [93,94].

Kiekviename difuzinio šokinėjimo žingsnyje, paviršiaus dalelių šuoliai dangos paviršiuje yra modeliuojami, priklausomai nuo dalelių šuolių dažnio, kuris priklauso nuo dalelės aplinkos. Šuoliai yra leidžiami 4 kryptimis dangos paviršiuje ar aukštyn ir žemyn ant salelės ir nuo salelės, jei jos aukštis yra vieno narvelio dydžio. Difuzinių šuolių kiekis per laiko vienetą priklauso nuo šuolio tikimybės ir dažnio bei lygūs šių dviejų dydžių sandaugai. Šuolio tikimybė per laiko vienetą įvertinama Arrhenius lygtimi $P = \exp(-E/(k_b T))$, čia E yra energijos barjeras tam tikram atomo šuoliui įvykti, k_b Bolcmano konstanta, T - absoliutinė temperatūra.

Bet kuriam paviršiniam atomui jo šuoliams paviršiuje reikalingas energijos dydis E priklauso nuo to atomo aplinkos (supančių dalelių). $E = n_s e_s + n_d e_d$ čia: n_s

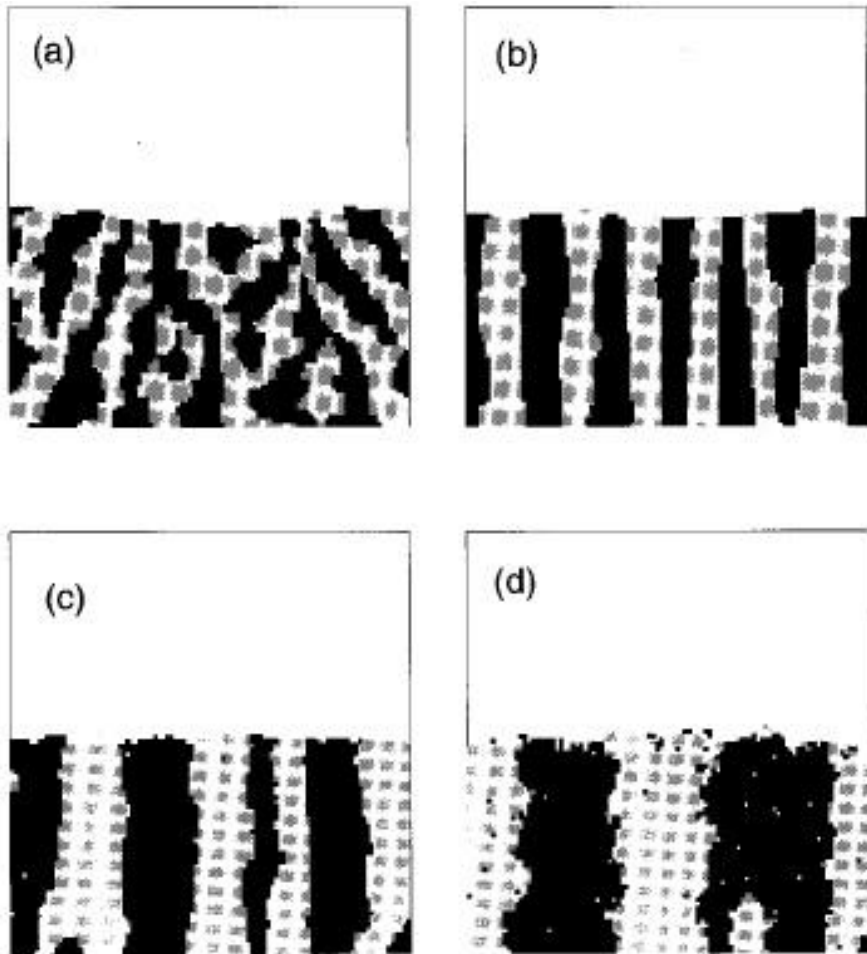
yra tos pačios atominės rūšies artimiausių kaimynų skaičius, e_s ryšio energija tarp tos pačios rūšies atomų, n_D yra kitos atominės rūšies kaimynų skaičius, e_D yra ryšio energija tarp skirtingų rūšių atomų. Skaičiavimuose buvo laikoma, kad ryšio energija tos pačios rūšies atomams yra 0,05 eV (abiejų atomų atveju). Ryšio tarp skirtingų rūšių atomų energija buvo prilyginta 0. Iš šių turimų ryšio energijos reikšmių ir iš energijos dydžio reikalingo atomo šuoliui E išraiškos nesunku pastebėti, kad intensyviausiai vienos ar kitos rūšies atomų šuoliai vyksta tam tikram atomui prilipus ant kito elemento fazės salelės, šiuo atveju atomo šuoliui reikalingas energijos dydis E yra lygus 0 ir atitinkamai tikimybė šuolio tikimybė per laiko vienetą yra lygi vienam. Skaičiavimai parodė, kad keičiantis paviršinės difuzijos ilgiui, gaunamos įvairių fazinę struktūrą turinčios dangos, o tokių struktūrų formavimasi lemia paviršinės difuzijos procesas. Modeliavime [92] abiejų rūšių atomai prilimpa prie dangos paviršiaus nepriklausomai nuo tos paviršiaus dalies lokalsios elementinės sudėties (prilipimo koeficientai pastovūs). Taip pat modeliuojant atomų prilipimą nevertinama krentančių į dangos paviršių jonų energijos įtaka adsorbcijos procesui.

Paviršinės difuzijos ilgis L , kaip buvo parodyta modeliavimu, darantis įtaką dangų fazinei struktūrai yra apibrėžiamas, kaip difuzijos ilgis vienos ar kitos rūšies atomui, kol jis nėra padengtas kitu augančios dangos monosluoksniu.

Darbe [92] pritaikytas literatūroje pasiūlytas Monte Carlo algoritmas [95]. Nusodinimo ar atomų šokinėjimo ant paviršiaus įvykiai modeliuojami statistiškai, apibrėžiant kiekvieno įvykio tikimybes ir generuojant atitinkamą atsitiktinį skaičių. Tam tikras įvykis, kurio tikimybė p , modeliavimo metu įvyksta tuomet, kai skaičiavimų metu sugeneruotas atitinkamas atsitiktinis skaičius patenka į tam tikrą reikšmių intervalą, kurio ilgis skaitine verte yra lygus to įvykio atsitikimo tikimybei.

Monte Carlo metodai yra vienas iš skaičiavimų apimtimi efektyviausių modeliavimo metodų. Dangų augimui modeliuoti molekulinės dinamikos metodas pritaikymo galimybės yra ribotos, nes viename kvadratiname mikrometro ir 0,1 mikrometro aukščio dangoje telpa 10^{10} atomų, kurių kiekvieno trajektorijos būtų modeliuojamos. Laiko žingsnis molekulinės dinamikos metodo atveju būtų 10^{-14} s. Vienos valandos trukmės dangos augimo modeliavimas reikalautų 10^{17} laiko žingsnių, skaičiuojant trajektorijas 10^{10} atomams, kas reikalautų didelių skaičiavimų išteklių. Bendri skaitinio modeliavimo privalumai yra: galimybė dirbti su dydžiais, kurie nėra eksperimentiškai išmatuojami, skaitmeniniai modeliavimo eksperimentai dažnai yra pigesni už realius bandymus.

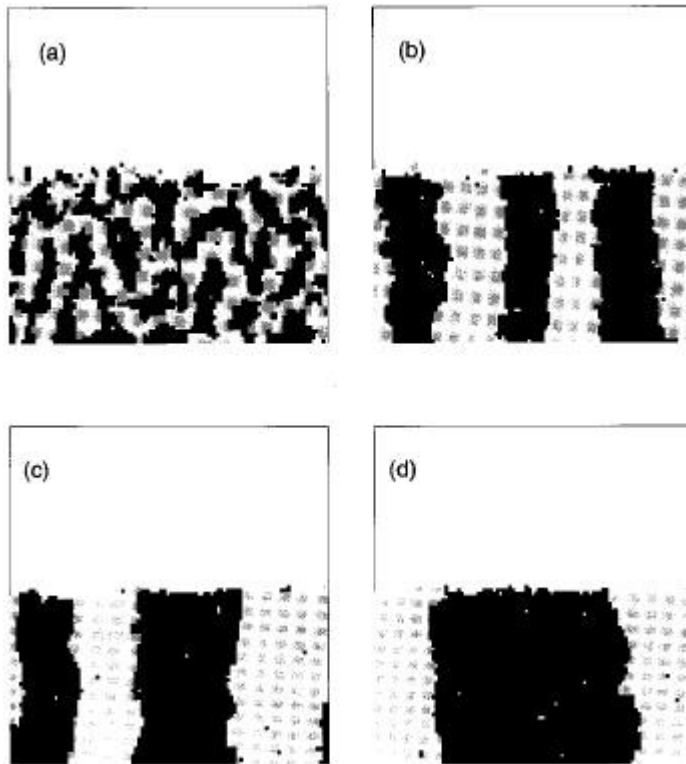
[96] yra nagrinėjamas fazių atsiskyrimo augant dvikomponentei dangai Monte Carlo metodu. Šiame darbe visas autorių dėmesys sutelktas lygių komponentų koncentracijų dangoje atvejui. Darbe [96] nagrinėjama tiek padėklo temperatūros, tiek dangos augimo greičio įtaka plonų dangų fazinei kompozicijai. 1.10 paveiksle pateikti su skirtingomis padėklo temperatūromis sumodeliuoti [96] dangų šoniniai pjūviai. Temperatūrų reikšmės, naudotos 1.10 paveikslo skaičiavimuose, santykiniais vienetais yra tokios (temperatūros reikšmė tais pačiais santykiniais vienetais 2,26 reiškia temperatūrą, kurioje dviejų medžiagų mišinys įgytų skystą būseną): 0,2 (a), 0,5 (b), 1,0 (c), 1,6 (d), naudota dangos augimo greičio reikšmė yra 0,01 sluoksnis/ Δt (Δt laiko žingsnis Monte Carlo algoritme).



1.10 pav. Su skirtingomis padėklo temperatūromis sumodeliuoti [96] šoniniai dangų pjūviai. Temperatūrų reikšmės (santykiniais vienetais): 0,2 (a), 0,5 (b), 1,0 (c), 1,6 (d), augimo greičio reikšmė yra 0,01 sluoksnis/ Δt (Δt laiko žingsnis Monte Carlo algoritme).

1.10 paveiksle pastebime, kad keliant padėklo temperatūrą stebimas perėjimas iš juostinės šoninio pjūvio struktūros į koloninę. Paveiksluose 1.10b,c,d stebimas, kolonų diametro didėjimas, kai keliama padėklo temperatūra.

1.11 paveiksle pateikti su skirtingomis augimo greičio reikšmėmis sumodeliuoti [96] dangų šoniniai pjūviai. Augimo greičių reikšmės, naudotos 1.11 paveikslo skaičiavimuose, yra tokios (sluoksnis/ Δt vienetais): 1,0 (a), 0,01 (b), 0,0025 (c), 0,001 (d), naudota padėklo temperatūros reikšmė yra 1,2.



1.11 pav. Su skirtingomis augimo greičio reikšmėmis sumodeliuoti [96] dangų šoniniai pjūviai. Augimo greičių reikšmės, naudotos 1.11 paveikslo skaičiavimuose, yra tokios (sluoksnis/ Δt vienetais): 1,0 (a), 0,01 (b), 0,0025 (c), 0,001 (d), naudota padėklo temperatūros reikšmė yra 1,2 (santykiniais vienetais).

1.11 paveiksle pastebime, kad mažinant dangos augimo greitį stebimas perėjimas iš juostinės šoninio pjūvio struktūros į koloninę. Paveiksluose 1.11b,c,d stebimas, kolonų diametro didėjimas, kai mažinama dangos augimo greičio reikšmė. Darbe [96] iš modeliavimo duomenų buvo nustatyta, kad 1.10a ir 1.11a paveiksluose stebimų juostinių struktūrų juostų plotis yra proporcingas dydžiui $V^{-0,333}$, kur V dangos augimo greitis.

Dviejų abstrakčių chemiškai negiminingų komponentų dangos augimas nagrinėjamas darbuose [81, 83, 84, 90, 91, 96]. Šie darbai skiriasi vienas nuo kito nagrinėjamais uždaviniais: nors koloninę fazinę struktūrą turinčių dangų augimas panagrinėjamas visuose darbuose [81, 83, 84, 90, 91, 96], bet darbe [83] vertinama įtempių įtaka augančios dangos fazinei struktūrai, darbe [90] vertinama dislokacijų įtaka. Be to, šaltiniuose [83, 91, 96] nagrinėjama juostinę fazinę struktūrą turinčių dangų augimas, kuris vyksta esant apylygėms abiejų komponentų tūrinės koncentracijoms dangoje. Darbuose [84, 91, 96] yra naudojamas Monte Carlo metodas dangos augimo modeliavimui aprašyti, o [81, 83, 90] naudojami diferencialinėmis lygtimis paremti modeliai. Pateikti Monte Carlo metodu paremti modeliai yra pranašesni už diferencialinėmis lygtimis paremtus modelius tuo, kad

taikant pateiktas Monte Carlo metodo realizacijas dar gali būti vertinamas augančios dangos šiurkštumas.

Nanostruktūrizuotų dangų augimo modeliavimo rezultatai yra tapatinami su konkrečių medžiagų dangų tyrimo rezultatais darbuose [65, 82, 85, 89, 92]. [85, 89] šaltiniuose ir eksperimentiškai, ir teoriškai tyrinėjamas nanostruktūrizuotų dangų augimas, kai dangą sudarantys komponentai yra chemiškai giminingi metalas-anglis, t.y. nagrinėjamos sistemos W:C [85] ir Ti:C [89]. Darbe [85] nagrinėjami faktoriai, lemiantys išsišakojusių struktūrų augimą, o [89] nagrinėjami faktoriai, lemiantys daugiasluoksnių dangų augimą.

Darbuose [65, 92] teoriškai ir eksperimentiškai nagrinėjamas atitinkamai Al:Si, Co:SiO₂ nanokompozitų dangų augimas, o šaltinyje [82] nagrinėjamas didelio skaičiaus metalo- silicio ir metalo- germanio kombinacijų nanokompozitų dangų augimas, nagrinėti metalai: Ag, Cu, Pd, Pt, Ni, Rh, Mn, V, Fe, Ir, Co, Nb, Cr, Ti, Zr, Hf, Ru, Ta, Mo, W. Darbuose [65, 82] nagrinėjami uždaviniai yra tokie patys: koloninę ir juostinę fazines struktūras turinčių dangų augimo mechanizmo tyrimas. Skiriasi tik nagrinėjamos medžiagos. [92] šaltinyje nagrinėjamas ryšys tarp gaunamos dangos fazinės struktūros ir dangos nusodinimo technologinio parametro (darbinių dujų slėgio), bei modeliuojant kinetiniu Monte Carlo metodu ištiriama paviršinės difuzijos ilgio, kurio vertė, kaip laikoma autorių, gali būti keičiama keičiant darbinių dujų slėgio vertę, įtaka nagrinėjamų dangų fazinei struktūrai.

Apibendrinami nagrinėtus literatūros šaltinius, galime teigti, kad daugumoje darbų buvo modeliuojami II zoną atitinkantys atvejai, kai adatomų judrumas paviršiuje santykinai aukštas ir formuojasi koloninė dangos fazinė struktūra (esant reikšmingam komponentų koncentracijų dangoje skirtumui). Iš nagrinėtų darbų pastebime, kad norint sumodeliuoti koloninių struktūrų augimą, daugeliu atvejų buvo nagrinėjama tik paviršinė difuzija (tūrinė nemodeliuojama), nors [81] darbe esant sparčiai paviršinei difuzijai buvo nagrinėti atvejai modeliuojant ir nemodeliuojant tūrinės difuzijos, bet modeliavimo rezultatas, kuris abiem atvejais buvo koloninė dangos struktūra, išliko tas pats. Modeliuojant dvikomponentės plonos dangos augimą ir jo metu vykstantį fazių atsiskyrimą su apylygėmis komponentų koncentracijomis [80, 83, 88, 89] bei neįtraukus įtempių įtakos, buvo sumodeliuojamos juostinės (žiūrint iš viršaus) dangų struktūros (pvz. 1.3a, 1.7 ar 1.9c). Tuo tarpu įtraukus įtempių įtaką [83], sumodeliuojamos koloninės plonų dangų struktūros. Taigi, aptarti modeliavimo rezultatai parodo, kad dangos fazinė struktūra gali būti kontroliuojama keičiant komponentų koncentracijas dangoje: esant apylygėms komponentų koncentracijoms dangoje ir nesant įtempių, gaunamos juostinės fazinės struktūros dangos, esant reikšmingam dangą sudarančių komponentų koncentracijų skirtumui ir santykinai aukštam adatomų judrumui, gaunamos koloninės struktūros. Svarbu paminėti, kad kokioms elementinės dangoms sudėtims stebimos koloninės, o kokioms yra stebimos juostinės plonų dangų fazinės struktūros, modeliavimo būdu yra ištirta tik Al:Si nanokompozitų dangų atveju.

Tačiau nagrinėtoje literatūroje yra mažai III zonos ir T zonos nagrinėjimo atvejų, kurie yra stebimi eksperimentiškai esant santykinai žemam paviršinių adatomų judrumui. Nagrinėtuose darbuose [83,84] yra teigiama, kad, šiuose

darbuose pateiktų modelių atvejais, sumažinus difuzijos koeficiento reikšmę paviršiuje arba padidinus augimo greitį yra gaunamas homogeniškas dviejų komponentų mišinys plonos dangos tūryje, o ne tam tikro komponento sferos formos nanodalelės, apsuptos kito komponento faze. [92] šaltinyje yra gautas III struktūrinei zonai priskirtinas atvejis, kuris pateiktas 1.8a paveiksle. Be to, paveiksluose 1.8a ir 1.8b, gautas perėjimas iš granuliotos iš karto į koloninę struktūrą, o tarpinis atvejis, priklausantis T struktūrinei zonai, nėra gaunamas. Iš 1.8 paveiksle pateiktų vaizdų matome, kad perėjimas nuo granuliotos į koloninę struktūrą gautas didinant tik paviršinės difuzijos ilgį. Taigi, iš čia pastebime, kad paviršinės difuzijos ilgio vertė gali lemti ar koloninę, ar granuliotą fazinės struktūrą turės danga, bet ar minėtas fazines struktūras gali lemti kiti faktoriai (dangos augimo greitis, dangos elementinė sudėtis) modeliuojant [92] nėra ištirta.

Svarbu pažymėti, kad minėtuose nanostruktūrizuotų dangų augimo modeliavimo tematikos darbuose, nebuvo nagrinėjama tokių dangų augimo metu vykstanti paviršinė segregacija, stebima tam tikrais Ni:C nanozkompozitų augimo atvejais [7].

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Kinetinių lygčių metodas. Komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimas Ni:C plonose dangose

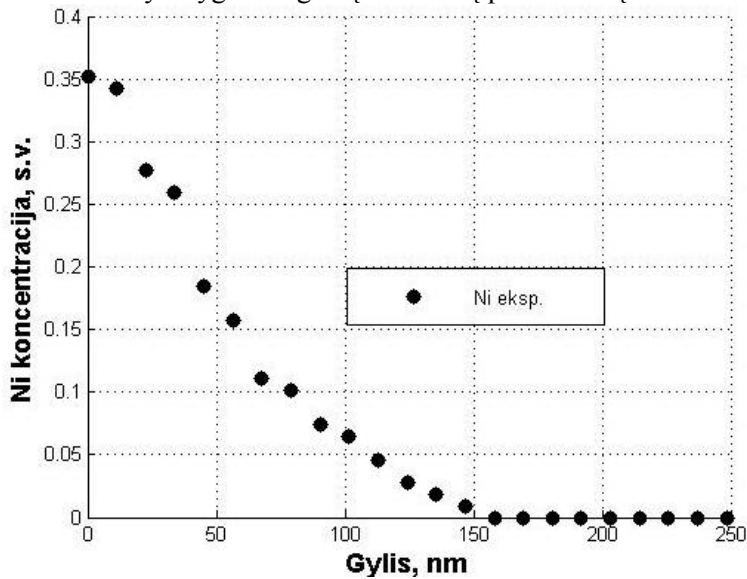
Kinetinių lygčių lygčių metodas yra makroskopinis sistemos evoliucijos aprašymo būdas. Kinetinių lygčių metodu yra aprašomos didelį skaičių elementariųjų objektų turinčios sistemos. Elementariais objektais gali būti elektronai, atomai, molekulės, organizmai, žvaigždės ir t.t. Taigi, kinetinių lygčių metodas yra pritaikomas sistemų evoliucijai modeliuoti įvairiose srityse. Iš matematinio sistemų nagrinėjimo kinetinių lygčių metodu dažniausiai išplaukia sistemos evoliuciją aprašanti dalinių išvestinių diferencialinės lygtis ar diferencialinių lygčių sistema. Fizikoje kinetinių lygčių metodu naudojant tam tikrus fenomenologinius koeficientus aprašomi vykstantys procesai. Fenomenologiniai parametrai turi dažnio dimensiją, todėl jie dažnai vadinamo proceso greičiais. Sistemų modeliavimas kinetinių lygčių metodu leidžia išskirti dominuojančius procesus sistemose, nustatyti mechanizmus ar tam tikrus sistemų parametrus.

Šiame skyrelyje pateiksime kinetinių lygčių modelį, aprašantį kai kuriuos procesus, vykstančius plonos Ni:C dangos nusodinimo metu. Šį modelį sudarinėjame turėdami tikslą – sutapatinti eksperimentines Ni:C plonos dangos komponentų pasiskirstymo gylyje kreives, pateiktas [7]. Nagrinėjant [7] eksperimentines kreives, kurios gautos tiriant dangas, nusodintas esant skirtingoms padėklo temperatūroms ar skirtingoms nikelio koncentracijoms dangoje, pastebime, kad esant padėklo temperatūrai 300 °C, stebimas homogeniškas Ni pasiskirstymas beveik visame plonos dangos gylyje (išskyrus tuos gylius, kur yra sąlytis tarp Ni:C dangos ir padėklo medžiagos). Pakėlus padėklo temperatūrą iki 500 °C, stebimas nikelio koncentracijos didėjimas, kai artėjama prie dangos paviršiaus (žr. 2.1 paveikslą). G. Abrasonis ir bendraautoriai [7] pasiūlė, kad padėklo temperatūros

pakėlimas aktyvuoja paviršinės segregacijos procesą. Modelyje nagrinėsime tris komponentus: SiO₂, C, Ni, kurių santykinės koncentracijos i -ame sluoksnyje žymimos $c_{SiO_2}^{(i)}, c_C^{(i)}, c_{Ni}^{(i)}, i = \overline{1, N}$, atitinkamai. N žymime modeliuojamų sluoksnių skaičių, sluoksniai sunumeruojami pradedant nuo paviršinio, t.y. $i=1$ žymi paviršinį dangos sluoksnį, $i=2$ žymi sluoksnį esantį po paviršiniu ir t.t. Taigi, kintamieji $c_{SiO_2}^{(1)}, c_C^{(1)}, c_{Ni}^{(1)}$ žymi atitinkamų komponentų koncentracijas paviršiniame sluoksnyje. Modelyje nagrinėjami trys procesai: nikelio ir anglies adsorbicija, cheminė visų komponentų difuzija, paviršinė segregacija. Adsorbicijos sparta apibrėžta

$$V_a = k_{21}c_{SiO_2}^{(1)}i_C + k_{22}c_C^{(1)}i_C + k_{23}c_{Ni}^{(1)}i_C + k_{31}c_{SiO_2}^{(1)}i_{Ni} + k_{32}c_C^{(1)}i_{Ni} + k_{33}c_{Ni}^{(1)}i_{Ni}; \quad (1)$$

čia k_{lp} yra l -osios rūšies atomų prilipimo koeficientas prie p -ojo komponento, $i_C(i_{Ni})$ yra anglies (nikelio) jonų santykinis srautas, $c_A^{(1)}$ yra komponento A santykinė koncentracija paviršiuje. Natūralūs skaičiai su komponentais susieti taip: 1 - SiO₂, 2 - C, 3 - Ni, taigi, $l=2,3$ ir $p=1,2,3$. Pavyzdžiui, narys $k_{21}c_{SiO_2}^{(1)}i_C$ nusako, kiek anglies atomų adsorbuojasi ant vienos padėklo medžiagos dalelės per sekundę. Susumavę (1) visų galimų įvykti adsorbicijos variantų skaičius, gauname bendrą adsorbicijos spartą V_a , kuri savo verte yra lygi užaugusių sluoksnių per sekundę skaičiui.



2.1 pav. Eksperimentinė nikelio pasiskirstymo gylyje kreivė [7]. Ni koncentracija dangoje 15%. Padėklo temperatūra 500°C.

Komponentų koncentracijų kitimo sparta dėl adsorbicijos išreiškiama:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dc_{SiO_2}^{(1)}}{dt} \right)_{Ad} = -k_{21}c_{SiO_2}^{(1)}i_C^0 - k_{31}c_{SiO_2}^{(1)}i_{Ni}^0 \\ \left(\frac{dc_C^{(1)}}{dt} \right)_{Ad} = k_{21}c_{SiO_2}^{(1)}i_C^0 + k_{23}c_{Ni}^{(1)}i_C^0 - k_{32}c_C^{(1)}i_{Ni}^0 \\ \left(\frac{dc_{Ni}^{(1)}}{dt} \right)_{Ad} = k_{31}c_{SiO_2}^{(1)}i_{Ni}^0 + k_{32}c_C^{(1)}i_{Ni}^0 - k_{23}c_{Ni}^{(1)}i_C^0 \\ \left(\frac{dc_A^{(i)}}{dt} \right)_{Ad} = \frac{V_a(c_A^{(i-1)} - c_A^{(i)})}{m}, A \in \{SiO_2, C, Ni\}, i = \overline{2, N} \end{array} \right. \quad (2)$$

čia $i_{Ni}^0 = i_{Ni} / m; i_C^0 = i_C / m$, narys $V_a(c_A^{(i-1)} - c_A^{(i)})$, $i = \overline{2, N}$ reiškia, kad po adsorbcijos, tam tikra dalis A atomų yra perstumiami iš sluoksnio $i-1$ į gilesnį sluoksnį i , o naujai adsorbavę atomai visada priklauso pirmam (ir pagal mūsų sluoksnių numeravimą paviršiniam) sluoksniui; $m = h / 2.3 \cdot 10^{-10}$, čia h yra sluoksnio storis, naudojamas skaičiavimuose, $2.3 \cdot 10^{-10}$ yra vidutinis monosluoksnio storis. Iš pirmo nario sistemoje (2) pastebime (pirmasis narys aprašo padėklo medžiagos SiO_2 koncentracijos kitimo spartą), kad ir nikelio, ir anglies nusodinimas mažina (prieš prilipimo koeficiento, paviršinės koncentracijos ir santykinio srauto sandaugą yra minusas) padėklo medžiagos koncentraciją pirmame sluoksnyje. Iš antro nario sistemoje (2) pastebime, kad anglies koncentracija didėja, kai anglies jonas prilimpa arba ant padėklo medžiagos dalelės, arba ant nikelio atomo, anglies koncentraciją mažina nikelio prilipimas ant anglies atomo.

Cheminės difuzijos (difuzija dėl koncentracijos kitimo sluoksniuose) procesas dangos augimo kryptimi yra aprašytas naudojant Fiko II dėsnį, perrašytą baigtiniais skirtumais:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dc_A^{(1)}}{dt} \right)_{Dif} = (d^{(1)} + d^{(2)})(c_A^{(2)} - c_A^{(1)}) \\ \left(\frac{dc_A^{(i)}}{dt} \right)_{Dif} = (d^{(i+1)} + d^{(i)})(c_A^{(i+1)} - c_A^{(i)}) - (d_A^{(i)} + d_A^{(i-1)})(c_A^{(i)} - c_A^{(i-1)}); \\ \left(\frac{dc_A^{(N)}}{dt} \right)_{Dif} = (d^{(N-1)} + d^{(N)})(c_A^{(N-1)} - c_A^{(N)}) \\ A \in \{SiO_2, C, Ni\}, i = \overline{2, N-1} \end{array} \right. \quad (3)$$

čia $d^{(i)} = D^{(i)} / (2h^2)$, $D^{(i)}$ yra interdifuzijos koeficiento reikšmė i -ame sluoksnyje, h yra sluoksnio storis.

Toliau įvesime paviršinės segregacijos procesą. Tarkime, kad nikelio srautas iš $i+1$ -ojo sluoksnio į i -ąjį sluoksnį tiesiogiai proporcingas nikelio santykinei koncentracijai $i+1$ -ame sluoksnyje. Tada komponentų koncentracijų kitimo spartos visuose sluoksniuose dėl paviršinės segregacijos proceso atrodo taip:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dc_{Ni}^{(1)}}{dt} \right)_{Seg} = S^{(2)}c_{Ni}^{(2)} \\ \left(\frac{dc_{Ni}^{(i)}}{dt} \right)_{Seg} = S^{(i+1)}c_{Ni}^{(i+1)} - S^{(i)}c_{Ni}^{(i)}, i = \overline{2, N-1}; \\ \left(\frac{dc_{Ni}^{(N)}}{dt} \right)_{Seg} = -S^{(N)}c_{Ni}^{(N)} \\ \left(\frac{dc_C^{(i)}}{dt} \right)_{Seg} = -\left(\frac{dc_{Ni}^{(i)}}{dt} \right)_{Seg}, i = \overline{1, N} \end{array} \right. \quad (4)$$

čia $S^{(i)}$ yra segregacijos koeficiento reikšmė i -ajame sluoksnyje. Aprašant paviršinės segregacijos procesą, padarytos prielaidos, kad nikelio santykinės koncentracijos

kitimas bet kuriame sluoksnyje yra lydimas priešingu anglies santykinės koncentracijos kitimu bei padėklo medžiagos santykinės koncentracijos visuose nagrinėjamuose sluoksniuose dėl paviršinės segregacijos proceso nekinta. Tariame, kad paviršinės segregacijos priežastis yra nikelio ir anglies paviršiaus įtempimo koeficientų skirtumas, nikelio paviršiaus įtempimo koeficientas yra mažesnis nei anglies (anglies ir nikelio paviršiaus įtempimo koeficientai atitinkamai yra $\gamma_C=3,7 \text{ J/m}^2$; and nickel $\gamma_{Ni} \approx 1,7 \text{ J/m}^2$ [97]).

Laikome, kad difuzijos koeficiento reikšmė yra didžiausia augančios dangos paviršiuje ir monotoniškai mažėja gyliui didėjant. Modelyje tai yra realizuojama įvedant funkciją U [85]:

$$U(i, l) = U_0(1 - \tanh^2(h(i-1)/l)); \quad (5)$$

čia i yra sluoksniu numeris, l charakteringasis gylis. Funkcija U apibūdina defektų koncentracijos priklausomybę nuo dangos gylio. Amorfinių dangų atveju, defektai gali būti suprantami kaip sritys, kuriose stebimi nuokrypiai nuo vidutinio koordinacinio skaičiaus, ryšio ilgio, ryšio kampo [98].

Taigi, difuzijos ir segregacijos koeficientų reikšmių priklausomybės nuo gylio (sluoksniu numerio) yra išreikštos taip:

$$D_A^{(i)} = D_A^0 U_0 \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{h(i-1)}{l} \right) \right), i = \overline{1, N}, A \in \{SiO_2, C, Ni\}, \quad (6)$$

$$S^{(i)} = S_0 U_0 \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{h(i-1)}{l} \right) \right), i = \overline{1, N}; \quad (7)$$

čia S_0 segregacijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje, D_A^0 yra komponento A difuzijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje. Funkcija U (lygybė (5)) yra susijusi su radiacinių defektų koncentracija, kuri, darome prielaidą, priklauso nuo gylio ir nuo nikelio koncentracijos dangoje. Parametras l , kurį pastebime (5), (6), (7) formulėse, apibūdina gylį, kuriame difuzijos ir segregacijos koeficiento reikšmė yra apie 2,5 karto mažesnė už difuzijos ir segregacijos koeficiento reikšmę paviršiuje.

Įskaitę visus anksčiau aprašytus procesus gauname sistemą:

$$dc_A^{(i)} / dt = (dc_A^{(i)} / dt)_{Ad} + (dc_A^{(i)} / dt)_{Dif} + (dc_A^{(i)} / dt)_{Seg} \quad A \in \{SiO_2, C, Ni\}. \quad (8)$$

Norint suskaičiuoti elementinius gylio profilius, lygčių sistema sprendžiama (8) sprendžiama skaitmeniškai. Skaičiavimai pradami nuo pradinės sąlygos $c_{SiO_2}^{(i)} = 1, c_C^{(i)} = 0, c_{Ni}^{(i)} = 0, i = \overline{1, N}$ t.y. švarūs N sluoksniai padėklo medžiagos. Iš (8) pastebime, kad bendra kiekvieno komponento koncentracijos kitimo sparta yra lygi kitimo spartų dėl adsorbcijos (2), cheminės difuzijos (3), paviršinės segregacijos (4) sumai. Tokiu būdu lygčių sistema (8) yra modeliuojamas augimas sluoksniu po sluoksniu, vykstant ir cheminei difuzijai augimo kryptimi, ir paviršinei segregacijai tarp užaugusių dangos sluoksnių.

Svarbu paminėti, kad minėta paviršinė segregacija nebuvo stebėta C:Ni dangas nusodinant dulkėjimo metodu [5] panašiose ar aukštesnėse padėklo temperatūrose, kai [7] buvo naudotas lankinis nusodinimo metodas. Galime teigti, kad paviršinė segregacija, stebėta lankinio metodo taikymo atveju, yra indukuojama dėl dangos paviršiaus bomdardavimo didesnės energijos jonais, kurie būdingi, taikant lankinį metodą [7]. Taigi, modeliudami dangos augimą laikome, kad visi trys adsorbcijos, cheminės difuzijos augimo kryptimi ir paviršinės segregacijos procesai vyksta vienu, t.y. kai danga užauga iki reikiamo storio ir toliau nebeauga, iš karto imame suskaičiuotas komponentų pasiskirstymo kreives kaip galutines, kurias gretiname su eksperimento rezultatais.

2.2. Fazių atsiskyrimo plonų dangų augimo metu modelis

Nagrinėsime sistemą, sudarytą iš dviejų komponentų, kuriuos pažymime A, B. Įvesime kintamąjį φ (priklausantį nuo dviejų koordinačių ir laiko), kurio reikšmės gali kisti intervale $[-1,1]$. Kintamasis φ yra susijęs su komponentų A, B koncentracija lygybe $\varphi(r,t)=c_A(r,t)-c_B(r,t)$, čia $c_A(r,t)$, $c_B(r,t)$ yra komponentų A ir B santykinės koncentracijos. Reikšmė $\varphi(x,y,t)=1$ reiškia, kad nagrinėjamame taške (x,y) laiko momentu t komponento A koncentracija yra 100%, o kito atitinkamai B lygi 0%. Bet kokios kitos reikšmės intervale $(-1,1)$ reiškia komponentų A, B mišinį su tiesine interpoliacija tarp dviejų fazių, pvz. reikšmė $\varphi(x,y,t)=0$ reiškia dviejų komponentų mišinį lygiomis dalimis, t.y. 50% ir 50% abiem komponentams. Tarp komponentų santykinų koncentracijų ir reikšmės φ yra tiesinis ryšys.

Kadangi norime sudaryti modelį, kuriuo būtų modeliuojamas plonų dangų augimas ir laikydami, kad dangos augimas vyksta dėl adsorbcijos, tai visų pirma įtraukiame adsorbcijos procesą. Taip pat yra įtraukiamas ir fazių atsiskyrimo procesas dviejų komponentų sistemoje. Toliau apibrėšime, kaip kinta komponentų A, B koncentracijos ir atitinkamas kintamasis φ dėl abiejų minėtų procesų.

Kadangi modeliuosime dvimatį atvejį, tai apibrėžiame komponentų A ir B koncentracijas tinklelyje $c_{i,j}^A, c_{i,j}^B, i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}$. Tinklelio taškai $c_{i,j}^A, c_{i,j}^B, i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}$ nusako santykinės abiejų komponentų koncentracijas paviršiniame sluoksnyje. Dvimatę erdvę apibrėžtas tinklelis dalija lygiais atstumais tarp bet kurių artimiausių tinklelio taškų h ir abejomis kryptimis, t.y. $\Delta x = \Delta y = h$.

Dviejų komponentų sistemai koncentracijų kitimo spartos dėl adsorbcijos visuose dvimačio tinklelio taškuose išreiškiamos:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial c_{1,j}^B}{\partial t} \right)_{Ad} = -k_{12} c_{1,j}^B i_A + k_{21} c_{1,j}^A i_B \\ \left(\frac{\partial c_{1,j}^A}{\partial t} \right)_{Ad} = k_{12} c_{1,j}^B i_A - k_{21} c_{1,j}^A i_B \\ \left(\frac{\partial c_{i,j}^D}{\partial t} \right)_{Ad} = V_{ad} (c_{i-1,j}^D - c_{i,j}^D), i = \overline{2, N_1}, j = \overline{1, N_2}, D = A, B \end{cases}; \quad (9)$$

čia: k_{ij} - prilipimo koeficientai, V_{ad} adsorbcijos sparta, i_A, i_B - komponentų A ir B santykiniai srautai.

Adsorbcijos sparta šiuo atveju dvinarei sistemai yra:

$$V_{ad} = k_{11}c_{1,j}^A i_A + k_{12}c_{1,j}^B i_A + k_{21}c_{1,j}^A i_B + k_{22}c_{1,j}^B i_B. \quad (10)$$

Bet skaičiavimuose modeliuosime ne santykinių koncentracijų $c_{i,j}^A, c_{i,j}^B, i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}$ kitimą, o kintamojo $\varphi(r,t) = c_A(r,t) - c_B(r,t)$ kitimą. Taigi, suformuojame atitinkamą tinklėlį $\varphi_{(i,j)}$ $i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}$ ($\varphi_{i,j} = c_{i,j}^A - c_{i,j}^B$). Sąryšiai tarp $c_{i,j}^A, c_{i,j}^B$ ir atitinkamo $\varphi_{(i,j)}$ dviejų komponentų sistemai yra

$$c_{k,j}^A = \frac{1}{2}(1 + \varphi_{k,j}), c_{k,j}^B = \frac{1}{2}(1 - \varphi_{k,j}). \quad (11)$$

Lygybes, kurios pateiktos (11), statome į (9) sistemą:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \varphi_{1,j}}{\partial t} \right)_{Ad} = -k_{12}(1 + \varphi_{1,j})i_A + k_{21}(1 - \varphi_{1,j})i_B \\ \left(\frac{\partial \varphi_{k,j}}{\partial t} \right)_{Ad} = V_{ad}^* (\varphi_{k-1,j} - \varphi_{k,j}), k = \overline{2, N_1}, j = \overline{1, N_2}. \end{cases} \quad (12)$$

(12) sistema rodo kintamojo φ kitimo spartą dėl adsorbcijos proceso kiekviename tinklelio $\varphi_{(i,j)}$ $i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}$ taške.

Norėdami aprašyti fazių atsiskyrimo procesą, kuris, darome prielaidą, kad vyksta plonos dangos augimo metu, naudosime Cahn- Hilliard lygtį [99], kuri užrašoma:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla D \nabla \left(\frac{df(\varphi)}{d\varphi} - \gamma \nabla^2 \varphi \right); \quad (13)$$

čia: D - efektyvusis difuzijos koeficientas, γ - teigiamas parametras, susijęs su tarpfazinės ribos pločiu, dar vadinamas „gradiento“ energijos koeficientas (angl. gradient energy coefficient), $f(\varphi)$ yra homogeninės sistemos laisvoji energija.

Matome, kad šiuo atveju dydis $\frac{df(\varphi)}{d\varphi} - \gamma \nabla^2 \varphi$ yra lygus cheminiam potencialui. Ši cheminio potencialo išraiška gauta remiantis laisvosios energijos išraiška

$$F(\varphi(r,t)) = \int \left(f(\varphi) + 0.5\gamma |\nabla \varphi|^2 \right) dr. \quad (14)$$

Laisvosios energijos išraiška (14) buvo gauta šaltinyje [99], nagrinėjant dviejų komponentų sistemą. [99] tikimasi, kad lokali (tam tikro regiono) laisvosios energijos, tenkančios vienai dalelei, reikšmė priklauso nuo to regiono lokalsios sudėties ir nuo nagrinėjamą regioną supančios artimiausios aplinkos sudėties. Tokiu būdu darbe [99] laisvosios energijos reikšmė mažame tūryje g buvo išreikšta kaip dviejų narių suma, kurių pirmasis priklauso tik nuo nagrinėjamo tūrio sudėties, o antrasis priklauso nuo sudėties (koncentracijos) išvestinės koordinatės atžvilgiu. Antrasis narys, priklausantis nuo koncentracijos išvestinės, įvertina artimiausios

aplinkos įtaką laisvosios energijos vertei. Laisvosios energijos g skleidinys Teiloro eilute:

$$g(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) = f(c) + \sum_i L_i (\partial c / \partial x_i) + \sum_{ij} k_{ij}^{(1)} (\partial^2 c / \partial x_i \partial x_j) + 0.5 \cdot \sum_{ij} k_{ij}^{(2)} ((\partial c / \partial x_i)(\partial c / \partial x_j)) + \dots; \quad (15)$$

čia $L_i = [\partial g / \partial (\partial c / \partial x_i)]_0$, $k_{ij}^{(1)} = [\partial g / \partial (\partial^2 c / \partial x_i \partial x_j)]_0$

$k_{ij}^{(2)} = [\partial^2 g / \partial (\partial c / \partial x_i) \partial (\partial c / \partial x_j)]_0$, c - koncentracija.

Kubinės gardelės atveju, kuris nagrinėjamas [99], laisvoji energija turi būti nekintama atliekant atspindžio operaciją ar sukant 90 laipsnių kampą. Dėl šių reikalavimų atitinkamai $L_i = 0$, visiems i ir $k_{ij}^{(1)} = 0, i \neq j$, $k_{ij}^{(2)} = 0, i \neq j$. Tada g skleidinys supaprastėja taip:

$$g(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) = f(c) + \sum_i k_{ii}^{(1)} (\partial^2 c / \partial x_i \partial x_i) + 0.5 \cdot \sum_i k_{ii}^{(2)} ((\partial c / \partial x_i)(\partial c / \partial x_i)) + \dots \quad (16)$$

arba

$$g(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) = f(c) + k_1 (\nabla^2 c) + k_2 (\nabla c)^2 + \dots; \quad (17)$$

čia $k_1 = [\partial g / \partial \nabla^2 c]_0$, $k_2 = [0.5 \partial^2 g / (\partial |\nabla c|^2)]_0$.

Panaudojus divergencijos teoremą, vidurinis sumos narys paskutinės g išraiškos dešinėje pusėje yra eliminuojamas ir gaunama pointegralinė (14) lygybės išraiška. Kadangi dydis φ yra susijęs su tam tikro dangos lokalaus tūrio elementine sudėtimi (kompozija) nagrinėjame taške, tai pateiktos laisvosios energijos išraiškos funkcinė išvestinė φ atžvilgiu parodo, kaip kinta laisvoji energija pasikeitus dalelės pozicijai. Tokiu būdu gauname, kad cheminis potencialas $\mu = \delta F / \delta \varphi$. Tada iš funkcinės išvestinės formulės

$$\frac{\delta F}{\delta \varphi} = \frac{\partial g}{\partial \varphi} - \nabla \cdot \frac{\partial g}{\partial \nabla \varphi} \quad (18)$$

bei turimos $g(\varphi) = f(\varphi) + 0.5\gamma |\nabla \varphi|^2$ gauname cheminio potencialo išraišką:

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta \varphi} = \left(\frac{df(\varphi)}{d\varphi} - \gamma \nabla^2 \varphi \right). \quad (19)$$

Dviejų komponentų homogeninio (koncentracijos gradientas lygus 0 bet kuriame taške) mišinio laisvoji energija f šiame darbe bus aproksimuojama polinominėmis funkcijomis. Tarkime, kad f priklauso tik nuo fazės kintamojo φ bei yra lyginė. Funkciją f skleidžiame laipsnine eilute ir jos skleidinyje paliekame lyginius φ laipsnius (tarėme, kad funkcija f lyginė). Apsiribodami 4-uju aukščiausiu φ laipsniu, gauname ketvirtos eilės f skleidinį:

$$f(\varphi) = 0,25(a - (b\varphi)^2)^2; \quad (20)$$

čia a, b konstantos ir $a = b^2$.

Žinant, kad reikšmė $\varphi = 0$ atitinka 50% ir 50% komponentų A ir B mišinį, galime nusakyti konstantų a ir b fizikinę prasmę: skaičius $0,25a^2$ arba $0,25b^4$ (nes $a = b^2$) parodo komponentų A ir B mišinio lygiomis dalimis laisvąją energiją homogeninėje sistemoje (sistemoje su nekintančiomis koncentracijomis). Pateikta ketvirto laipsnio funkcija $f(\varphi)$ yra lyginė, turi 2 minimumus taškuose -1 ir 1 (komponentų grynąsias fazes atitinkantys taškai) bei maksimumą taške $\varphi = 0$ (komponentų mišinį lygiomis tūrio dalimis atitinkantis taškas).

Kadangi nagrinėjame dvi erdvės koordinates ir dar vieną laiko koordinatę, tai norėdami pritaikyti baigtinių skirtumų metodą, stačiakampė nagrinėjama dvimatė sritis dalinama $\Delta x, \Delta y$ ($\Delta x = \Delta y = h$) ir pažymime:

$$\varphi_{i,j,t} = \varphi(\Delta xi, \Delta yj, t), i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}. \quad (21)$$

Dar pažymime:

$$\begin{aligned} \mu_{i,j,t} &= b^4 \varphi_{i,j,t}^3 - ab^2 \varphi_{i,j,t} - \gamma/(h^2) \cdot (\varphi_{i+1,j,t} - 2\varphi_{i,j,t} + \varphi_{i-1,j,t} + \varphi_{i,j+1,t} - 2\varphi_{i,j,t} + \varphi_{i,j-1,t}) \\ \mu_{i,j,t}^* &= b^4 \varphi_{i,j,t}^3 - ab^2 \varphi_{i,j,t} - \gamma/(h^2) \cdot (\varphi_{i+1,j,t} - \varphi_{i,j,t} + \varphi_{i,j+1,t} - 2\varphi_{i,j,t} + \varphi_{i,j-1,t}) \end{aligned} \quad (22)$$

Cahn ir Hilliard lygčiai spręsti naudojami baigtiniai skirtumai:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi_{i,j,t}}{\partial t} \right)_{Sep} &= (d_{i+1,j} + d_{i,j})(\mu_{i+1,j,t} - \mu_{i,j,t}^*) + \\ &(d_{i,j+1} + d_{i,j})(\mu_{i,j+1,t}^* - \mu_{i,j,t}^*) - (d_{i,j} + d_{i,j-1})(\mu_{i,j,t}^* - \mu_{i,j-1,t}^*), i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2} \\ \left(\frac{\partial \varphi_{i,j,t}}{\partial t} \right)_{Sep} &= (d_{i+1,j} + d_{i,j})(\mu_{i+1,j,t} - \mu_{i,j,t}) - (d_{i,j} + d_{i-1,j})(\mu_{i,j,t} - \mu_{i-1,j,t}^*) + \\ &(d_{i,j+1} + d_{i,j})(\mu_{i,j+1,t} - \mu_{i,j,t}) - (d_{i,j} + d_{i,j-1})(\mu_{i,j,t} - \mu_{i,j-1,t}), i = \overline{2, N_1}, j = \overline{1, N_2} \\ \left(\frac{\partial \varphi_{i,j,t}}{\partial t} \right)_{Sep} &= (d_{i+1,j} + d_{i,j})(\mu_{i+1,j,t} - \mu_{i,j,t}) - (d_{i,j} + d_{i-1,j})(\mu_{i,j,t} - \mu_{i-1,j,t}) + \\ &(d_{i,j+1} + d_{i,j})(\mu_{i,j+1,t} - \mu_{i,j,t}) - (d_{i,j} + d_{i,j-1})(\mu_{i,j,t} - \mu_{i,j-1,t}), i = \overline{3, 4, \dots, N_1 - 2}, j = \overline{1, N_2} \end{aligned} \quad (23)$$

čia $d_{i,j} = D_{i,j}/(2h^2)$, $D_{i,j}$ yra difuzijos koeficiento reikšmė erdvės taške $(i\Delta x, j\Delta y)$.

Įtraukus abu anksčiau minėtus procesus, kintamojo φ kitimo laike sparta dėl adsorbcijos ir fazių atsiskyrimo proceso skirtumine lygtimi išreiškiama:

$$\partial \varphi_{i,j,t} / \partial t = \left(\partial \varphi_{i,j,t} / \partial t \right)_{Ad} + \left(\partial \varphi_{i,j,t} / \partial t \right)_{Sep}, i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}. \quad (24)$$

Taigi, sistema (24) yra modeliuojamas augimas sluoksnis po sluoksnio dvimačiu atveju, įvertinant fazių atsiskyrimo procesą, aprašytą Cahn - Hilliard lygtimi.

Pateikta (24) sistema bus sprendžiama baigtinių skirtumų naudojant neišreikštinį metodą, nes išreikštiniai metodai nėra stabilūs dvimačiu Cahn ir Hilliard lygties atveju. Neišreikštinė schema, naudojama (24) sistemos sprendime yra išreiškiama taip:

$$\frac{\varphi^{i,j,t+\Delta t} - \varphi^{i,j,t}}{\Delta t} = \left(\partial \varphi_{i,j,t} / \partial t \right)_{Ad} + \left(\partial \varphi_{i,j,t+\Delta t} / \partial t \right)_{Sep}, i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2} \quad (25)$$

Iš šios lygybės pastebime, kad (25) yra $N_1 N_2$ nežinomųjų netiesinių lygčių sistema, nežinomieji yra $\varphi^{i,j,t+\Delta t}$ (jie yra abeiose (25) lygybės pusėse). Taigi, žinant reikšmes $\varphi^{i,j,t}$ ir norint apskaičiuoti reikšmes $\varphi^{i,j,t+\Delta t}$, reikia spręsti netiesinių lygčių sistemą. Yra laikoma, kad dėl bombardavimo jonais, difuzijos koeficiento reikšmė yra didžiausia dangos paviršiuje ir mažėja didėjant gyliui (tinklelio taškai numeruoti taip, kad būtent indeksas i tiesiogiai proporcingas gyliui) pagal priklausomybę:

$$D_{i,j} = D_0 \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{i-1}{l} \right) \right), i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}. \quad (26)$$

čia: D_0 - efektyviojo difuzijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje, l - charakteringasis gylis.

2.1 ir šiame skyriuje pateiktus modelius galima taikyti bet kokio storio dangoms modeliuoti, bet skaičiavimų apimtis yra tiesiogiai proporcinga modeliuojamų dangų storiams.

2.3. Modelis paviršinei segregacijai, vykstančiai plonos dangos augimo metu, dvimačiu atveju

Modeliuoti paviršinei segregacijai plonos dangos augimo metu, laisvosios energijos išraišką (14) papildome nariu g_1 :

$$F(\varphi(r,t)) = \int \left(f(\varphi) + 0.5\gamma |\nabla \varphi|^2 + g_1 \right) dr; \quad (27)$$

čia: $g_1 = W_A \cdot c_A + W_B \cdot c_B$, paviršiniame sluoksnyje. $g_1=0$ gilesniuose sluoksniuose. W_A, W_B - komponentų A ir B paviršinės energijos, c_A, c_B komponentų paviršinės koncentracijos.

Paviršinės segregacijos modeliavime naudota homogeninės sistemos laisvosios energijos išraiška:

$$f(\varphi) = z \cdot (2\varphi^{10} - \varphi^8 - \varphi^6 - \varphi^4 - \varphi^2 + 2). \quad (28)$$

Kadangi $c_A = 0.5 \cdot (1 - \varphi)$, $c_B = 0.5 \cdot (1 + \varphi)$, tai šias išraiškas įstatę į (27) g_1 išraišką bei paskaičiavę funkcinę išvestinę gauname cheminio potencialo išraišką, kurią įstatome į 2 Fiko lygtį bei gauname φ kitimo laike diferencialinę lygtį:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)_{Seg} = \nabla D \nabla \left(\frac{df(\varphi)}{d\varphi} - \gamma \nabla^2 \varphi + \frac{\partial g_1}{\partial \varphi} \right); \quad (29)$$

čia simbolių $f(\varphi)$, γ , D prasmės išlieka tokios pačios kaip ir Cahn ir Hilliard lygties atveju.

Paviršiniam dangos sluoksniui φ kitimo sparta yra tokia:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla D \nabla \left(\frac{df(\varphi)}{d\varphi} - \gamma \nabla^2 \varphi - \frac{W_A - W_B}{2} \right). \quad (30)$$

Tūriniam plonos dangos sluoksniams $\frac{\partial g_1}{\partial \varphi} \equiv 0$, taigi, tokiu atveju (29) lygtis

sutampa su (13) ir tūrinuose dangos sluoksniuose φ kitimo sparta aprašoma Cahn ir Hilliard lygtimi (13). Modeliuoti paviršinei segregacijai naudosisime ankstesniame skyrelyje pateiktą adsorbcijos narį (12). Modelis, kuriuo bus modeliuojamas plonos dangos augimas bei jo metu vykstantys fazių atsiskyrimo ir paviršinės segregacijos procesai, yra tokios formos:

$$\partial \varphi / \partial t = (\partial \varphi / \partial t)_{Ad} + (\partial \varphi / \partial t)_{Seg}; \quad (31)$$

čia pirmasis narys (31) lygybės dešinėje pusėje yra adsorbcijos procesą nusakantis narys (12), o antrasis narys, kuris aprašo ir fazių atsiskyrimą dangos tūryje, ir paviršinę segregaciją, yra apibūdintas (29) išraiška.

(31) modelyje taip pat, kaip ir ankstesniuose modeliuose, difuzijos koeficiento priklausomybei nuo gylio nusakyti naudojama (26) lygybė. (29) lygčiai spręsti yra naudojama (23) baigtinių skirtumų schema. (31) modeliui integruoti laike naudojama (25) lygybei analogiška neišreikštinė schema.

Iš (30) pastebime, kad paėmus vienodas komponentų paviršines energijas, šiame skyrelyje pristatytas modelis (31) tampa identiškasis nagrinėtam ankstesniame skyrelyje (24). Nesunku pastebėti, kad paviršinės energijos nario g įvedimas, sukelia komponento, kurio paviršinė energija mažesnė srautą iš antro sluoksnio į pirmą paviršinį sluoksnį, kintamojo φ kitimo sparta vien dėl įvesto paviršinės segregacijos nario yra tiesiogiai proporcinga komponentų A ir B paviršinių energijų skirtumui $W_A - W_B$.

2.4. Pikaro netiesinių lygčių sistemų sprendimo metodas

Priminsime, kad (25) sistema yra $N_1 N_2$ nežinomųjų netiesinių lygčių sistema. Šiame skyrelyje bus aprašytas Pikaro metodas, kuriuo duota (25) lygčių sistema yra sprendžiama modeliuojant. Nors (25) sistemoje nežinomieji yra $\varphi^{i,j, t+\Delta t}$ ir bei jų skaičius yra $N_1 N_2$, toliau nežinomuosius žymėsime kaip vektorių $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ ir nežinomųjų skaičius bus žymimas n . Pikaro metodą aprašysime bendru netiesinės lygčių sistemos atveju. Tarkime, kad duota lygčių sistema

$$x_i^{(k)} = \frac{1}{a_{ii}} \left(b_i - \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} x_j^{(k)} - \sum_{j=i+1}^n a_{ij} x_j^{(k-1)} \right), i = \overline{1, n}; \quad (37)$$

čia k yra iteracijos numeris.

2.6. Programinė realizacija

Sprendžiant pateiktų modelių lygtis (8) (Ni:C dangos komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimas), (24) (tik fazių atsiskyrimo plonoje dangoje modeliavimas), (31) (fazių atsiskyrimo ir paviršinės segregacijos modeliavimas), buvo naudojamas Oilerio metodas. (8) atveju buvo naudojamas paprastas išreikštinis Oilerio metodas, o (24) ir (31) atvejais siekiant užtikrinti sprendinių stabilumą, buvo naudojamas neišreikštinis Oilerio metodas, turintis formą (25). Minėtos išreikštinė ir neišreikštinė schemas buvo programiškai realizuotos paketo Matlab aplinkoje. Fazių atsiskyrimo plonos dangos augimo metu modelio programinė realizacija yra pateikta priede.

3. TYRIMŲ REZULTATAI

3.1. Komponentų pasiskirstymo modeliavimo Ni:C dangose rezultatai

Sumodeliuotos komponentų C, Ni, O, pasiskirstymo gylyje kreivės buvo sutapatintos su eksperimentinėmis [7] gylio profilio kreivėmis Ni:C plonos dangos atveju. Šaltinyje [7] Ni:C nanostruktūrizuotos plonos dangos buvo naudojant prtraukiamo veikimo lankinį metodą (angl. pulsed filtered cathodic vacuum arc) ant SiO₂ padėklo. Paveikslų 3.1-3.4 eksperimentiniai taškai buvo paimti tiesiogiai iš antrinių jonų atatrakos spektroskopijos metodu (angl. Elastic Recoil Detection Analysis) gautų kreivių, pateiktų [7]. Taikant šį metodą dangos elementinei sudėčiai gylyje nustatyti, danga apšaudoma didelės energijos jonais (iki 200 MeV), pagreitintiems jonams tampriai smūgiuojant į dangoje esančius atomus, jie yra išspinduliuojami dangos. Tos pačios rūšies dangos atomai, kurie buvo išspinduliuoti iš skirtingų dangos gylių turi skirtingą energiją (dalelė, išspinduliuota iš didesnio gylio turės mažesnę energiją), kas leidžia įvertinti dangos elementinę sudėtį gylyje. Pateiktuose paveiksluose horizontalios ašies (gylio) vienetai buvo paversti į metrus iš atomų/cm² (šaltinyje [7] gylio vienetas eksperimentinėse kreivėse yra atomai/cm²). Eksperimentinių kreivių grafikų gylio vienetai buvo perskaičiuoti į metrus iš atomų/cm² laikantis prielaidos, kad atomų skaičius mažame dangos tūryje nepriklauso nuo gylio. Nesunku pastebėti, kad esant teisingai šiai prielaidai, gylio reikšmė, išreikšta atomais/cm², bus tiesiogiai proporcinga reikšmei, išreikštai metrais. Visas dangos storis metrais buvo įvertintas iš šoninių pjūvių, atliktų TEM metodu. Buvo tariama, kad įvertintas dangos storis metrais sutampa su gyliu, kuriame padėklo medžiagos koncentracija yra lygi 50%.

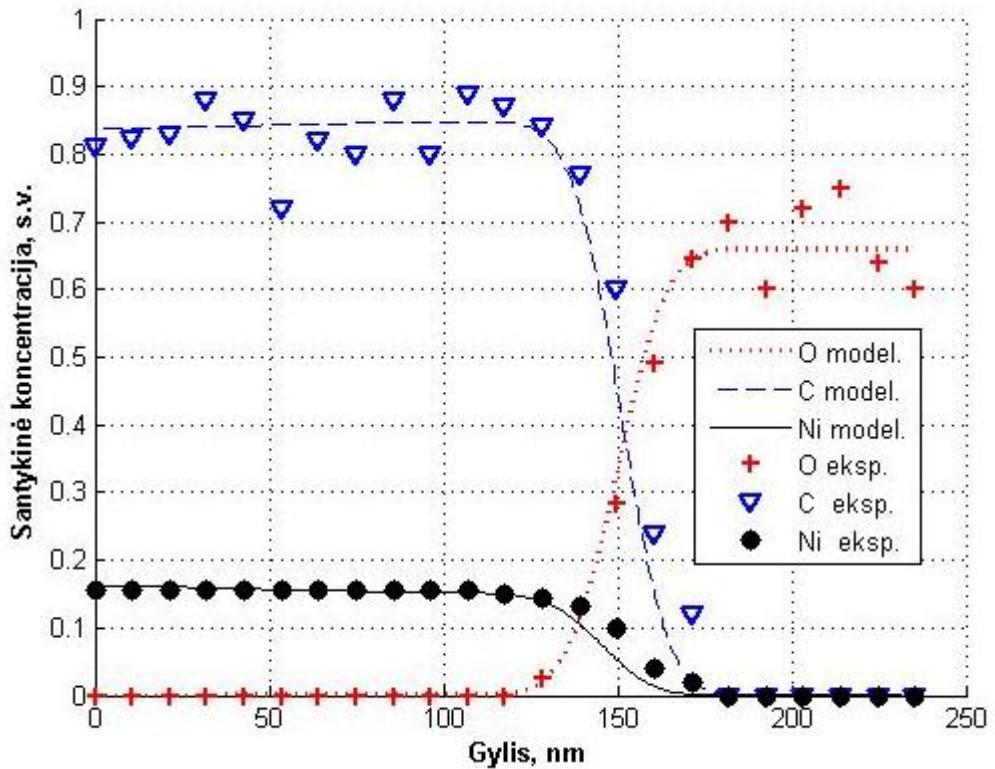
Norint modeliuoti komponentų C, Ni, O pasiskirstymo gylyje profilius, lygčių sistema (8) buvo sprendžiama skaitmeniniu metodu. Modelyje (8) nagrinėjama difuzija dėl koncentracijos kitimo visiems komponentams. Modelio (8) koeficientai, kurie laikomi neapibrėžtais ir bus išgaunami iš eksperimentinių ir modeliuotų

rezultatų atitikimo yra šie: interdifuzijos dėl koncentracijos kitimo koeficiento reikšmė paviršiniame augančios dangos sluoksnyje D^0 , segregacijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje S_0 , defektų koncentracijos nuo gylio priklausomybė U (U išraiška priklauso nuo dviejų parametų l ir U_0) bei santykinų srautų ir prilipimo koeficiento sandaugos $k_{ip}i_C, k_{ip}i_{Ni}$. Kitų parametų reikšmės yra apibrėžtos iš eksperimentinių duomenų. Išvardintų neapibrėžtų parametų reikšmės, gautos sutapatinus sumodeliuotas ir eksperimentines koncentracijų kreives, yra pateiktos pirmoje lentelėje. Sluoksnio storis, naudotas skaičiavimuose, yra $h = 4,6 \cdot 10^{-10}$ m.

3.1 lentelė. Neapibrėžtų parametų reikšmės, gautos sutapatinus sumodeliuotas ir eksperimentines koncentracijų kreives

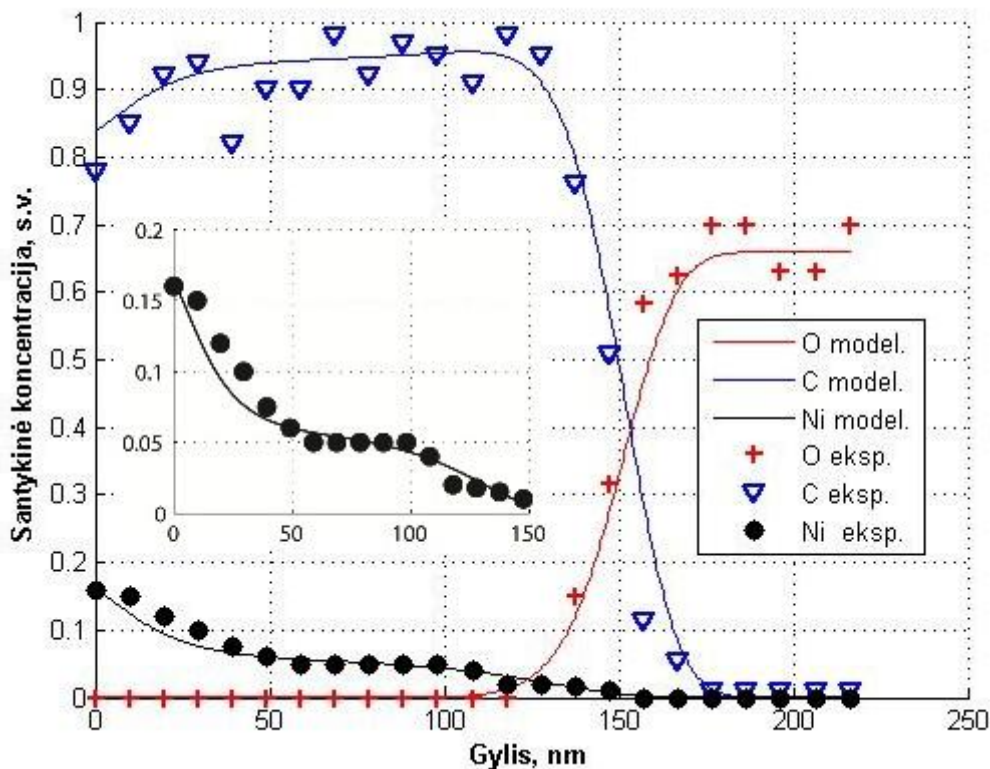
	T=500°C			T=300°C
	Ni koncentracija 7 %	Ni koncentracija 15 %	Ni koncentracija 30 %	Ni koncentracija 15 %
S_0, s^{-1}	146			<15
$D^0, m^2/s$	$2 \cdot 10^{-16}$			$3 \cdot 10^{-17}$
l, nm	31	62	66	62
U_0	0,64	0,75	1	1

Sutapatintų modeliutų (vientisos linijos) ir eksperimentinių [7] (taškinės linijos) visų komponentų koncentracijų kreivių grafikai pateikti 3.1-3.4 paveiksluose. Sutapatinimai yra atlikti skirtingiems nikelio kiekiams dangoje (3.2-3.4 paveikslai) ir skirtingoms padėklo temperatūroms (3.1, 3.3 paveikslai). Paveiksluose 3.1-3.4 pastebime, kad visais atvejais ir visiems komponentams gaunamas geras sumodeliuotų ir eksperimentinių [7] koncentracijų kreivių atitikimas, kas rodo modelio (8) tinkamumą. Paveiksluose 3.2-3.4 pastebime, kad esant 500°C padėklo temperatūrai, tiek sumodeliuota, tiek eksperimentinė nikelio santykinė koncentracija yra didžiausia paviršiuje ir monotoniškai mažėja gyliui didėjant, kai esant 300°C padėklo temperatūrai (3.1 paveikslas), nikelio koncentracijos priklausomybė nuo gylio yra nei didėjanti, nei mažėjanti beveik visame dangos gylyje (išskyrus gylius, kuriuose yra dangos ir padėklo sąlytis).



3.1 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylio profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 15% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 300°C.

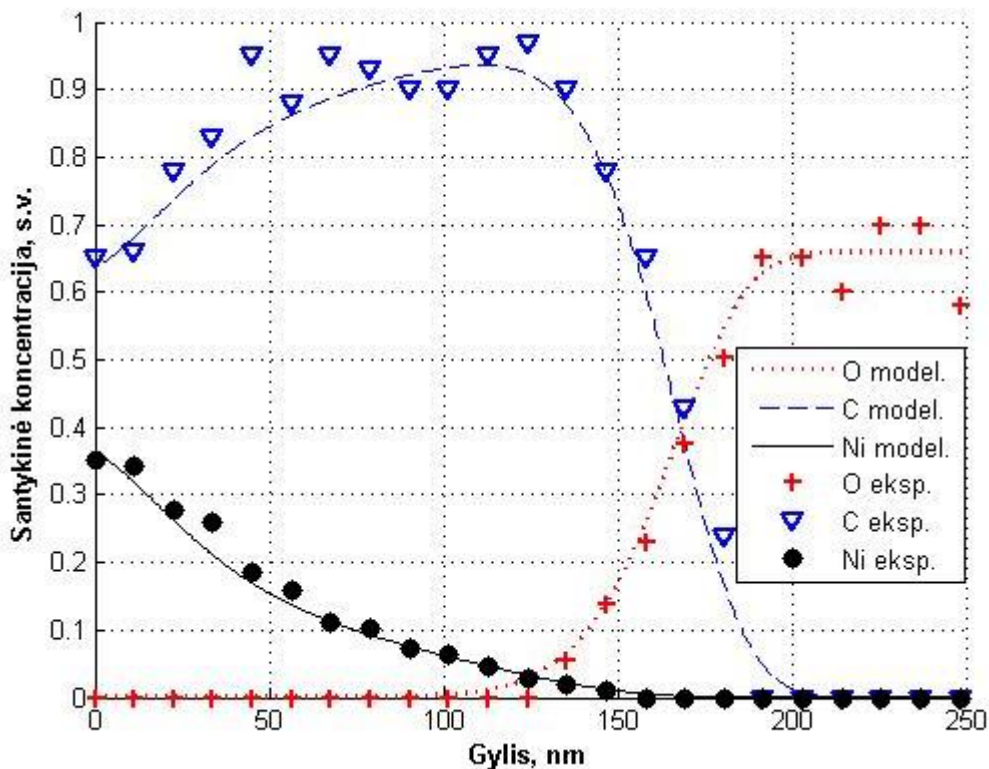
Difuzijos koeficiento reikšmė D^0 , su kuria buvo gautas eksperimentinių ir modelių kreivių atitikimas, atitinka duomenis, pateiktus [100]. Remiantis [100] ir Arrhenius lygtimi ([100] šaltinyje neduota reikiamo difuzijos koeficiento reikšmė 500°C temperatūrai), eksperimentinė anglies difuzijos koeficiento nikelyje reikšmė yra $9.9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$. Pastebime, kad eksperimentinė anglies difuzijos koeficiento nikelyje reikšmė yra tos pačios eilės kaip interdifuzijos koeficientas D^0 , kuris buvo gautas tapatinant eksperimentines ir modeliuotas koncentracijų kreives. Taip pat buvo gautas atitikimas lyginant eksperimentinį [100] anglies difuzijos nikelyje ilgį per laiko vienetą $\lambda_1 = 6.3 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ($\lambda_1 = \sqrt{4D_{\text{eksp}}t}$) su suskaičiuotu paviršinės segregacijos ilgiu paviršiniuose sluoksniuose per laiko vienetą $\lambda_2 = 6.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ($\lambda_2 = S_0ht$, skaičiuojant ilgus $t=1$ abiem atvejams).



3.2 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylio profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 7% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C.

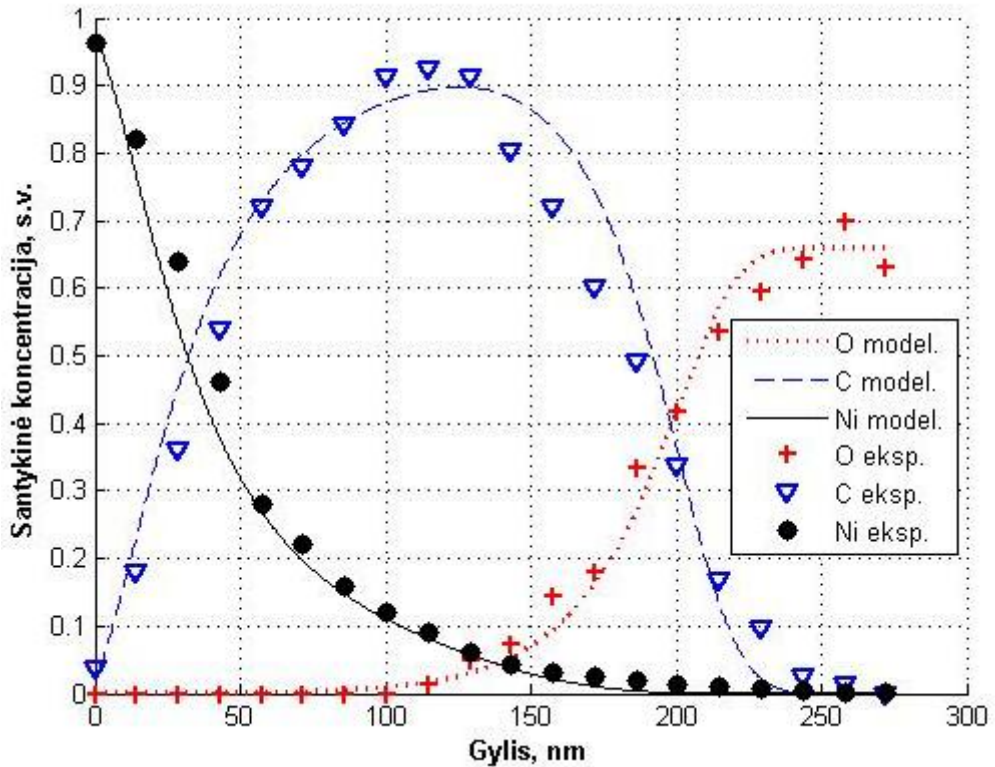
Remiantis [7], koloninės Ni:C plonų dangų struktūros buvo stebimos esant 300°C padėklo temperatūrai ir 15% nikelio koncentracijai dangoje, kas rodo intensyvią paviršinę difuziją šioje temperatūroje. Reiktų paminėti, kad kolonos yra nikelio karbido fazės. Pakėlus padėklo temperatūrą iki 500°C stebimas visiškas nikelio ir anglies fazių atsiskyrimas ir formuojasi grynos nikelio ir anglies fazės. Esant padėklo temperatūroms 300 ir 500 °C pakartotinės nukleacijos tikimybė maža. Be to, esant padėklo temperatūrai 500 °C ir nikelio koncentracijai dangoje 7 ar 15 %, dangos augimo metu suformuojamos nikelio kolonos, kurių diametras didėja artėjant prie paviršiaus, kai tuo tarpu, esant nikelio koncentracijai dangoje 30% ir tai pačiai padėklo temperatūrai, plona danga sudaryta iš kintamo storio (dešimčių nanometrų) nikelio sluoksnio, esančio ant anglies sluoksnio.

Paviršinė difuzija nėra įtraukta į modelį (8) todėl, kad šiuo atveju nagrinėjame vienmatį atvejį (visų plonos dangos komponentų koncentracijas tik gylyje) ir paviršinės difuzijos procesas nekeičia komponentų koncentracijų paviršiniame sluoksnyje.



3.3 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylis profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 15% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C.

Horizontalūs komponentų pasiskirstymo gylyje profiliai, kurie buvo gauti dangai, augintai ant 300 °C temperatūros padėklo, buvo sumodeliuoti su santykinai žema segregacijos koeficiento reikšme paviršiniame sluoksnyje S_0 , kuri buvo apie 10 kartų mažesnė nei ta, su kuria buvo gautas atitikimas 500 °C padėklo temperatūrai ir skirtingos nikelio koncentracijomis. Be to, tokie horizontalūs komponentų pasiskirstymo gylyje profiliai yra gaunami sprendžiant lygčių sistemą $dc_A^{(i)} / dt = (dc_A^{(i)} / dt)_{Ad}$ $A \in \{SiO_2, C, Ni\}, i = \overline{1, N}$, kurioje, lyginant su modeliu (8), paliktas tik adsorbcijos procesas, o difuzijos dėl koncentracijos kitimo sluoksniuose ir paviršinės segregacijos procesai neįtraukti. Taigi, difuzijos dėl koncentracijos kitimo sluoksniuose ir paviršinės segregacijos procesų įtaka elementų pasiskirstymui gylyje yra labai nežymi, kai padėklo temperatūra yra 300 °C.

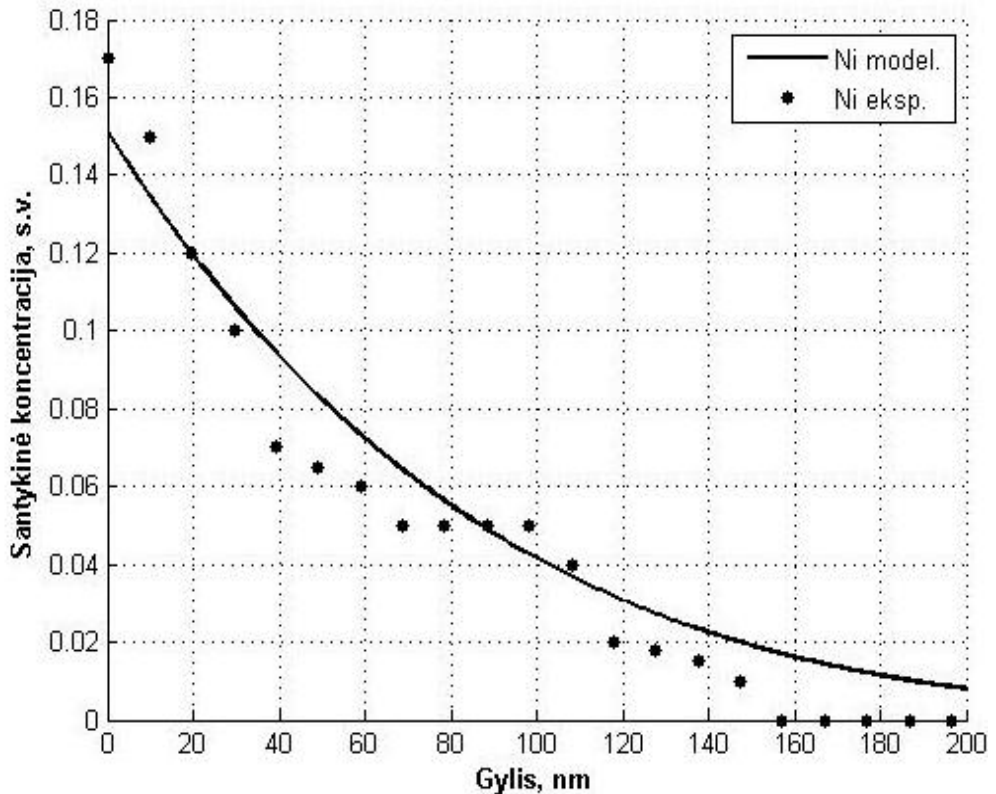


3.4 pav. Eksperimentiniai [7] (taškinės kreivės) ir sumodeliuoti (vientisos kreivės) Ni, C, O gylio profiliai, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 30% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C.

3.2 paveiksle parodytos sutapatintos eksperimentinės (taškinės kreivės) ir modeliuotos koncentracijų kreivės komponentams C, Ni, O, kai padėklo temperatūra 500 °C ir nikelio koncentracija dangoje 7 %. Antrame paveiksle pastebime, kad tiek eksperimentiškai matuota, tiek modeliuota nikelio santykinė koncentracija gylyje nuo 50 nm iki 100 nm nei didėja, nei mažėja ir apytiksliai lygi 5%, kai paviršiniuose sluoksniuose (gyliuose iki 50 nm) nikelio santykinė koncentracija didėja, kai artėjama prie paviršiaus ir paviršiuje pasiekia maksimalią reikšmę, kuri siekia 16%. 3.3, 3.4 paveiksluose pateiktos sutapatintos eksperimentinės (taškinės kreivės) ir modeliuotos koncentracijų kreivės komponentams C, Ni, O, kai padėklo temperatūra 500 °C ir nikelio koncentracijos dangoje 15 ir 30 % atitinkamai. 3.3, 3.4 paveiksluose pastebime, kad ir eksperimentinė, ir sumodeliuota nikelio santykinė koncentracija mažėja didėjant gyliui pagal panašią į eksponentinę priklausomybę visame dangos gylyje. Svarbu paminėti, kad nikelio santykinės koncentracijos didėjimas artėjant prie paviršiaus sumodeliuotose koncentracijų kreivėse buvo gautas įtraukus paviršinės segregacijos procesą, kuris aprašytas (4) sistema. Taip pat pastebėsime, kad jei paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientai

nepriklausytų nuo gylio, tai tik panašias į eksponentinę priklausomybę nikelio pasiskirstymo gylyje kreives, kurias pastebime tik 3.3, 3.4 paveiksluose, galėtume gauti su (8) modeliu. Laikant paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientus nepriklausomus nuo gylio, negalėtume gauti reikiamos eksperimentinės nikelio koncentracijos kreivės formos, kai nikelio koncentracija dangoje 7% (pateikta 3.2 paveiksle), t.y. nepavyktų suskaičiuoti tokio koncentracijų profilio, kad gylyje iki 40 nm nikelio koncentracija mažėja santykinai sparčiai, o tuo pat metu gylyje nuo 40 nm iki 100 nm nikelio koncentracija nei mažėtų, nei didėtų. Nikelio gylio profilis, sumodeliuotas laikant paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientus gylyje pastovius, pateiktas 3.5 paveiksle. Šiame paveiksle pastebime, kad gyliuose nuo 0 iki 40 nm, sumodeliuota Ni koncentracija didėjant gyliui mažėja lėčiau nei atitinkama eksperimentiškai matuota nikelio koncentracija, o tuo tarpu, kai gyliuose, nuo apytiksliai 40 nm iki 100 nm, eksperimentinė nikelio koncentracija kinta nežymiai, o sumodeliuota nikelio koncentracija šiuose viduriniuose dangos gyliuose mažėja žymiai sparčiau. Laikant cheminės difuzijos ir paviršinės segregacijos koeficientus gylyje pastovius, yra nesunku pagerinti (lyginant su 3.5 pav. rezultatu) sumodeliuotų ir eksperimentinių kreivių atitikimą gyliuose nuo 0 iki 40 nm, tam reiktų tiesiog didinti paviršinės segregacijos koeficientą, ir tuomet gautume, kad sumodeliuota ir eksperimentinė kreivė geriau (nei pateikta 3.5 paveiksle) sutaptų gyliuose nuo 0 iki 40nm. Bet tokiu atveju, pablogėtų sumodeliuotos ir eksperimentinės kreivių sutapimas viduriniuose dangos gyliuose. Analogiškai, laikant cheminės difuzijos ir paviršinės segregacijos koeficientus gylyje pastovius ir bandant pagerinti 3.5 paveiksle pateiktą sumodeliuotų ir eksperimentinių kreivių atitikimą viduriniuose gyliuose, gaunamas minėtų kreivių atitikimo blogėjimas mažuose gyliuose. Taigi, priėmus prielaidas apie nuo gylio priklausančius paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientus (5), (6), modeliu (8) gaunamos koncentracijų nuo gylio priklausomybės sutampa su eksperimento [7] kreivėmis visoms nikelio koncentracijoms. Taigi, darome išvadą, kad paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientai priklauso nuo gylio.

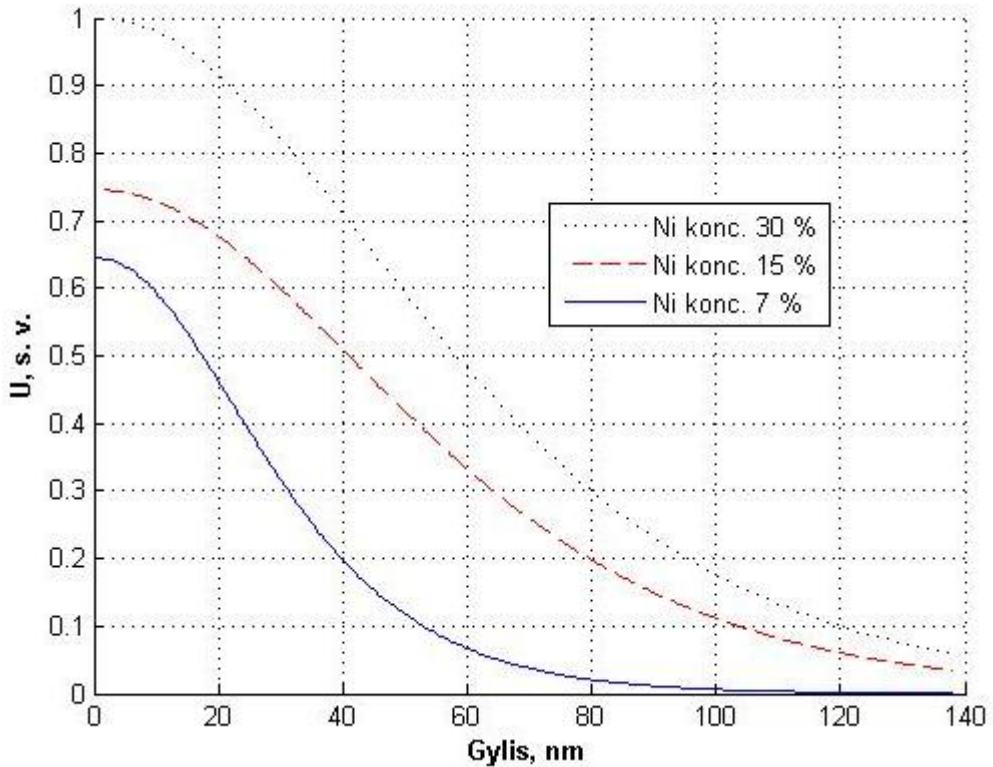
Tokios formos segreguojančio į paviršių komponento gylio profiliai, kaip 3.2 paveiksle pateikta eksperimentinė nikelio koncentracijos nuo gylio priklausomybė, yra eksperimentiškai stebimi, pavyzdžiui, ir C:Si užaugintose plonose dangose [101].



3.5 pav. Eksperimentinis [7] (taškinė kreivė) ir sumodeliuotas (vientisa kreivė) Ni pasiskirstymo gylyje profilis, kai nikelio koncentracija dangoje yra apie 7% ir padėklo temperatūra dangos augimo metu 500°C. Modeliuojant paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientai buvo laikomi pastoviais visame dangos gylyje.

Modeliuodami priimame prielaidą, kad plonos dangos elementų C ir Ni ir padėklo medžiagos SiO₂ maišymasis vyksta ne vien dėl jonų atatrunkos spektroskopijos taikymo matuojant komponentų gylio profilius, bet dėl padėklo medžiagos sąveikos su krentančiais Ni, C jonais, kurių labiausiai tikėtinos energijos buvo 40 ir 20 eV atitinkamai.

3.6 paveiksle pateiktos defektų koncentracijos priklausomybės nuo gylio U grafikai, su kuriomis buvo gautas modeliuotų ir eksperimentinių koncentracijų kreivių atitikimas.



3.6 pav. Funkcijų U , su kuriomis buvo gautas sumodeliuotų ir eksperimentinių kreivių atitikimas trimis nagrinėtoms nikelio koncentracijoms dangoje, grafikai. Funkcija U apibūdina defektų koncentracijos priklausomybę nuo gylio.

Priklausomybės U pateiktos visoms trimis 7, 15, 30 % nikelio koncentracijoms dangoje. Matome, kad defektų koncentracija priklauso ir nuo nikelio koncentracijos dangoje. Iš 3.6 paveikslo pastebime, kad esant 7% nikelio koncentracijai dangoje, funkcijos U reikšmės reikšmės mažėja žymiai greičiau nei esant nikelio koncentracijoms 15% ar 30%. Taigi, 3.6 paveiksle matome, kad esant 7% nikelio koncentracijai dangoje, U reikšmės dangos gylyje nuo 60 nm iki 100 nm yra mažiausiai 10 kartų mažesnės už U reikšmę paviršiniame sluoksnyje, kas reiškia, kad ir paviršinės segregacijos bei cheminės difuzijos koeficientų reikšmės gylyje nuo 60 nm iki 100 nm yra atitinkamai mažesnės (paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientų priklausomybės nuo gylio yra apibrėžtos (6), (7) lygybėse). Svarbu paminėti, kad 3.2 paveiksle būtent dėl santykinai mažų paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientų reikšmių augančios dangos gylyje nuo 50 nm iki 100 nm buvo gauta ir lėtai mažėjanti nikelio koncentracijos priklausomybė minėtuose gyliuose. Funkcijos U mažėjimo greitį lemia charakteringojo gylio l reikšmė, kuri nurodo gylį, per kurį paviršinės segregacijos ar cheminės difuzijos koeficiento reikšmė sumažėja apie 2,5 karto, lyginant su reikšme

paviršiniame sluoksnyje. Dangai, kurioje nikelio koncentracija 7%, atitikimas tarp modeliuotų ir eksperimentinių kreivių buvo gautas esant santykinai mažai l reikšmei (32 nm), kai kitais nikelio koncentracijų dangoje atvejais l buvo 62 nm ar 66 nm. Galime pastebėti, jog tokius komponentų pasiskirstymo gylyje profilius, kad viduriniuose dangos gyliuose nikelio koncentracija kinta santykinai lėtai, koks yra nikelio profilis 3.2 paveiksle, gauname tada, kai charakteringojo ilgio reikšmė yra ženkliai mažesnė už nusodintos dangos storį. Atveju, kuris pateiktas 3.2 paveiksle, charakteringasis gylis l yra apie 5 kartus mažesnis už dangos storį. 3.3 ir 3.4 paveiksluose pateiktais modeliavimo atvejais charakteringojo gylio l reikšmė buvo apie tris kartus mažesnė už dangos storį, kas pasireiškia nikelio koncentracijos monotonišku mažėjimu, kai gylis didėja.

Rezultatai, pristatyti 3.1 - 3.6 paveiksluose ir 3.1 lentelėje, yra publikuoti straipsnyje pavadinimu „Kinetics of Ni:C thin film composition formation at different temperatures and contents of nickel“.

Ni:C plonų dangų fazinė struktūra kaip funkcija nuo padėklo temperatūros ar elementinės sudėties yra nagrinėjama darbuose [3, 5, 9, 14], bet šiuose darbuose nėra stebima paviršinė segregacija santykinai aukštoje padėklo temperatūroje. Nesunku numatyti, kad visais atvejais, nagrinėtais [3, 5, 9, 14] komponentų koncentracijų gylyje kreivės turi panašią formą į tas, kurios pateiktos 3.1 paveiksle, kuriame Ni ir C santykinės koncentracijos nekinta dangos gylyje.

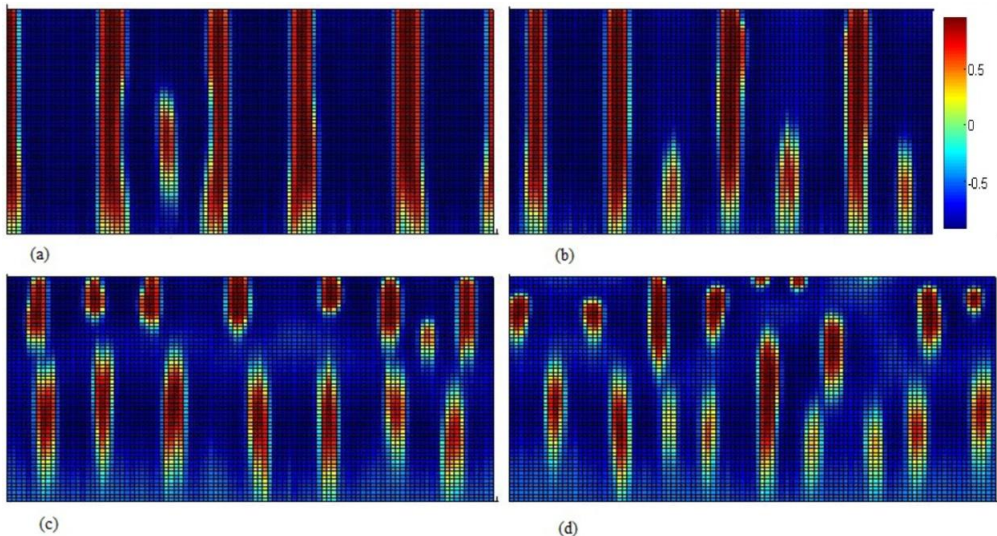
Modeliavimas parodė, kad paviršinės segregacijos procesas (4 sistema) dominuoja prieš cheminės difuzijos procesą (3 sistema), kai padėklo temperatūra 500°C, nes, pavyzdžiui, nelygybė $\left| \left(\frac{dc_{Ni}^{(1)}}{dt} \right)_{Seg} / \left(\frac{dc_{Ni}^{(1)}}{dt} \right)_{Dif} \right| > 10$ galioja visiems trimis nikelio koncentracijos atvejams 500°C padėklo temperatūroje.

3.2. Fazių atsiskyrimo, vykstančio plonų dangų augimo metu, modeliavimo rezultatai

Fazių atsiskyrimo plonų dangų nusodinimo metu modeliavimas buvo atliekamas 60×100 matmenų tinklelyje ($N_1 = 60, N_2 = 100$) su periodinėmis kraštinėmis sąlygomis, kurios pritaikytos vertikaliuose dvimačio modeliavimo regiono kraštinėse. Visoms šiame skyrelyje pateiktiems modeliavimo rezultatams, atstumas tarp gretimų taškų erdvės taškų dvimačiame tinklelyje h yra lygus trim tarpatominiams atstumams (tarpatominį atstumą laikome lygų $2,3\text{Å}$). Taip pat laikome, kad dangos paviršius išlieka lygus per jos nusodinimą bei nusodinamų dangos komponentų sąveika su padėklo medžiaga nėra nagrinėjama. Pradiniu laiko momentu kintamojo φ reikšmės yra atsitiktinai pasiskirsčiusios paviršiniame sluoksnyje. φ yra tolygiai pasiskirstęs intervale $[2c-1-0.01, 2c-1+0.01]$, kur c yra vidutinė komponento A koncentracija plonoje dangoje. Toliau panagrinėsime, kokią įtaką plonų dangų sandarai daro tokie nagrinėjamo modelio (24) parametrai, kaip nusodinimo greitis, difuzijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje D_0 , paviršinė difuzija ir komponentų koncentracijos plonoje dangoje. Norint suskaičiuoti, kaip kinta reikšmės $\varphi^{i,j,t}, i = \overline{1, N_1}, j = \overline{1, N_2}$ per dviejų dangos komponentų nusodinimą vienu metu, netiesinė algebrinių lygčių sistema (24)

sprendžiama apytiksliais metodais. Gauti vaizdai, kurie atitinka plonų dangų šoninius pjūvius ir buvo gauti keičiant paminėtų parametrų reikšmes, pateikti paveiksluose 3.7, 3.8, 3.10, 3.12, 3.15. Visi pateikti plonų dangų šoniniai pjūviai paimti iš karto, kai pasibaigia dangos augimas, t.y. kai nusodinamų komponentų santykiniai srautai tampa lygūs 0 (pasibaigus dangos augimui sistema (24) nėra toliau sprendžiama modeliuojant tik fazių atsiskyrimo procesą). Visuose paveiksluose šoninių pjūvių sritys, kuriose φ yra lygus 1 (komponento A fazė), yra nuspalvintos ruda spalva, o sritys, kuriose φ yra lygus -1 (komponento B fazė), yra nuspalvintos mėlyna spalva. Kitos spalvos rodo, kad atitinkamame regione komponentai A ir B yra susimaišę.

Difuzijos koeficiento D_0 ir augimo greičio įtaka. 3.7 paveiksle yra pateikti sumodeliuoti šoniniai plonų dangų pjūviai esant skirtingiems dangos augimo greičiams. 3.7 paveiksle pateiktuose skaičiavimuose augimo greitis buvo keičiamas nuo 20 iki 80 (sluoksnių/s), šoninis vaizdas, gautas su 100 sluoksnių/s augimo greičio reikšme, yra pateiktas paveiksle 3.8b. Visi kiti modelio (24) parametrai buvo laikomi fiksuotais ir jų reikšmės pateiktuose skaičiavimuose yra tokios: $b=3,5$, $a=3,5^2$, $\gamma=1,66h$ (γ skaitine verte lygus $1,66h$, jų matavimo vienetai nėra tie patys), $l=5h$ (h yra skaičiavimuose naudojamo sluoksnio storis), $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ m²/s, visi keturi prilipimo koeficientai buvo laikomi lygiais tarpusavyje, komponentų tūrinės koncentracijos plonoje dangoje: komponento A 25%, komponento B 75%. Modeliuojamas plonos dangos augimo laikas visuose skaičiavimuose yra parinktas toks, kad su naudojama augimo greičio reikšme danga užaugtų 60 sluoksnių aukščio.



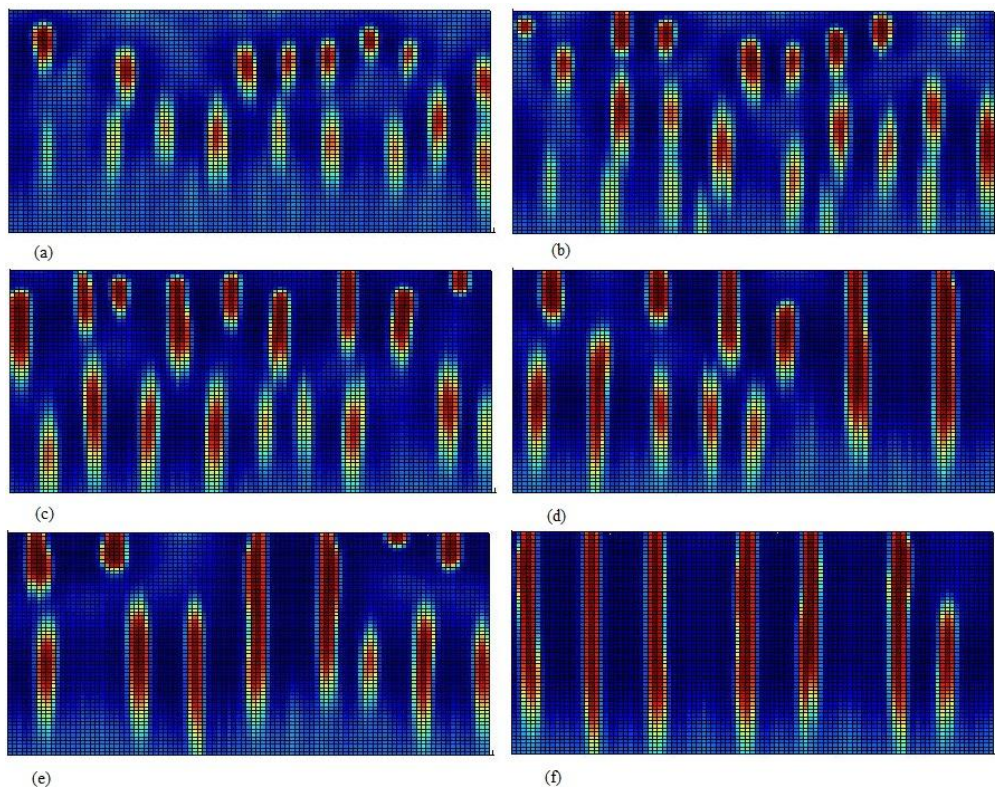
3.7 pav. Dangų šoninių pjūvių vaizdai, gauti su skirtingais augimo greičiais (visi kiti parametrai laikyti pastoviais). Augimo greičių reikšmės, naudotos pateiktuose skaičiavimuose, yra: $V_{ad}=20$ sluoksniai/s (a), $V_{ad}=40$ sluoksniai/s (b), $V_{ad}=60$ sluoksniai/s (c), $V_{ad}=80$ sluoksniai/s (d).

3.7 paveiksle pastebime, kad esant mažiausiems modeliuotiems augimo greičiams 20 sluok/s (3.7a pav.) ir 40 (3.7b pav.) sluok/s, plonos dangos yra koloninės struktūros. Šiais atvejais kolonų aukštis yra ribojamas tik modeliuojamo dangos storio reikšmės (modeliuojamas dangos storis lygus 60 sluoksnių). Kai dangos augimo greitis padidinamas iki 60 sluok/s, nei vienos iš komponento A kolonų aukštis nebesiekia viso modeliuojamo dangos storio reikšmės, bet vis dar stebimas komponento A kolonų augimas, kurių daugumos aukštis dar siekia apie pusę modeliuojamo dangos storio. Iš 3.7d ir 3.8b vaizdų pastebime, kad augimo greičio padidinimas iki 80 sluok/s ir 100 sluok/s, atitinkamai, pasireiškia komponento A kolonų aukščio mažėjimu. Atsižvelgiant į tai, kad pateikti vaizdai yra šoniniai dangų pjūviai, 100 sluok/s augimo greičio atveju gaunamos komponento A nanodalelės, kurios apsuptos komponento B fazė, bei komponento A nanodalelės yra apylygio aukščio ir diametro. Taigi, pastebime, kad plonų dangų nanostruktūra gali būti kontroliuojama keičiant dangos augimo greitį. Didindami dangos augimo greitį, stebime plonos dangos nanostruktūros pasikeitimą iš koloninės struktūros (su kolonomis statmenomis padėklui) į granuliuotą struktūrą. Komponento A nanodalelių vidutinio aukščio priklausomybė nuo D_0/V_{ad} (difuzijos koeficiento D_0 ir augimo greičio santykio) yra pateikta 3.9 paveiksle, kuriame skritulio formos taškai buvo gauti iš 3.7 ir 3.8b paveikslų duomenų, kur buvo keičiamas tik augimo greitis. Iš skritulio formos taškų išsidėstymo pastebime, kad didėjant augimo greičiui, komponento A vidutinis nanodalelių aukštis mažėja. Vidutinis komponento A nanodalelių aukštis buvo įvertintas iš vieno suskaičiuoto šoninio dangos pjūvio duomenų. Kiekviename šoniniame dangos pjūvyje buvo nuo 5 iki 18 individualių komponento A nanodalelių, iš kurių buvo įvertintas vidutinis jų aukštis. Svarbu paminėti, kad maksimali kolonų aukščio reikšmė, matoma 3.9 paveiksle, negali viršyti 60 sluoksnių dydžio (modeliuojamas dangos storis), taigi tai nėra kritinė reikšmė, bet maksimumas, sukurtas pasirenkant modeliuojamą dangos storio reikšmę.

Lygindami šoninius pjūvius, kurie gauti naudojant skirtingas dangos augimo greičio reikšmes ir yra pateikti 3.7 ir 3.8b paveiksluose, galime pastebėti, kad didindami augimo greitį, gavome visas tris minėtas struktūrines zonas atitinkančius šoninus vaizdus. Vaizdas, gautas su didžiausia augimo greičio reikšme 3.8b, priskirtinas III struktūrinei zonai, vaizdai 3.7c ir 3.7d, kuriuose vidutinis komponento kolonų aukštis yra lygus apie pusei modeliuojamo dangos storio, priskirtini T struktūrinei zonai. Vaizdai 3.7a ir 3.8b, kurie gauti su mažiausiomis iš nagrinėtų augimo greičio reikšmių, priskirtini II struktūrinei zonai. Detaliau panagrinėję 3.7a paveiksle pateikto dangos šoninio pjūvio paviršinio sluoksnio komponentų koncentracijas pastebime (komponentų koncentracijos, žinant φ reikšmės iš šoninio pjūvio, randamos pagal (11) formules), kad komponento A koncentracija elemento B fazės paviršiniuose sluoksniuose svyruoja nuo 2,5% iki 5%, be to komponento B koncentracija elemento A fazės kolonų paviršiniuose sluoksniuose svyruoja apie 2%. Kadangi šoninis vaizdas 3.7a buvo paimtas ir karto po to, kai buvo nutraukti komponentų A bei B srautai į dangos paviršių, ir visuose 3.7 paveiksle pateiktuose skaičiavimuose visi prilipimo koeficientai buvo laikomi lygūs tarpusavyje, tai difuzijos koeficiento reikšmė $D_0=6.9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ yra visiškai

pakankama, kad jau paviršiniame sluoksnyje nei vieno iš komponentų koncentracija kito komponento fazės paviršiniame sluoksnyje neviršytų 5%, kuriai esant pakartotinė nukleacija augančios dangos paviršiuje, kaip matome ir 3.7a paveikslo, nevyksta. Tuo tarpu 3.7b paveiksle, kuris buvo skaičiuotas augimo greitį padidinus du kartus, lyginant su 3.7a paveikslu (difuzijos koeficiento reikšmės paviršiniame ir tūriniuose sluoksniuose laikytos tos pačios), komponento A koncentracija elemento B fazės paviršiniuose sluoksniuose svyruoja nuo 5% iki 15%, be to komponento B koncentracija elemento A fazės kolonų paviršiniuose sluoksniuose neviršija 5%. Taigi, dangos augimo greičio padidinimas 2 kartus padidino komponento A koncentraciją elemento B fazės paviršiniuose sluoksniuose (nagrinėjame dangą, kuri užaugusi iki 60 sluoksnių storio) nuo 2,5-5% iki 5-15%, bet padidėjusios A koncentracijos, kaip pastebime iš 3.7b paveikslo, vis dar nepakanka pakartotinei komponento A fazės nukleacijai augančios dangos paviršiuje, bet tolesnis augimo greičio didinimas iki 60 sluoksnių/s (3.7c pav.) indukuoja pakartotinę komponento A nukleaciją fazės B paviršiniuose sluoksniuose.

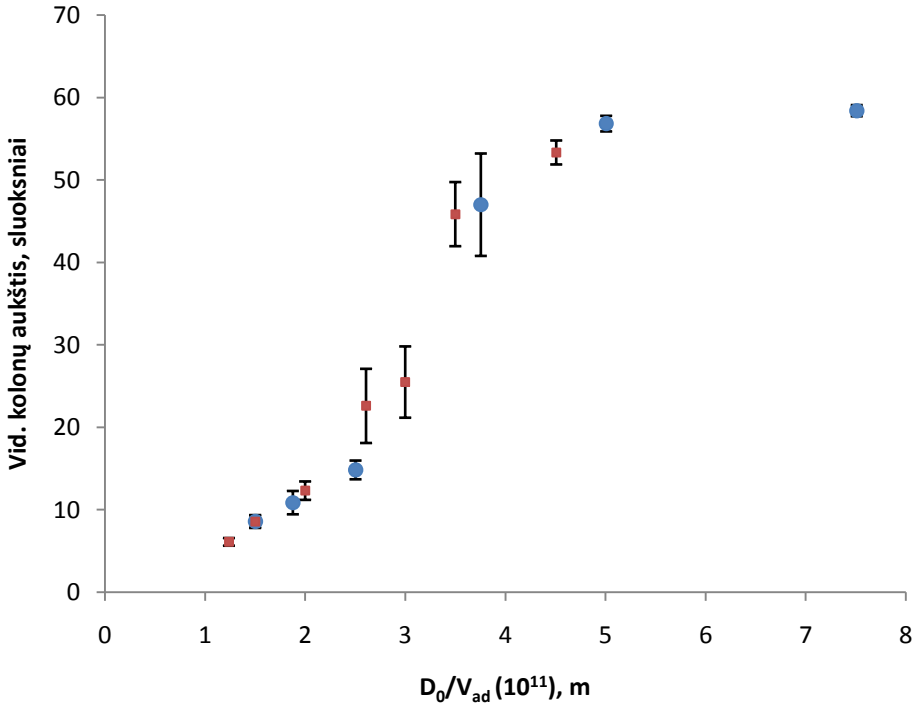
Šoniniai dangų pjūviai, apskaičiuoti su skirtingais efektyviaisiais difuzijos koeficientais D_0 pateikti 3.8 paveiksle. Difuzijos koeficientų reikšmės bet kuriame modeliuojamojo dvimačio tinkelio taške yra skaičiuojamos pagal (26) išraišką. Taigi, keičiantis difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmei D_0 pagal (26) išraišką kinta difuzijos koeficiento reikšmės ir gilesniuose sluoksniuose. Skaičiavimuose, kurių galutiniai šoniniai vaizdai pateikti 3.8 paveiksle, augimo greitis buvo lygus 100 sluok/s. Visos kitos parametrų reikšmės ir komponentų A, B koncentracijos buvo laikytos tokios pačios, kaip 3.7 paveiksle pristatytiems rezultatams. Reikšmės D_0 3.8 paveiksle pateiktuose rezultatuose buvo keičiamos taip: $D_0=5,7 \cdot 10^{-19}$ (a), $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ (b), $D_0=9,2 \cdot 10^{-19}$ (c), $D_0=1,2 \cdot 10^{-18}$ (d), $D_0=1,38 \cdot 10^{-18}$ (e), $D_0=1,61 \cdot 10^{-18}$ (f) (koeficientai visais atvejais yra pateikti vienetais m^2/s). Iš 3.8 paveikslo rezultatų pastebime, kad, didindami koeficientą D_0 , gauname laipsnišką perėjimą iš granuliuotos į koloninę struktūrą, esant augimo greičiui 100 sluok/s. Lygindami paveikslus 3.7a ir 3.8f matome, kad juose koloninės struktūros buvo sumodeliuotos su atitinkamai 20 sluok/s ir 100 sluok/s augimo greičiais bei su atitinkamai $D_0=6,9 \cdot 10^{-19} m^2/s$ ir $D_0=1,61 \cdot 10^{-18} m^2/s$. Taigi, čia pastebime, kad atitinkamai didinant ir augimo greitį, ir difuzijos koeficientą D_0 sumodeliuojamos koloninės struktūros, kas gali reikšti, kad plonos dangos struktūra priklauso nuo difuzijos koeficiento ir augimo greičio santykio. Svarbu pastebėti, kad 3.7a ir 3.8f sumodeliuotose koloninėse struktūrose yra skirtumų, t.y. šiais atvejais akivaizdžiai skiriasi komponento A kolonų diametrai, kurie 3.7a atveju (3.7a atveju skaičiuota mažesniau augimo greičiui ir mažesnei difuzijos koeficiento D_0 reikšmei) yra akivaizdžiai didesni.



3.8 pav. Dangų šoninių pjūvių vaizdai, gauti su skirtingais difuzijos koeficientais D_0 . Difuzijos koeficientų D_0 reikšmės, naudotos pateiktuose skaičiavimuose, yra (vienetais m^2/s): $D_0=5,7 \cdot 10^{-19}$ (a), $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ (b), $D_0=9,2 \cdot 10^{-19}$ (c), $D_0=1,2 \cdot 10^{-18}$ (d), $D_0=1,38 \cdot 10^{-18}$ (e), $D_0=1,61 \cdot 10^{-18}$ (f).

3.7 ir 3.8 paveikslų rezultatai parodo, kad gaunamų šoninių pjūvių struktūra yra kontroliuojama tiek keičiant dangos greitį, tiek difuzijos koeficiento reikšmę D_0 . Norint patikrinti, ar plonos dangos struktūra priklauso nuo difuzijos koeficiento D_0 ir augimo greičio santykio D_0/V_{ad} , nubrėžiama komponentų A kolonų vidutinio aukščio priklausomybė nuo santykio D_0/V_{ad} su standartinėmis vienos σ paklaidomis, kurios yra pateiktos 3.9 paveiksle. 3.9 paveiksle matome, kad standartinės paklaidos yra labai mažos (vos matomos grafike), kai vidutinis komponento A kolonų aukštis yra arba mažesnis už 20 sluoksnių, arba didesnis už 50-55 sluoksnius, kai modeliuojamas visų dangų storis buvo 60 sluoksnių. Šiais atvejais komponento A kolonų aukščio standartinis nuokrypis yra 1-2 sluoksniai, kas yra santykinai mažas dydis palyginus su 3.9 paveikslo padalos verte, kuri lygi 10 sluoksnių. Taigi, pastebime, kad mažiausias kolonų aukščio išsibarstymas gaunamas tada, kai kolonų aukštis yra santykinai mažas lyginant su dangos storiu, arba vidutinis kolonų aukštis yra artimas dangos storiui. 3.9 paveiksle skritulio formos taškai buvo gauti modeliuojant su skirtingais augimo greičiais V_{ad} ir pastoviu D_0 (panaudoti paveikslų 3.7, 3.8b duomenys), o kvadrato formos taškai gauti su skirtingais difuzijos koeficientais D_0 ir pastoviu augimo greičiu V_{ad} (panaudoti 3.8 paveikslo duomenys).

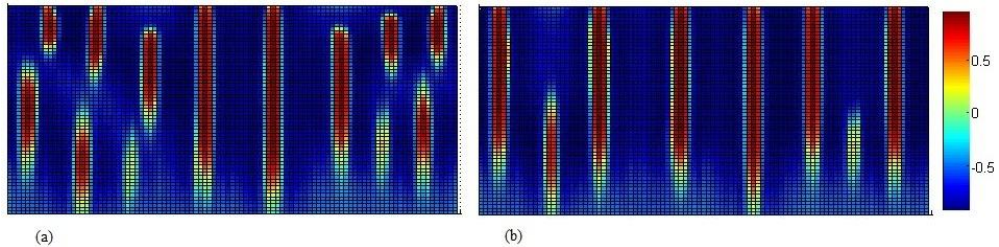
3.9 paveiksle pastebime, kad skritulio ir kvadrato formos taškų kreivės susilieja ir suformuoja bendrą kreivę, kas rodo, kad komponento A vidutinis kolonų aukštis priklauso nuo santykio D_0/V_{ad} . Iš 3.9 paveikslo pastebime, kad esant aukštomis santykio D_0/V_{ad} reikšmėms, plonos dangos yra koloninės struktūros, o esant žemoms D_0/V_{ad} reikšmėms, koloninis plonos dangos augimas pertraukiamas, suformuojamos sferinės ar jai artimos formos nanodalelės, kurios iš visų pusių apsuptos kito komponento faze.



3.9 pav. Komponento A vidutinio kolonų aukščio priklausomybė nuo santykio D_0/V_{ad} su vienos σ dydžio paklaidų juostomis. Imties dydžiai, iš kurių buvo įvertinta vidutinės reikšmės ir paklaidos yra tokie (pradedant nuo mažiausios D_0/V_{ad} reikšmės iki didžiausios): 16, 17, 17, 17, 18, 13, 9, 8, 7, 6, 6, 5. Skritulio formos taškai gauti iš duomenų, kuriuose buvo keistas augimo greitis, o difuzijos koeficientas D_0 laikytas pastovus. Kvadrato formos taškai gauti iš duomenų, kuriuose buvo keistas difuzijos koeficientas D_0 , o augimo greitis laikytas pastovus.

Toliau panagrinėsime vien tik paviršinės difuzijos įtaką plonų dangų sandarai. Paveiksluose 3.8b ir 3.10 pateikti šoniniai plonų dangų pjūviai, kurie buvo sumodeliuoti keičiant difuzijos koeficiento reikšmę vien tik paviršiniame sluoksnyje. Skaičiuojant šoninį pjūvį 3.8b, buvo naudota difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmė $D_{1,j} = 6.9 \cdot 10^{-19} m^2 / s, j = \overline{1, N_2}$, o skaičiuojant vaizdus 3.10a ir 3.10b difuzijos koeficiento reikšmės paviršiniame sluoksnyje buvo atitinkamai $D_{1,j} = 1.04 \cdot 10^{-18}$, $D_{1,j} = 1.6 \cdot 10^{-18} m^2 / s, j = \overline{1, N_2}$. Difuzijos koeficiento

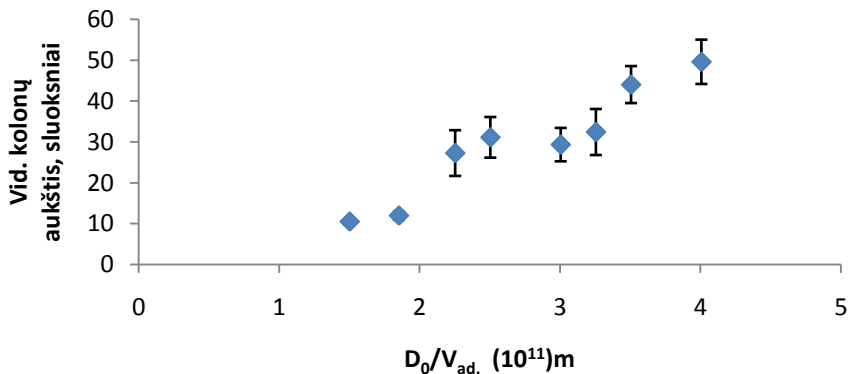
reikšmės tūriniuose sluoksniuose $i = \overline{2, N_1}$ buvo skaičiuojamos pagal (26) išraišką, visiems trimis atvejais 3.8b, 3.10a ir 3.10b naudojant tas pačias D_0 ir l reikšmes. Augimo greitis skaičiuojant 3.8b, 3.10a ir 3.10b buvo fiksuotas ties reikšme 100 sluoksniai/s.



3.10 pav. Paviršinės difuzijos įtaka. Difuzijos koeficiento reikšmės paviršiniame sluoksnyje, kurios naudotos pateiktuose skaičiavimuose, yra tokios (m^2/s): $D_{1,j} = 1.04 \cdot 10^{-18}$ (a),

$$D_{1,j} = 1.6 \cdot 10^{-18} \text{ (b)}.$$

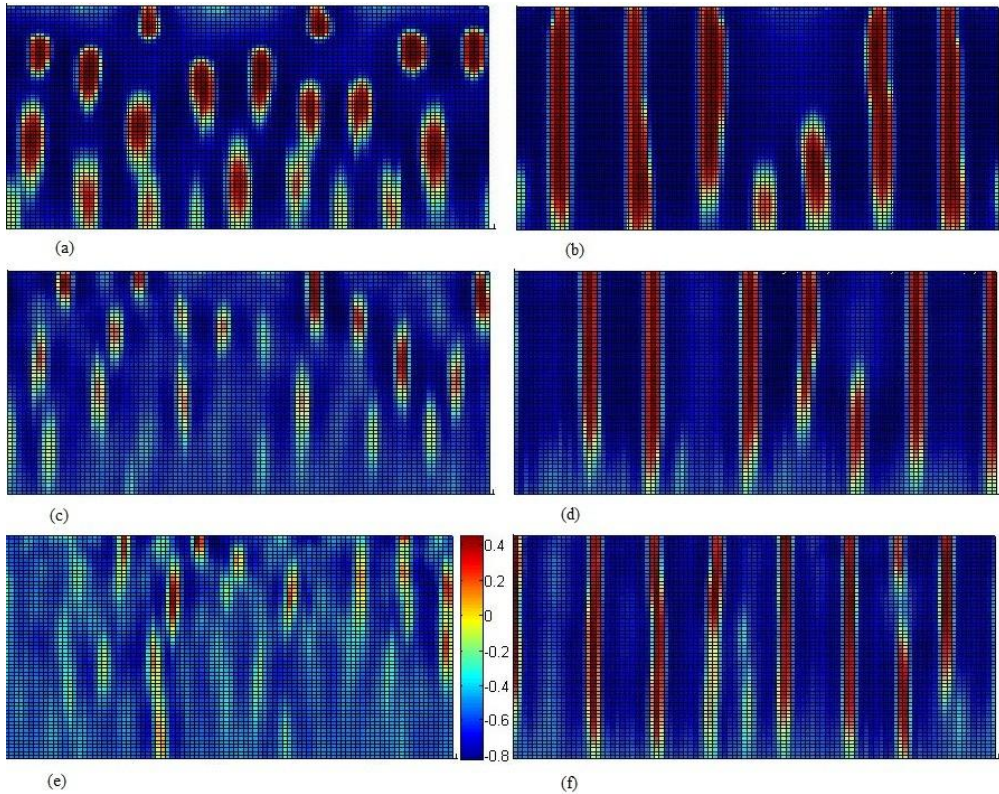
Lygindami 3.8b, 3.10a ir 3.10b paveikslus pastebime, kad difuzijos koeficiento didinimas vien tik paviršiniame sluoksnyje pasireiškia komponento A kolonų laipsnišku ilgėjimu ir esant reikšmei $D_{1,j} = 1.6 \cdot 10^{-18} m^2 / s, j = \overline{1, N_2}$ gauname koloninę dangos sandarą, kuri yra panaši į vaizdą, kuris pateiktas 3.8f paveiksle (3.8 paveiksle buvo keičiamas D_0 ir 3.8f paveiksle naudota $D_0 = 1.6 \cdot 10^{-18} m^2 / s$). Priklausomybė tarp komponento A kolonų aukščio ir santykio $D_{1,j}/V_{ad}$ ir vienos σ dydžio standartinės paklaidos pateiktos 3.11 paveiksle. 3.11 paveikslo taškai gauti su skirtingomis difuzijos koeficiento vien tik paviršiniame sluoksnyje reikšmėmis $D_{1,j}$, augimo greitis visada buvo fiksuotas (kitaip nei 3.9 paveikslo atveju, kur buvo skaičiavimai atlikinėjami keičiant tiek D_0 , tiek augimo greitį V_{ad}).



3.11 pav. Komponento A vidutinio kolonų aukščio priklausomybė nuo santykio $D_{1,j}/V_{ad}$ su vienos σ dydžio paklaidų juostomis. Imties dydžiai, iš kurių buvo įvertintos vidutinės reikšmės ir paklaidos yra tokie (pradedant nuo mažiausios $D_{1,j}/V_{ad}$ reikšmės iki didžiausios): 17, 16, 8, 10, 11, 10, 7, 7.

Lyginami 3.9 paveikslą su 3.11 paveikslu pastebime, kad gauname panašias priklausomybes, kai nagrinėjame komponento A kolonų aukščio priklausomybę nuo $D_{1,j}/V_{ad}$ ir D_0/V_{ad} . Taigi, didindami tiek D_0 (keičiant D_0 difuzijos koeficientai keičiasi ir paviršiniame, ir tūrio sluoksniuose), tiek difuzijos koeficiento reikšmę tik paviršiniame sluoksnyje $D_{1,j}$ stebime panašų komponento A kolonų ilgėjimą, kas rodo, kad šiais atvejais dėl paviršinės difuzijos vyksta plonos dangos sandaros pasikeitimas iš granuluotos į koloninę.

Panagrinėsime difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje D_0 ir charakteringojo gylio l įtaką modeliuojamų plonų dangų tekstūrai. Dangų šoniniai pjūviai, gauti su skirtingomis koeficientų D_0 ir l kombinacijomis, pateikti 3.12 paveiksle. Visi kiti modelio parametrai skaičiuojant pateiktus šoninius pjūvius buvo laikomi fiksuotais. Šiuose skaičiavimuose naudota augimo greičio reikšmė buvo 100 sluoksniai/s.



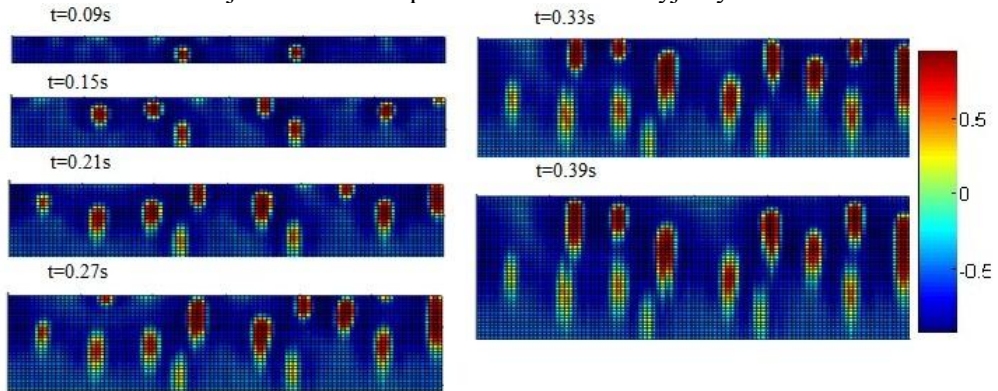
3.12 pav. Dangų šoniniai pjūviai, gauti su skirtingomis difuzijos koeficiento D_0 ir charakteringojo gylio l kombinacijomis. l reikšmės, naudotos skaičiavimuose, yra tokios: $10h$ (a ir b), $2h$ (c ir d), $0,3h$ (e ir f). Reikšmės D_0 , naudotos skaičiavimuose, yra tokios: $D_0=6,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (visas kairysis stulpelis), $D_0=1,61 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ (visas dešinysis stulpelis). Prie (e) paveikslo esantis spalvų stulpelis galioja tik e paveiksliui, likusiuose paveiksluose φ kinta nuo -1 iki 1.

Parametrų D_0 ir l reikšmės, naudotos skaičiavimuose, yra tokios: $D_0=6,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 3.12 (a), (c), (e) paveiksluose (kairysis stulpelis), $D_0=1,61 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ 3.12 (b), (d), 58

(f) paveiksluose (dešinysis stulpelis), $l=10h$ 3.12 (a), (b) paveiksluose (pirma eilutė), $l=2h$ 3.12 (c), (d) paveiksluose (antra eilutė), $l=0,3h$ 3.12 (e), (f) paveiksluose (trečia eilutė). h yra skaičiavimuose naudojamas atstumas tarp dviejų gretimų dvimačio tinkelio taškų arba tiesiog skaičiavimuose naudojamas sluoksnio storis. Su reikšmėmis $D_0=6,9\cdot 10^{-19}$ m²/s ir $D_0=1,61\cdot 10^{-18}$ m²/s, augimo greičio reikšme 100 sluoksniai/s bei $l=5h$ buvo modeliuota anksčiau (rezultatai pateikti atitinkamai paveiksluose 3.8b ir 3.8f), ir su didesne $D_0=1,61\cdot 10^{-18}$ m²/s reikšme buvo gauta koloninė struktūra (žr. paveikslą 3.8f), o esant mažesnei $D_0=6,9\cdot 10^{-19}$ m²/s koloninės struktūros augimas yra pertraukiamas (žr. paveikslą 3.8b). Tokiu būdu šoninius pjūvius, pateiktus paveiksluose 3.8b ir 3.8f, galime lyginti su 3.12 paveikslo kairiojo ir dešinio stulpelių vaizdais, atitinkamai. Paminėsime, kad parametro l reikšmė apibūdina gylį, kuriame difuzijos koeficiento reikšmė yra apie 2,5 karto mažesnė už difuzijos koeficiento reikšmę paviršiuje D_0 . Pasirinkus charakteringojo gylio reikšmę $l=0,3h$, yra stipriai sumažinama tūrinės difuzijos įtaka, pvz. esant $l=0,3h$ difuzijos koeficiento reikšmės jau $i=2$ sluoksnyje (esančiame po paviršiniu dangos sluoksniu) yra apie 200 kartų mažesnės už reikšmę paviršiniame sluoksnyje D_0 . 3.12 paveiksle pastebime, kad koloninės struktūros yra gaunamos visais atvejais, kai $D_0=1,61\cdot 10^{-18}$ m²/s (3.12 paveikslo dešinysis stulpelis), ir charakteringojo gylio l įtaka atrodo nedidelė šiais atvejais. 3.12f paveiksle pastebime, kad ir su l reikšme $0,3h$, kuri reiškia nykstamai mažą tūrinės difuzijos įtaką dangos augimo metu, gaunama koloninė struktūra, kai difuzijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje D_0 yra santykinai didelė. Taigi, galime padaryti išvadą, kad paviršinė difuzija dominuoja koloninio dangų augimo metu. Lygindami dangų šoninius vaizdus 3.12a, 3.8b, 3.12c ir 3.12e pastebime, kad mažesnei difuzijos koeficiento reikšmei paviršiniame sluoksnyje D_0 parametro l įtaka (kartu ir tūrinės difuzijos įtaka) besiformuojančių dangų struktūrai yra aiškiai matoma. 3.12a, 3.8b, 3.12c atvejais pastebime komponento A nanodaleles, apsuptas komponento B faze, visame atitinkamame plonos dangos pjūvio plote, o tuo tarpu 3.12e atveju, kur tūrinės difuzijos įtaka yra mažiausia, stebimi pavieniai regionai, kuriuose komponento A santykinė koncentracija yra apie 0,5 (geltona ar oranžinė spalva pažymėtos sritys 3.12e paveiksle), o didesniame šoninio pjūvio plote (žr. šviesiai mėlyna spalva nuspalvintas sritys) komponentai A ir B yra susimaišę kitokiomis koncentracijomis ir jų santykinės koncentracijos svyruoja ribose 0,15-0,3 ir 0,7-0,85 atitinkamai.

Abibendrinami rezultatus 3.12a, 3.12c ir 3.12e pastebime, kad esant santykinai žemai difuzijos koeficiento reikšmei paviršiniame sluoksnyje D_0 , plonos dangos augimo metu tūrinė difuzija atliko pastebimą vaidmenį fazių atsiskyrimo bei sferos (ar jai artimos) formos nanodalelių formavime. Be to, iš 3.12e ir 3.12f paveikslų galime manyti, kad, atmetus tūrinę difuziją, patektu modeliu yra gaunamas arba abiejų komponentų mišinys modeliuojamoje srityje (žemai difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmei), arba koloninė dangos struktūra (aukštai difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmei). Tokie šoniniai vaizdai, kaip 3.12a (kuriame stebimos ir palyginti gerai atsiskyrusios fazės, ir pertrauktas koloninis augimas), negali būti gaunami atmetus tūrinę difuziją nagrinėjamame modelyje. Norėdami gauti 3.12a vaizdą su parametru rinkiniu, kuris buvo naudotas skaičiuoti vaizdą 3.12f (vaizdas, gautas su atmesta tūrine difuzija),

turėtume visų pirma mažinti difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmę D_0 , kuri buvo naudota skaičiuojant 3.12f vaizdą (mažinant reikšmę D_0 koloninis augimas, stebėtas 3.12f paveiksle, būtų pertrauktas). Dangos augimo greitį laikykime fiksuotu. Kadangi ir dabartiniame 3.12f vaizde pastebime tamsiai pilkų regionų, kuriuose komponentai yra susimaišę, tai toliau mažindami D_0 , gautume tik daugiau regionų, kuriuose dangos komponentai yra susimaišę, taigi, atmetę tūrinę difuziją, negalėtume su nagrinėjamu modeliu gauti šoninio vaizdo, kuriame tuo pat metu būtų stebima ir granuluota dangos struktūra, ir nebūtų stebimi tarpfazinės riboms nepriklausantys regionai, kuriuose dangos komponentai yra susimaišę. Atlikę du papildomus skaičiavimus su charakteringojo gylio reikšme $l=0,3h$ ir ta pačia augimo greičio reikšme, kuri naudota paveiksle 3.12 pateiktuose skaičiavimuose, bet keisdami difuzijos koeficiento reikšmes paviršiniame sluoksnyje (m^2/s) $D_0 = 1,0 \cdot 10^{-18}$, $1,3 \cdot 10^{-18} m^2/s$, gavome, kad su D_0 reikšmėmis $1,3 \cdot 10^{-18} m^2/s$ (vaizdas, skaičiuotas su šia D_0 reikšme nepateiktas) ir $D_0 = 1,61 \cdot 10^{-18} m^2/s$ (vaizdas jau pateiktas 3.12f paveiksle) stebimi koloninės struktūros šoniniai pjūviai. Tuo tarpu mažesnės nei prieš tai dviejų aptartų reikšmės $D_0 = 1,0 \cdot 10^{-18} m^2/s$ atveju, šoniniame pjūvyje, panašiai kaip 3.12e vaizde, yra stebimos keletas kolonos formos sričių, kurios yra turtingesnės komponento A (jose komponento A santykinė koncentracija yra apie 0,7, kolonų aukštis siekia apie pusę modeliuojamo dangos storio), o didesniame šoninio pjūvio plote komponentai A ir B yra susimaišę kitokiomis koncentracijomis ir jų santykinės koncentracijos atitinkamai svyruoja ribose 0,15-0,3 ir 0,7-0,85. Taigi, šie rezultatai patvirtina ankstesnius samprotavimus, kad nenagrinėjant tūrinės difuzijos, gaunama arba koloninė dangos struktūra, arba dangą sudarančių komponentų mišinys su pavieniais klasteriais, ir tai priklauso nuo difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje dydžio.

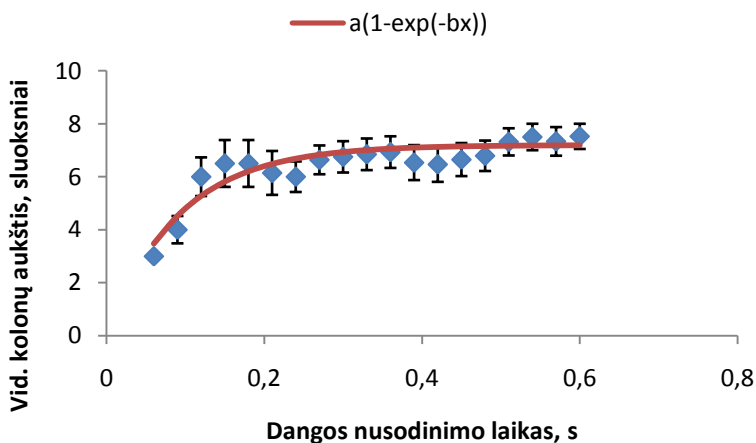


3.13 pav. Šoniniai plonos dangos pjūviai, stebėti skirtingais dangos augimo laiko momentais.

Plonos dangos augimas laike. 3.13 paveiksle pateikta plonos dangos šoninio pjūvio evoliucija laike. Parametrų reikšmės, naudotos skaičiavime yra tokios pačios kaip skaičiuojant 3.8b paveiksle pateiktą vaizdą. 3.8b paveiksle yra pateikta galutinis plonos dangos šoninis pjūvis, kai danga užaugo iki 60 skaičiuojamųjų sluoksnių aukščio. Evoliuciją laike nagrinėjame tuo atveju, kai difuzijos koeficiento D_0 ir

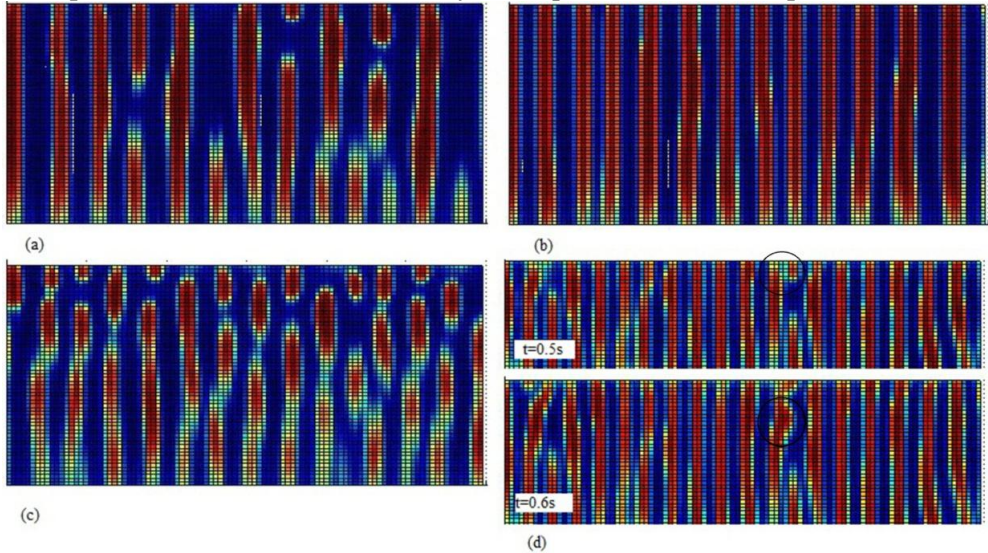
augimo greičio santykio reikšmė yra santykinai maža, taigi, modeliuotas plonos dangos vaizdas gaunamas granuliuotos struktūros su šiomis difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje ir augimo greičio reikšmėmis. Lygindami 3.13 paveiksle pateiktus vaizdus pastebime, kad esant santykinai žemai D_0/V_{ad} reikšmei, fazių atsiskyrimas ir komponento A nanodalelių formavimasis šiuo atveju įvyksta augančios dangos paviršiuje, nors tūrinės difuzijos įtaka yra aiškiai matoma keletu atvejų, pavyzdžiui laiko momentu $t=0,15s$ yra matomi trys komponento A klasteriai, kurie jau yra padengti 2-3 sluoksniais komponento B fazės, o tuo tarpu laiko momentu $t=0,21s$ šie komponento A klasteriai yra didesni žiūrint iš šono (ir padengti 8-9 sluoksniais komponento B fazės), kas rodo matomą tūrinės difuzijos įtaką komponento A klasterių evoliucijai. Priminsime, kad spalvos, išskyrus rudą (gryna komponento A fazė) ir tamsiai mėlyną (gryna komponento B fazė), šoniniuose pjūviuose žymėtų regionus, kuriuose komponentai yra susimaišę. Šoniniame pjūvyje laiko momentu $t=0,39s$ pastebime kelis tamsiai pilkos spalvos regionus paviršiniuose sluoksniuose, kuriuose dangos komponentai yra susimaišę (komponentų A ir B koncentracijos šiose srityse yra 15-20% ir 80-85% atitinkamai), o nagrinėjant paveikslus, gautus su aukštomis D_0/V_{ad} reikšmėmis (3.7a, 3.8f ir juose gautos koloninės struktūros), tokios sritys, kuriose komponentai yra susimaišę, nėra matomos. Taigi, atvejais 3.7a, 3.8f kiekviename dangos šoninio pjūvio taške, išskyrus sąlyčius tarp dviejų fazių, turime gryną vieno ar kito komponento fazę.

Komponento A nanodalelių vidutinio aukščio priklausomybė nuo augimo laiko yra pateikta 3.14 paveiksle. 3.14 paveikslo duomenys buvo gauti iš rezultatų, kurie dalinai buvo pristatyti 3.13 paveiksle. 3.14 paveiksle pastebime, kad komponento A nanodalelių vidutinis aukštis greitai didėja pradinėje augimo etape, kol pasiekiami pastovi vidurkio vertė, nors pastebimi tam tikri svyravimai laike, kurie vyksta dėl naujų komponento A nanodalelių nukleacijos, nes naujų ir iš pradžių mažų klasterių nukleacija laikinai sumažina vidutinį komponento A klasterių aukštį.



3.14 pav. Komponento A vidutinio kolonų aukščio priklausomybė nuo dangos augimo laiko. Imties dydžiai, iš kurių buvo įvertinta vidutinė reikšmė kito nuo 6 (pradinėse augimo stadijose) iki 20 (baigiamosiose augimo stadijose).

3.15 paveiksle pateikti apskaičiuoti dangų šoniniai pjūviai, gauti nustačius skirtingas komponentų koncentracijas dangoje ir skirtingas difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmes D_0 . Komponentų A ir B koncentracijos, nustatytos skaičiavimuose, yra atitinkamai tokios: 35% ir 65% (kairysis stulpelis ar 3.15a ir 3.15c paveikslai), 45% and 55% (dešinysis stulpelis 3.15b ir 3.15d paveikslai).



3.15 pav. Šoniniai dangų pjūviai, gauti esant skirtingoms koncentracijų ir difuzijos koeficiento D_0 kombinacijoms. Komponentų A ir B koncentracijos dangose yra atitinkamai tokios: 35% ir 65% (vaizduose a ir c), 45% ir 55% (vaizduose b ir d). Skaičiavimuose naudotos reikšmės D_0 yra tokios: $D_0=6,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (a), (b), $D_0=3,46 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (c), $D_0=1,84 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (d). Skaičiavimų su reikšme $D_0=1,84 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (d) ir komponentų A ir B koncentracijomis 45% ir 55%, atitinkamai, rezultatai pateikti dviem laiko momentais.

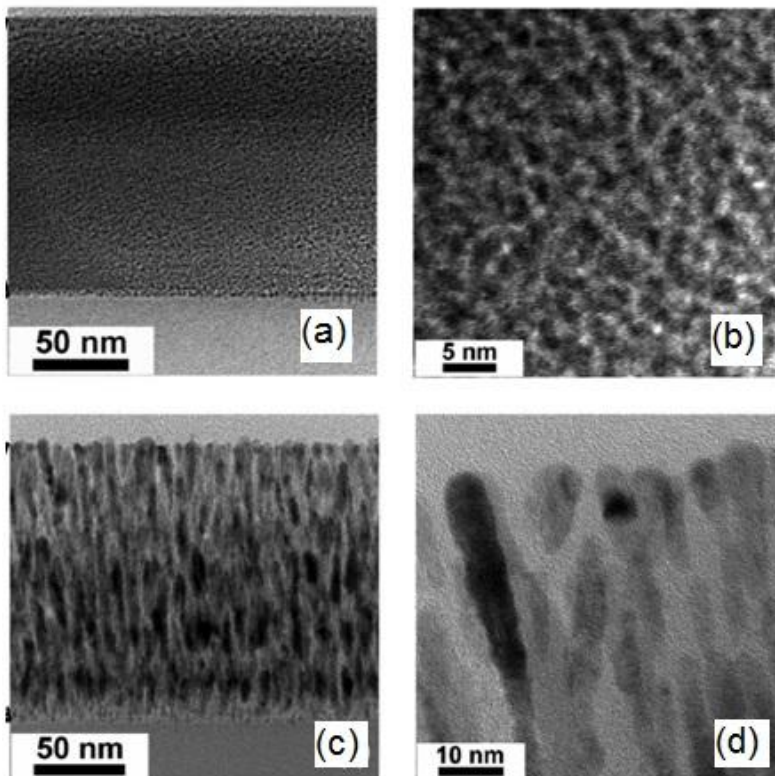
Reikšmės D_0 , naudotos skaičiavimuose, yra tokios: paveiksluose 3.15a, 3.15b $D_0=6,9 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$, paveiksle 3.15c $D_0=3,46 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$, paveiksle 3.15d $D_0=1,84 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$. Augimo greitis visais atvejais, pristatytais 3.15 paveiksle, buvo 100 sluok/s. Visos kitos modelio parametrų reikšmės buvo nustatytos tokios pačios, kaip ir skaičiuojant 3.7 paveikslą rezultatus. Reikėtų paminėti, kad šoniniai plonų dangų pjūviai 3.8b, 3.15a, 3.15b yra suskaičiuoti nustačius tik skirtingas dangos komponentų koncentracijas, kurios komponentui A yra 25%, 35%, 45% atitinkamai. Visi kiti modelio parametrai buvo laikomi fiksuotais skaičiuojant minėtus tris vaizdus. Lygindami vaizdus 3.8b, 3.15a, 3.15b pastebime, kad komponento A koncentracijos didinimas nuo 25% iki 45% pasireiškia komponento A kolonų laipsnišku ilgėjimu. Esant komponento koncentracijai 25% (žr. paveikslą 3.8b), vidutinis komponento A kolonų aukštis yra apie 7 sluoksnius, o komponento A koncentraciją padidinus iki 35% (žr. paveikslą 3.15a), gaunamos 6 kolonos, kurių aukštis yra lygus modeliui dango storii, bet dar pastebime komponento A kolonų, kurių aukštis yra mažesnis už modeliui dango storį. 3.15b paveiksle pastebime, kad padidinus komponento A koncentraciją dangoje iki 45%,

modeliuojamas komponento A koloninis augimas, be to, absoliučiai visų komponento A kolonų aukštis yra lygus modeliuojamam dangos storiui. Taigi, darome išvadą, kad koloninis tam tikro komponento augimas plonoje dangoje gali būti pertraukiamas mažinant to komponento bendrą koncentraciją dangoje. Nesunku pastebėti, kad tik padidinus komponento A koncentraciją nuo 25% iki 45% ir gavus, atitinkamai, granuliuotą ir koloninę struktūras, paviršinės difuzijos sparta nėra didesnė 45% komponento A koncentracijos dangoje atveju (palyginus su 25% A koncentracija). Detaliau nagrinėdami šį atvejį (žr. 3.15b paveikslą) pastebime, kad 3.15b paveiksle komponento A kolonos formuojasi palyginti arti viena kitos ir komponento B fazių tarpai tarp komponento A kolonų taip pat yra siauri. Tokiu būdu santykinai mažos $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ m²/s reikšmės visiškai pakanka, kad komponentų A ir B atsiskyrimas sparčiai vyktų pačiame paviršiniame augančio dangos sluoksnyje, kas sumažina pakartotinės nukleacijos tikimybę ir pasireiškia kolonine dangos struktūra.

Lygindami 3.15a ir 3.15c paveikslus pastebime, kad mažinant difuzijos koeficientą reikšmę D_0 nuo $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ m²/s (3.15a paveikslas) iki $D_0=3,46 \cdot 10^{-19}$ m²/s (3.15c paveikslas) stebime komponento A kolonų trumpėjimą, 3.15c paveiksle, kitaip nei 3.15a nebeatome kolonų, kurių aukštis būtų lygus modeliuojamam dangos storiui. 3.15b ir 3.15d paveiksluose matome, kad net ir labiau sumažinus (lyginant su 3.15a ir 3.15c atvejais) difuzijos koeficientą D_0 nuo $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ m²/s iki $D_0=1,84 \cdot 10^{-19}$ m²/s, komponento A kolonų formavimasis nėra pertraukiamas, kai komponento A koncentracija dangoje yra 45%. Lygindami paveikslus 3.15b su 3.15d pastebime, kad komponento A kolonų diametras didėja, kai difuzijos koeficiento reikšmė yra didinama. Galime tikėtis, kad didėjant komponento A koncentracijai dangoje, turėtų didėti koalescencijos tikimybė tarp atskirų komponento A nanodalelių. 3.15 paveiksle pastebime, kad koalescencija dangos augimo metu tarp komponento A nanodalelių įvyko 3.15d atveju, t.y. kai komponento A koncentracija buvo 45% (didžiausia nagrinėta) ir difuzijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje buvo $D_0=1,84 \cdot 10^{-19}$ m²/s. 3.15d paveiksluose, pateiktuose skirtingais augimo momentais ($t=0,5$ s ir $t=0,6$ s), matome, kad koloninė struktūra auga nagrinėjamu atveju, bet atstumai tarp gretimų komponento A kolonų yra maži, lyginant su 3.15b atveju stebimais atitinkamai atstumais. Paveiksle 3.15d laiko momentu $t=0,5$ s pateikto dangos šoninio pjūvio paviršiuje matome smulkią komponento A nanodalelę, užaugusią tarp komponento A kolonų (apvesta juodu apskritimu 3.15d paveiksle). 3.15d paveiksle laiko momentu $t=0,6$ s (danga užauga 10 sluoksnių per 0,1s) stebime koalescencijos rezultatą keliolikos sluoksnių gylyje, kuris taip pat apvestas juodu apskritimu. Matome, kad laiko momentu $t=0,6$ s apvestos kolonos plotis yra šiek tiek didesnis keliolikos sluoksnių gylyje. 3.15 paveikslo rezultatai atskleidžia, kad komponento A koncentracijos didinimas ir difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje mažinimas didina koalescencijos tikimybę tarp komponento A nanodalelių. Pastebėsime, kad esant didesnei komponento A koncentracijai ar mažesnei difuzijos koeficiento reikšmei D_0 , mažų komponento A grūdelių nukleacija šalia kitų komponento A nanodalelių yra labiau tikėtina, o kuo mažesnis atstumas tarp dviejų nanodalelių, tuo didesnė koalescencijos tarp jų tikimybė.

Rezultatai, pristatyti 3.7 - 3.15 paveiksluose, yra publikuoti straipsnyje pavadinimu „Phase separation during thin film deposition“.

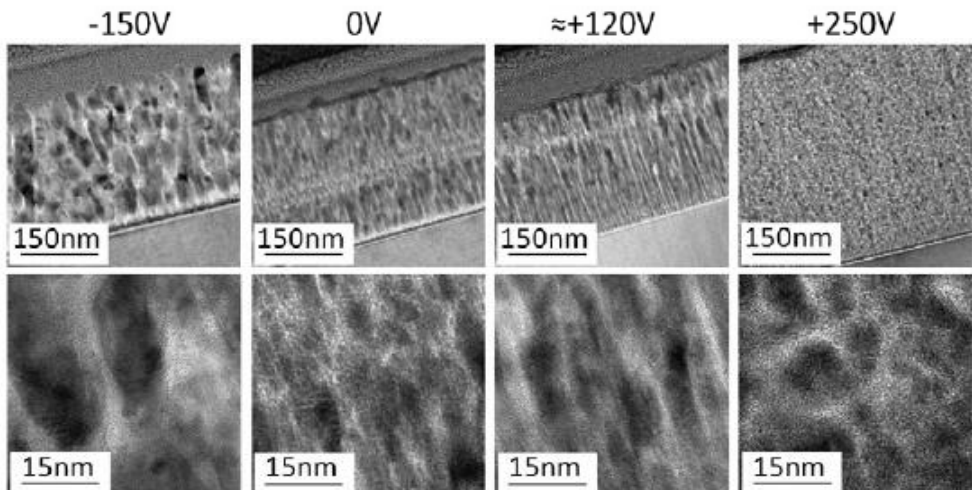
Paveiksluose 3.16 [7] ir 3.17 [102] yra pateikti eksperimentiškai stebėti TEM šoniniai dangų pjūviai, gauti tiriant Ni:C plonas dangas. 3.16 paveiksle pateikti šoniniai pjūviai su skirtingais padidinimais (a) ir (b) buvo gauti tiriant dangą, kuri nusodinta esant 20° C padėklo temperatūrai. Kiti 3.16 paveiksle pateikti šoniniai pjūviai su skirtingais padidinimais (c) ir (d) buvo gauti tiriant dangą, kuri nusodinta esant 300° C padėklo temperatūrai, kiti nusodinimo proceso parametrai nebuvo keičiami. Pjūviuose 3.16a ir 3.16b pastebime, kad, esant žemesnei padėklo temperatūrai, stebimos apie 1nm dydžio Ni nanodalelės. 3.16c ir 3.16d vaizdai rodo, kad padidinus padėklo temperatūrą iki 300°C, stebimos pailgos Ni nanodalelės, kurios pailgėjo dešimtimis nanometrų dangos augimo kryptimi, padidinus padėklo temperatūrą. Norėdami palyginti šiuos eksperimentinius rezultatus su modeliavimo rezultatais, padėklo temperatūros didinimą susiejame su difuzijos koeficiento D_0 didinimu fazių atsiskyrimo modelyje (24). Modelio (24) rezultatai, gauti su įvairiomis D_0 vertėmis, pateikti 3.8 paveiksle, kuriuose pastebime, kad šoniniuose pjūviuose, kurie gauti su mažiausiomis D_0 vertėmis ir atitiktų žemiausias padėklo temperatūras, stebima granuliuota fazinė struktūra, o didinant D_0 vertę, kas atitiktų



3.16 pav. Šoniniai Ni:C dangų pjūviai skirtingais padidinimais [7]: danga augo esant padėklo temperatūrai 20°C (a ir b), danga augo esant padėklo temperatūrai 300°C (c ir d).

padėklo temperatūros didinimą, stebimas vieno iš komponentų nanodalelių ilgėjimas dangos augimo kryptimi. Taigi, 3.8 paveiksle pateikti modeliavimo rezultatai kokybiškai sutampa su 3.16 paveiksle [7] esančiais eksperimentiniais rezultatais. Svarbu paminėti, kad granuliuotos fazinės struktūros dangos irgi buvo eksperimentiškai gautos [6, 74-76] atvejais esant santykinai žemoms padėklo temperatūroms. Taigi, 3.8 paveiksle pateiktuose modeliavimo rezultatuose irgi stebima tokia pati tendencija, kad granuliuotos fazinės struktūros dangos stebimos esant santykinai žemai difuzijos koeficiento D_0 vertei. Be to, granuliuotos dangų struktūros yra stebimos įvairioms metalas- anglis poroms: Ag:C [6], Co:C [74], Cu:C [75], Co:C [76].

3.17 paveiksle [102] pateikti TEM šoniniai pjūviai, gauti tiriant Ni:C dangas, kurios buvo nusodintos fiksuotoje temperatūroje, naudojant įvairias padėklo priešįtamčio vertes. Be to, didinant priešįtamčio vertes nuo -150V iki 250V (naudotos vertės -150, 0V, 120 V, 250V), buvo stebimas didėjantis Ni ir C jonų srautas į augančios paviršių. Visais nagrinėjamais atvejais nikelio koncentracija dangoje buvo apie 30%. 3.17 paveiksle pastebime, kad mažiausios priešįtamčio vertės -150 V atveju (mažiausių jonų srautų verčių atveju), suformuojama koloninė dangos struktūra su kolonomis, kurių aukštis apie 30 nm. Lygindami paveikslo 3.17 vaizdus pastebime, kad, didėjant Ni ir C jonų srautų vertėms, koloninis dangos augimas pertraukiamas, ir didžiausios priešįtamčio vertės atveju, šoniniame dangos pjūvyje stebimos sferos formos nikelio nanodalelės. Tokias pačias tendencijas stebime lygindami modeliavimo rezultatus, gautus su skirtingais augimo greičiais (modeliuojant įvairūs dangos augimo greičiai buvo gaunami nustatant komponentų srautus į augančios dangos paviršių), kurie pateikti paveiksluose 3.7 (augimo greičiai 20, 40 60, 80 sluoks/s) ir 3.8b (augimo greitis 100 sluok/s). Ir modeliavimo, ir eksperimentiniuose [102] rezultatuose stebime tendenciją, kad metalo nanodalelių kolonų aukštis mažėja, kai dangos komponentų jonų srautų vertės į augančios dangos paviršių yra didinamos.



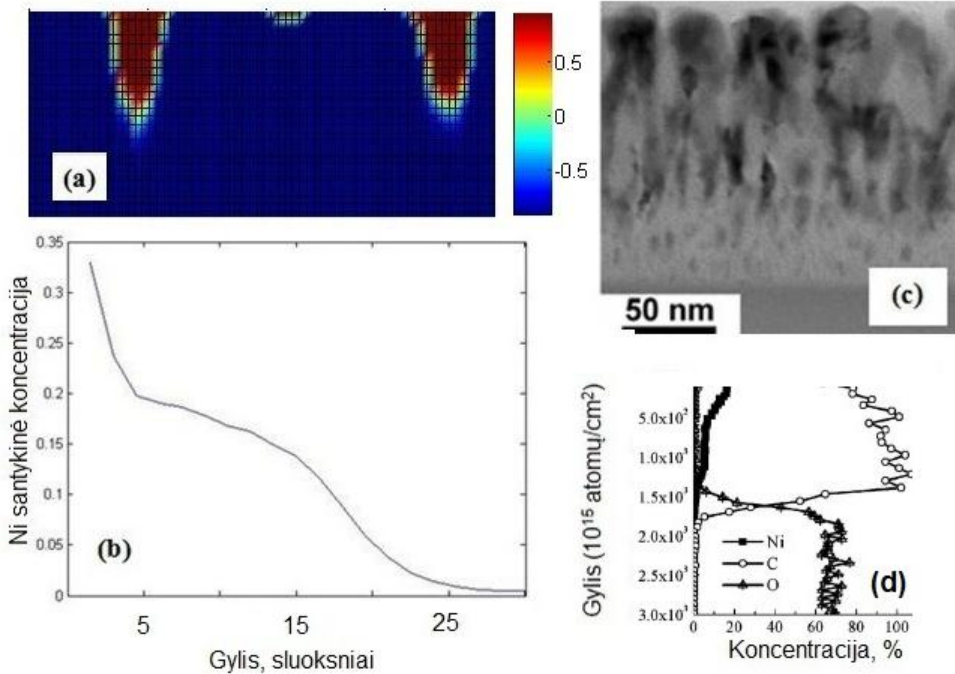
3.17 pav. Šoniniai TEM pjūviai, gauti tiriant Ni:C dangas, kurios nusodintos naudojant skirtingus padėklo priešįtampius [102].

Apibendrinami augimo greičio, difuzijos koeficiento D_0 , paviršinės difuzijos, charakteringojo gylio l , komponentų koncentracijų įtakas sumodeliuotų plonų dangų struktūrai teigiame, kad plonų dangų fazinė kompozicija priklauso tiek nuo difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje ir augimo greičio santykio, tiek nuo komponentų koncentracijų. Esant santykinai žemoms difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje iš augimo greičio santykio bei vieno iš dangos komponentų koncentracijos reikšmėms (pristatytame modeliavime komponento koncentracija dangoje A visada buvo mažesnė), plona danga susideda iš to komponento, kurio koncentracija dangoje mažesnė, sferinės (ar jai artimos) formos nanodalelių, kurios apsuptos kito komponento fazė. Minėtais atvejais, visada sumodeliuojami III struktūrinei zonai priskirtini šoniniai dangų pjūviai. Modeliavimas parodė, kad iš tokios granuliotos struktūros laipsniškas perėjimas į koloninę dangos struktūrą galimas didinant difuzijos koeficiento reikšmę paviršiniame dangos sluoksnyje, mažinant dangos augimo greitį arba didinant komponento A koncentraciją dangoje. Tokiu būdu laipsniškai pereinant į koloninę struktūrą, yra gaunami T ir II struktūrinės zonos atitinkantys šoniniai pjūviai. Taigi, dangos komponentų pakankamai geras atsiskyrimas jau paviršiniame sluoksnyje (tokiu atveju bet kuriame dangos paviršiaus taške naujai ant kito komponento fazės paviršiaus prilipusios A dalelės yra pernešamos prie savo elemento fazės salelės prieš tai, kai tuose taškuose ar arti jų yra absorbuojamos kitos komponento A dalelės), kas sumažina pakartotinės nukleacijos tikimybę ir pasireiškia kolonine dangos struktūra, gali būti indukuojamas didinant difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmę, mažinant dangos augimo greitį arba keičiant komponento koncentraciją dangoje. Modeliavimo rezultatai parodė, kad koloninės dangos struktūros augimo atveju dominuoja paviršinė difuzija, o granuliotos struktūros augimo atveju, paviršinės difuzijos sparta yra santykinai maža, ir šiuo atveju sferos ar pailgų kolonų formų nanodalelių formavimėsi turi įtakos tūrinė difuzija.

3.3. Paviršinės segregacijos, vykstančios plonos dangos augimo metu, modeliavimo dvimačiu atveju rezultatai

Plonos dangos nusodinimo, fazių atsiskyrimo ir paviršinės segregacijos procesų modeliavimo skaičiavimai buvo atliekami dvimačiame tinklelyje, kurio matmenys $30h \times 100h$ ($N_1 = 30, N_2 = 100$) su periodinėmis kraštinėmis sąlygomis, pritaikytomis vertikaliose modeliavimo srities kraštinėse. Sluoksnio storis h laikomas 1 nm. Reikšmė $30h$ atitinka maksimalų dangos storį, kuris užauga modeliuojant (užaugus šiam dangos storiui skaičiavimai nutraukiami). Kaip ir ankstesniame vien tik fazių atsiskyrimo modeliavime, laikome, kad augančios dangos paviršius išlieka lygus augimo metu, bei nusodinamų dalelių sąveika su padėklu nėra nagrinėjama. Pradinė sąlyga išlieka tokia pati, kaip ankstesniame fazių atsiskyrimo plonose dangose modeliavime. Apskaičiuoti plonų dangų šoniniai pjūviai ir tų pjūvių gylio profiliai bei atitinkami eksperimentiniai [7] gylio profiliai ir TEM (angl. transmission electron microscopy) vaizdai pateikti paveiksluose 3.18-3.20. Modeliuojant šoniniai dangų pjūviai ir juos atitinkantys gylio profiliai buvo apskaičiuojami skaitmeniniais metodais sprendžiant (31) sistemą. Visuose

apskaičiuotuose šoniniuose dangos pjūviuose, kurie pateikti 3.18a-3.20a paveiksluose, dvimatės sritys regionai, kuriuose ϕ yra lygi 1 (gryno nikelio fazė), nuspalvinti ruda spalva, o regionai, kuriuose ϕ yra lygi -1 (grynos anglies fazė), nuspalvinti mėlyna spalva. Kitos spalvos žymi regionus, kuriuose dangos komponentai yra susimaišę. (31) modelio parametrų reikšmės, naudotos skaičiuojant 3.18-3.20 paveiksluose pateiktus rezultatus, yra tokios: $D_0 = 3,3 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 / \text{s}$, $V_{ad} = 9 \text{ s}^{-1}$, $z = 2$, $l = 4h$, $W_A - W_B = -8$ visi keturi prilipimo koeficientai buvo laikomi tarpusavyje lygūs. Taigi, ir difuzijos koeficiento reikšmė paviršiniame sluoksnyje D_0 , ir dangos augimo greičio reikšmė V_{ad} nebuvo keičiamos nagrinėjant visus tris atvejus, pateiktus 3.18-3.20 paveiksluose. Reikiama nikelio koncentracija dangoje buvo gaunama nustatant santykinius nikelio ir anglies srautus. Modeliuodami laikome, kad visi trys modelyje nagrinėjami procesai (dangos augimas, fazių atsiskyrimas, paviršinė segregacija) visada vyksta vienu metu. Tokiu būdu fazių atsiskyrimo ir paviršinės segregacijos procesų modeliavimas yra iš karto baigiamas, kai tik nutrūksta dangos komponentų srautai į dangos paviršių, t.y. laikome, kad minėti du procesai vyksta tik dangos augimo metu.

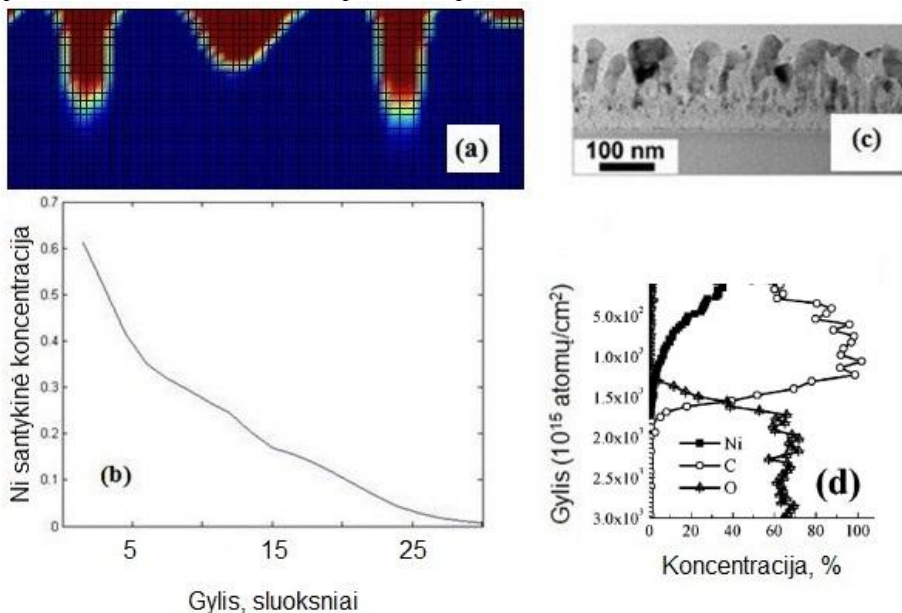


3.18 pav. Apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylis profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylis profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 7%.

3.18 paveiksle yra pateikti apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylis profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylis profiliai, kai Ni:C

danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 7%. Apskaičiuotame šoniniame pjūvyje 3.18a pastebime dvi nikelio fazės kolonas, kurių diametrai šiek tiek didėja, kai artėjama prie dangos paviršiaus. Detalesnė apskaičiuoto šoninio dangos pjūvio 3.18a analizė rodo, kad tiek nikelio koncentracija anglies fazėje (anglies fazė nuspalvinta mėlyna spalva paveiksle) paviršiniame sluoksnyje, tiek anglies koncentracija nikelio kolonų paviršiniuose sluoksniuose neviršija 1,5%, kas parodo aukštą paviršinės difuzijos spartą dangos augimo metu (šoninis pjūvis buvo paimtas iš karto nutrūkus anglies ir nikelio srautams į dangos paviršių). 3.18b paveiksle pastebime, kad nikelio koncentracija, einant nuo dangos paviršiaus į gilesnius sluoksnius, paviršiniuose sluoksniuose mažėja žymiai greičiau nei viduriniuose dangos sluoksniuose.

Darbe [7] nustatyta, kad, esant padėklo temperatūrai 500 °C, plonoje dangoje nikelis yra fcc metalo fazės būsenos. Iš eksperimentinio šoninio dangos pjūvio 3.18c ir pastebėjimų, pateiktų šaltinyje [7], galima teigti, kad nagrinėjamu atveju (padėklo temperatūra 500 °C ir nikelio koncentracija dangoje yra 7%) nikelis auga kolonomis, kurių diametrai didėja, kai artėjama prie dangos paviršiaus. Nagrinėdami eksperimentinį [7] nikelio gylio profilį pastebime, kad viduriniuose dangos gyliuose nikelio koncentracija nei didėja, nei mažėja, o paviršiniuose sluoksniuose didėja, kai artėjama prie dangos paviršiaus. Taigi, suskaičiuotas nikelio gylio profilis 3.18b turi panašią formą lyginant su eksperimentiniu [7] 3.18d. Taigi, galime teigti, kad modeliavimo rezultatai, pateikti paveiksluose 3.18a ir 3.18b, kokybiškai atitinka eksperimentinius [7] rezultatus, pateiktus paveiksluose 3.18c ir 3.18d.



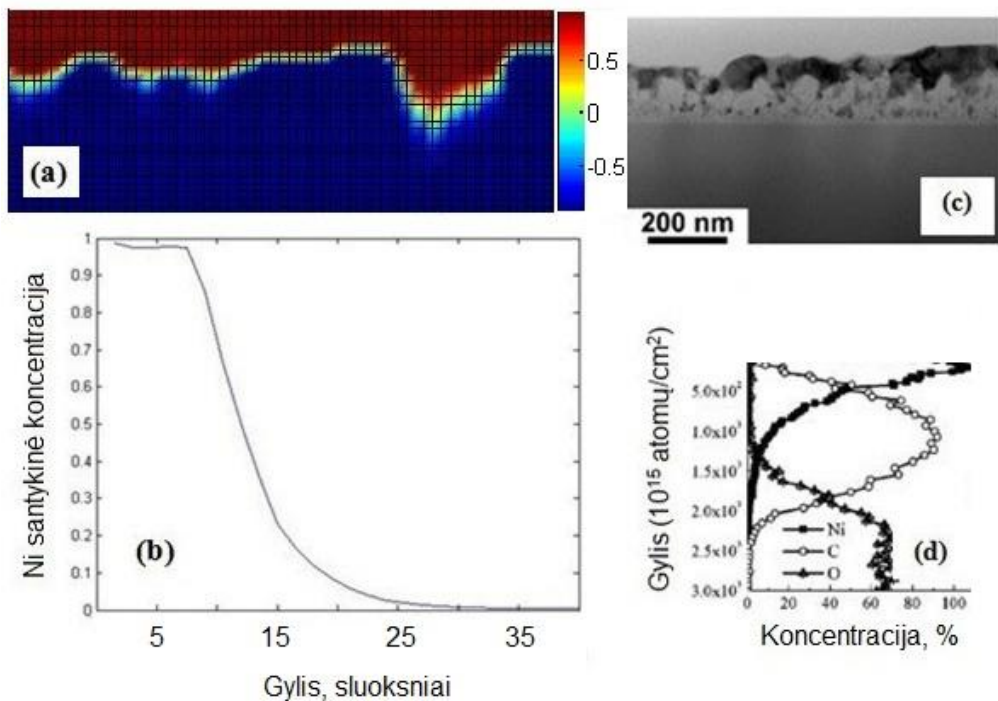
3.19 pav. Apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylio profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylio profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 15%.

3.19 paveiksle yra pateikti apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylio profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylio profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 15%. Paveiksle 3.19a pastebime, kad esant 15% nikelio koncentracijai dangoje, trys nikelio kolonos yra suformuojamos modeliuojamoje dvimatėje srityje. 3.19a paveiksle pirma ir trečia kolonos iš kairės savo forma yra panašios į tas, kurias gavome, kai modeliavome dangos augimą su 7% nikelio koncentracija. Tuo tarpu antros (žiūrint iš kairės) nikelio kolonos diametras didėja žymiai greičiau, kai artėjama prie paviršiaus, nei pirmos ir trečios kolonų atvejais. Svarbu paminėti, kad 3.19a paveiksle antra nikelio fazės kolona žiūrint iš kairės yra koalescencijos rezultatas tarp dviejų smulkesnių nikelio nanodalelių, kurios susiformavo santykinai arti viena kitos pradinėse dangos augimo stadijose. Taigi, modeliavimo rezultatai su 15% nikelio koncentracija atskleidžia, kad koalescencija yra galima vėlesnėse dangos augimo stadijose. Svarbu paminėti, kad šiuo atveju būtent dėl paviršinės segregacijos proceso koalescencija tarp dviejų nikelio nanodalelių yra įmanoma. Dėl paviršinės segregacijos proceso gauname nikelio kolonas, kurių diametrai didėja, kai artėjama prie paviršiaus. Taigi, santykinai arti vieno kitos esančios kolonos, kurių diametrai didėja artėjant prie paviršiaus, vėlesnėse augimo stadijose (kai jų diametrai yra pakankamai dideli) pradeda viena su kita liestis ir įvyksta jų susiliejimas. 3.18a paveiksle pastebime, kad esant 7% nikelio koncentracijai, koalescencija tarp nikelio kolonų parinktam nusodinamam dangos storiui yra negalima dėl per didelio atstumo dėl tarp jų. Lygindami apskaičiuotą ir eksperimentinį [7] nikelio gylio profilius, kurie pateikti atitinkamai paveiksluose 3.19b ir 3.19d, pastebime, kad yra panašios formos, kuriuose nikelio koncentracija, gyliui didėjant, mažėja pagal panašią į eksponentinę funkciją. Iš TEM vaizdo, pateikto 3.19c, pastebima, kad esant 15% nikelio koncentracijai, plonoje Ni:C dangoje stebimo nikelio kolonos, kurių diametrai taip pat didėja, kai artėjama prie dangos paviršiaus [7].

Panašiai, kaip 3.18a atveju, detalesnė apskaičiuoto šoninio dangos pjūvio 3.19a reikšmių ϕ analizė rodo, kad tiek nikelio koncentracija anglies fazėje paviršiniuose sluoksniuose, tiek anglies koncentracija nikelio kolonų paviršiniame sluoksnyje neviršija 1,0%, kas parodo aukštą paviršinės difuzijos spartą dangos augimo metu, kadangi 3.19a šoninis pjūvis buvo paimtas iš karto nutrūkus anglies ir nikelio srautams į dangos paviršių. Svarbu pastebėti, kad nykstamai mažos (1-1,5%) Ni koncentracijos paviršiniuose anglies fazės sluoksniuose ir anglies koncentracijos paviršiniuose Ni fazės kolonų sluoksniuose stebimos bet kuriais dangų augimo laiko momentais, išskyrus pačius pradinius, tiek 3,18a, tiek 3.19a atvejais. Taigi, tiek 3,18a, tiek 3.19a atvejais augančios dangos paviršius per jos augimo laiką yra sudarytas iš grynų Ni ir C regionų. Iš čia pastebime, kad paviršinės energijos nario g_1 įvedimas į Cahn-Hilliard laisvosios energijos funkcionalą (13) tais nagrinėjamais modeliavimo atvejais, kurių galutiniai šoniniai vaizdai pateikti 3.18a ir 3.19a paveiksluose, sukelia komponento, kurio paviršinė energija yra mažesnė, srautą iš antro į pirmą paviršinį augančios dangos sluoksnį, ir tas srautas vyksta sąlytyje tarp dviejų egzistuojančių fazių plonos dangos paviršiuje. Pastebėsime, kad

segreguojančio į paviršių komponento (segreguoja į paviršių tas, kurio paviršinė energija mažesnė) srautą iš gilesnių sluoksnių paviršiaus link lemia vien tik fazių atsiskyrimo procesas (aprašytas Canh ir Hilliard lygtimi (13)), vykstantis tarpfazinėse ribose. Šį procesą aktyvuoja segreguojančio į paviršių komponento srautas iš antro į paviršiniį sluoksnį, o pastarotojo srauto priežastis yra dangą sudarančių komponentų ženklus paviršinių energijų skirtumas. Priminsime, kad skyrelyje 3.1 modeliuodami vien tik Ni:C dangos komponentų ir padėklo medžiagos pasiskirstymą gylyje vienmačiu atveju, tiesiogiai į modelį įvedėme nikelio paviršinės segregacijos procesą, kuris buvo aprašytas (žr. sistemą (4)) kaip nikelio srautai iš giliau esančio sluoksnio į arčiau paviršiaus esantį sluoksnį: iš antro sluoksnio į pirmą paviršiniį, iš trečio sluoksnio į antrą ir t.t. Taigi, iš pateikto fazių atsiskyrimo ir paviršinės segregacijos modelio galime įvardinti (4) sistemoje, aprašančios paviršinės segregacijos procesą vienmačiu atveju, įvestų srautų priežastis.

3.20 paveiksle yra pateikti apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylio profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylio profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 30%.



3.20 pav. Apskaičiuotas dangos šoninio pjūvio vaizdas (a), apskaičiuoto šoninio vaizdo nikelio gylio profilis (b), eksperimentinis [7] šoninio pjūvio vaizdas (c), eksperimentiniai [7] visų komponentų gylio profiliai, kai Ni:C danga auginta 500 °C padėklo temperatūroje su nikelio koncentracija dangoje 30%.

3.20a ir 3.20c paveiksluose, kur parodyti sumodeliuotas ir eksperimentinis [7] šoniniai dangos pjūviai, pastebime, kad ir sumodeliuotame, ir eksperimentiniame šoniniuose pjūviuose danga susideda iš nikelio sluoksnio, susiformavusio dangos paviršiuje ir po nikelio sluoksniu esančio anglies sluoksnio. Abiem atvejams pastebime, kad nikelio sluoksnio storis yra kintamas su nikelio įsiskverbimais į anglies sluoksnį, esantį po nikelio sluoksniu. Detalesnė 3.20a paveikslo analizė rodo, kad vidutinė anglies koncentracija nikelio sluoksnyje paviršiuje yra apie 2,5%, kas parodo, kad, dangai augant, naujai adsorbavę anglies atomai yra pernešami iš paviršiaus į nikelio ir anglies sluoksnių sąlytį (šoninis vaizdas 3.20a yra paimtas iš karto nutraukus dangos apšaudymą Ni ir C jonais, o anglies ir nikelio jonai krenta į dangos paviršių tuo pačiu santykiu per visą augimo modeliavimą). Svarbu paminėti, kad skaičiavime, kurio galutinė būseną pateikta 3.20a paveiksle, koalescencija įvyko tarp visų gretimų nikelio salelių, kurios susiformavo pradinuose dangos augimo etapuose. Modeliuojamoje srityje pradinėse dangos augimo stadijose susidarė 6 nikelio salelės, kurios tuo atveju buvo arčiau vieno kitos, lyginant su atvejais, kai nikelio koncentracija dangoje buvo 7% ar 15%. Taigi, 3.18- 3.20 paveiksluose pateikti modeliavimo rezultatai rodo, kad koelescencijos tarp nikelio kolonų tikimybė didėja, kai didinama nikelio koncentracija dangoje. 3.20b ir 3.20d paveiksluose pastebime, kad ir modeliuotame 3.20b, ir eksperimentiniame [7] 3.20d nikelio profilyje, Ni koncentracija dangos paviršiuje siekia apie 100% ir viduriniuose dangos sluoksniuose mažėja iki nulio.

Modeliuodami laikėme, kad dangų augimo greičiai, difuzijos koeficientas paviršiniame sluoksnyje D_0 ir difuzijos koeficiento priklausomybė nuo dangos gylio (šią priklausomybę apibūdina charakteringasis gylis l) yra vienodi visų nagrinėtų nikelio koncentracijų dangoje atvejais. [7] šaltinyje nurodyta, kad formuojant dangas, kurių šoniniai pjūviai ir eksperimentiniai gylio profiliai pristatyti 3.18-3.20 paveiksluose, nusodinimų sąlygos (padėklo temperatūra, krentančių jonų energija) buvo laikomos vienodos. Lygindami paveikslus 3.18–3.20 pastebime, kad nikelio tendencija segreguoti į paviršių ir formuoti arba kolonas, kurių diametrai didėja, kai artėjama prie dangos paviršiaus, arba nikelio sluoksnį, kai nikelio koncentracijos dangoje atitinkamai yra 7%, 15% arba 30%, yra stebimos ir eksperimentiškai, ir modeliavimo rezultatuose.

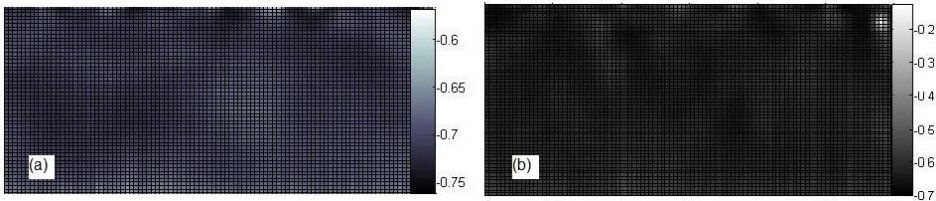
Pastebėsime skirtumą, kad šiame skyrelyje gautus rezultatus apskaičiavome keisdami tik nikelio koncentraciją dangoje, o 3.1 skyrelyje modeliuodami tų pačių eksperimentinių rezultatų vien tik sudedamųjų komponentų pasiskirstymą dangos gylyje (vienmačiu atveju), be nikelio koncentracijų dangoje, keitėme defektų koncentracijos nuo gylio priklausomybę U , bei laikėme, kad priklausomybės U (kurios buvo išgautos iš sumodeliuotų ir eksperimentinių kreivių atitikimo) priklauso nuo nikelio koncentracijos dangoje. 3.6 paveiksle, kur pateiktos išgautos U priklausomybės, pastebime, kad vis didesnei nikelio koncentracijai dangoje, U reikšmės atitinkamai didesnės visuose dangos gyliuose. Tokiu būdu ir paviršinės segregacijos ((7) formulė), ir cheminės difuzijos ((6) formulė) koeficientų reikšmės buvo naudojamos atitinkamai vis didesnės 3.1 skyrelio modeliavime, esant vis didesnei nikelio koncentracijai dangoje. Remiantis pateiktu skirtumu, pastebime, kad dangos augimo metu nikelio kolonų koalescencija 3.18-3.20(a) paveikslų

modeliavime paspartina nikelio koncentracijos didėjimą paviršiniuose dangos sluoksniuose, ypač nikelio sluoksnio formavimąsi 30% Ni santykinės koncentracijos atveju. Remiantis modeliavimo rezultatais, nikelio koalescencija pradeda vykti, kai gretimų nikelio kolonų (kolonų diametrai yra didėjantys, kai artėjama prie dangos paviršiaus dėl paviršinės segregacijos proceso) kraštai suartėja viena su kita iki keleto sluoksnių atstumo. Dėl didėjančių nikelio kolonų diametrų, kai artėjama prie paviršiaus, nikelio kolonų suartėjimas pirmiausiai įvyksta būtent paviršiniuose augančios dangos sluoksniuose. Nesunku pastebėti, kad suartėjus gretimų nikelio kolonų kraštams augančios dangos paviršiuje, kolonų kraštų suartėjimo srityje fazės φ reikšmės staigiai pakinta nuo reikšmės 1 iki -1 (einant nuo vienos nikelio kolonos krašto į anglies fazės tarpelį), ir taip pat φ reikšmės staigiai pakinta nuo reikšmės -1 iki 1 (einant nuo į anglies fazės tarpelio iki kitos nikelio kolonos krašto). Taigi, dėl į laisvosios energijos išraišką (27) įtraukto φ gradiento kvadrato nario indėlio minimizavimo sumodeliuojamas nikelio kolonų susilieėjimas paviršiniuose augančios dangos sluoksnyje.

Visais modeliavimo atvejais, pristatytais 3.18-3.20 paveiksluose, naudotos difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje reikšmės D_0 ir naudotos dangos augimo greičio reikšmės (paverstos į vienetus m/s) santykis yra lygus 3,67 nm, kuris yra siejamas su paviršiniame dangos sluoksnyje esančios dalelės difuzijos nuotoliu per laiko tarpą tarp dviejų dalelių kritimų į tą patį dangos paviršiaus regioną.

3.4. Komponentų tirpumo įtaka plonos dangos fazinei struktūrai

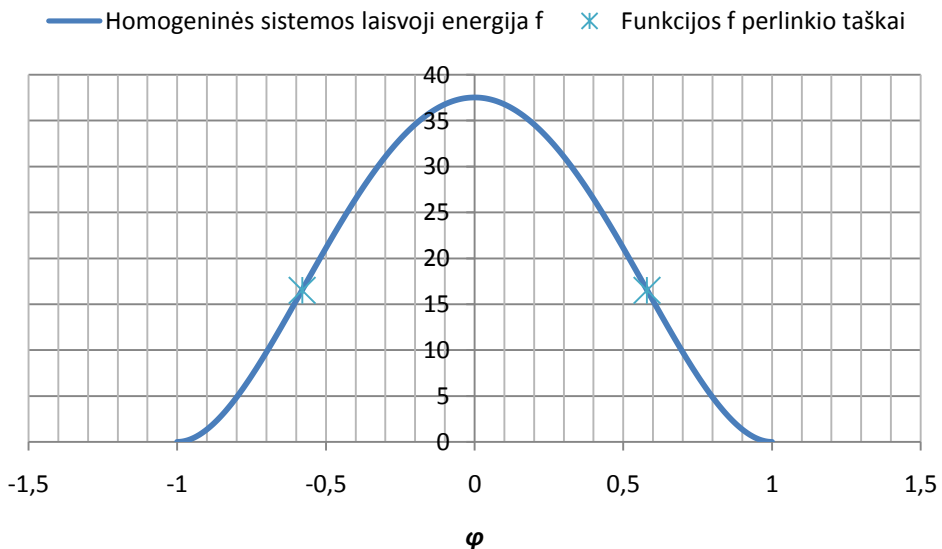
Fiksuokime fazių atsiskyrimo plonos dangos nusodinimo metu (24) modelio parametrus taip: $V_{ad}=100$ sluoksniai/s, $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ m²/s, $b=3,5$, $a=3,5^2$, $\gamma=1,66h$, $l=5h$, visi keturi prilipimo koeficientai buvo laikomi lygūs tarpusavyje. Šoninis dangos pjūvis, gautas su pateiktomis (24) modelio reikšmėmis ir komponentų A ir B koncentracijos dangoje atitinkamai lygiomis 25% ir 75%, yra pateiktas 3.8b paveiksle. 3.21 paveiksle pateikti sumodeliuoti šoniniai dangų pjūviai, kuriuose komponento A koncentracija dangoje yra apytiksliai lygi 15 (3.21a paveikslas) ir 20% (3.21b paveikslas).



3.21 pav. Šoniniai pjūviai, suskaičiuoti su komponento A koncentracija 15% (a) ir 20% (b). Modelio parametrų reikšmės: $V_{ad}=100$ sluoksniai/s, $D_0=6,9 \cdot 10^{-19}$ m²/s, $b=3,5$, $a=3,5^2$, $\gamma=1,66h$, $l=5h$.

Lyginami paveikslus 3.8b, 3.21a, 3.21b, kuriuose pateikti šoniniai dangų pjūviai, gauti su šio skyrelio pradžioje apibrėžtais modelio parametrais bet skirtingomis komponento A koncentracijomis dangoje (koncentracijos lygios 25, 15, 20% atitinkamai paveiksluose 3.8b, 3.21a, 3.21b), pastebime, kad tik esant 25% komponento A koncentracijai dangoje gauname sričių, kuriose arba vieno, arba kito

komponento koncentracijos yra artimos vienetui. Tuo tarpu paveiksluose 3.21a ir 3.21b, kur komponento A vidutinės koncentracijos yra apie 15 ir 20%, atitinkamai, φ reikšmė šoninio pjūvio srityje kinta ne nuo -1 iki 1, kaip šoniniame pjūvyje 3.8b. 3.21a paveiksle pastebime, kad esant 15% komponento A koncentracijai dangoje, su pateiktais modelio parametrais apskaičiuojame šoninį pjūvį, kuriame φ reikšmės kinta nuo -0,75 iki -0,55 (tai parodyta 3.21a paveiksle, jo dešinėje). Žinodami tiesinį ryšį tarp φ ir komponento A koncentracijos $c^A = 0,5(1+\varphi)$ gauname, kad 3.21a šoniniame pjūvyje komponento A koncentracija kinta intervale nuo 12,5% iki 22%, kas reiškia, kad bet kuriame 3.21a pjūvio taške abu dangos komponentai yra susimaišę. 3.21b paveiksle matome, kad padidinus komponento A koncentraciją dangoje iki 20%, φ reikšmės kinta nuo -0,1 iki -0,7, kas reiškia, kad komponento A koncentracijos šoniniame pjūvyje kinta nuo 15% iki 45%. Panagrinėję 3.21b paveikslą pastebime, kad tik vienoje srityje (viršuje dešinėje), kurios matmenys yra keletas skaičiuojamųjų sluoksnių h , komponento A koncentracija yra artima 45%. Taigi, pastebime, kad jau esant 20% komponento A koncentracijai ir toliau ją mažinant, fazių atsiskyrimas plonos dangos nusodinimo metu yra prislopinamas. Pastebėsime, kad tokį fazių atsiskyrimo proceso prislopinimą, mažėjant tik komponento A koncentracijai, lemia naudojamos homogeninės sistemos laisvosios energijos funkcijos f savybės. Priminsime, kad fazių atsiskyrimo modeliavime 3.21 atveju naudojome homogeninės sistemos laisvosios energijos funkciją $f(\varphi) = 0,25(a - (b\varphi)^2)^2$. Ši funkcija turi du perlinkio taškus $\varphi_{1,2} = \pm\sqrt{3}/3$ ir jos grafikas yra pateiktas 3.22 paveiksle kartu su pažymėtais perlinkio taškais.



3.22 pav. Homogeninės sistemos laisvosios energijos priklausomybė nuo φ . φ yra lygus komponentų koncentracijų skirtumui $c_A - c_B$.

Minėti du perlanko taškai atitinka dvi komponento A koncentracijas. Neigiamas $-\sqrt{3}/3$ perlanko taškas atitinka apytiksliai 0,211 komponento A santykinę koncentraciją, o teigiamas perlanko taškas simetriškai atitinka $1-0,211=0,789$ komponento A santykinę koncentraciją. Yra žinoma, kad modeliuojant fazių atsiskyrimą (24) modelyje naudojama Cahn-Hilliard lygtimi, fazių atsiskyrimas nagrinėjamoje erdvės srityje yra energetiškai palankus tada, kai bet kurio iš komponentų (nagrinėjame tik dviejų komponentų sistemą) vidutinė koncentracija toje srityje yra tarp perlanko taškus atitinkančių koncentracijų reikšmių, kurios, funkcijos $f(\varphi) = 0,25(a - (b\varphi)^2)^2$ naudojimo atveju, yra apytiksliai tarp 0,211 ir 0,789 reikšmių, t.y. jei bent vieno iš komponentų koncentracija dangoje yra mažesnė už 0,211 arba didesnė už 0,789, fazių atsiskyrimas yra nepalankus energetiškai, o šiuo atveju palankus energetiškai yra komponentų maišymasis. Pastebime, kad homogeninės sistemos laisvosios energijos priklausomybės forma nulemia, ar esant tam tikroms koncentracijoms yra palankus komponentų atsiskyrimas, ar maišymasis. Taigi, naudojant homogeninės sistemos laisvosios energijos priklausomybę $f(\varphi) = 0,25(a - (b\varphi)^2)^2$, santykinės koncentracijos reikšmę 0,211 apytiksliai galime laikyti komponento A tirpumo riba komponento B fazėje ir atvirkščiai (funkcija f yra lyginė). Reiktų pastebėti, kad keičiant funkcijos f parametrų a ir b reikšmes ir išlaikant $a = b^2$ (ši sąlyga garantuoja, kad grynų komponentų fazių reikšmės bus lygios iš anksto apibrėžtoms -1 ir 1), funkcijos f perlanko taškų bei kartu komponentų A ir B tirpumo ribos vienas kitame reikšmės nesikeičia. Pavyzdžiui [103] šaltinyje, kur yra tyrinėjamas Al, N, Ag plonų dangų nusodinimas naudojant lazerį ir dulkėjimo metodus, pastebėta, kad esant 4% bendrai sidabro koncentracijai ar mažiau, sidabro nanodalelės nusodintose dangose nėra stebimos, o sidabro koncentraciją dangoje didinant virš 4% ir daugiau, stebima Ag segregacija dangos augimo metu bei sidabro sferos formos nanodalelės pasiskirsčiusios Al:N dangoje. Taigi, ribinės koncentracijos, kurios atskiria tam tikro komponento koncentracijas, kuriose jo nanodalelės formuojasi, nuo tų koncentracijų, kuriose stebimas to komponento ištirpimas dangoje, yra stebimos eksperimentiškai. Šaltiniuose [104-110] taip pat parodyta, kad keičiant tam tikro dangos komponento koncentraciją dangoje, gali būti indukuojama ar paspartinama su tuo komponentu susijusios fazės sintezė nanokompozitų plonų dangų augimo metu.

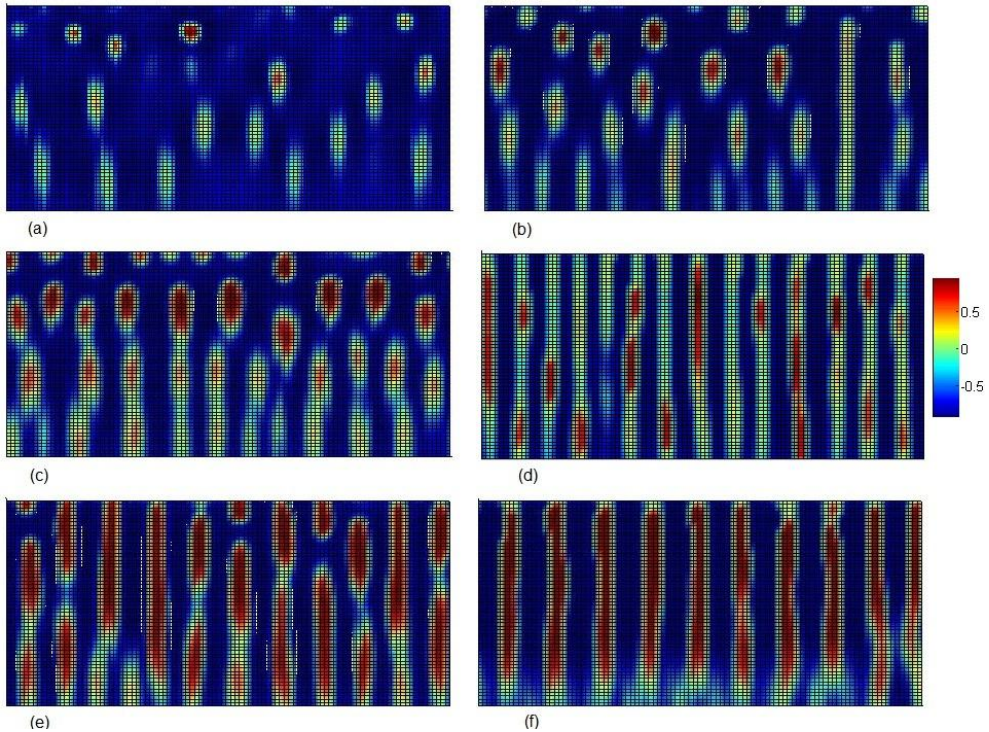
Apibrėšime 6 ir 10 laipsnio homogeninės sistemos laisvosios energijos priklausomybes, kurias naudosime tolesniuose skaičiavimuose:

$$f_2(\varphi) = d \cdot (\varphi^6 - \varphi^4 - \varphi^2 + 1), \quad (38)$$

$$f_3(\varphi) = z \cdot (2\varphi^{10} - \varphi^8 - \varphi^6 - \varphi^4 - \varphi^2 + 2). \quad (39)$$

Pastebime, kad abi pateiktos polinominės funkcijos yra lyginės. (38) šešto laipsnio funkcija turi 2 perlanko taškus $\varphi_{1,2} \approx \pm 0,726$, esančius intervale $[-1,1]$, reikšmės $\pm 0,726$ atitinka komponento A santykinės koncentracijas 0,137 ir 0,863. Taigi, pateiktos šešto laipsnio homogeninės sistemos laisvosios energijos priklausomybės naudojimo modelyje (38) atveju, komponento A tirpumo riba komponento B fazėje

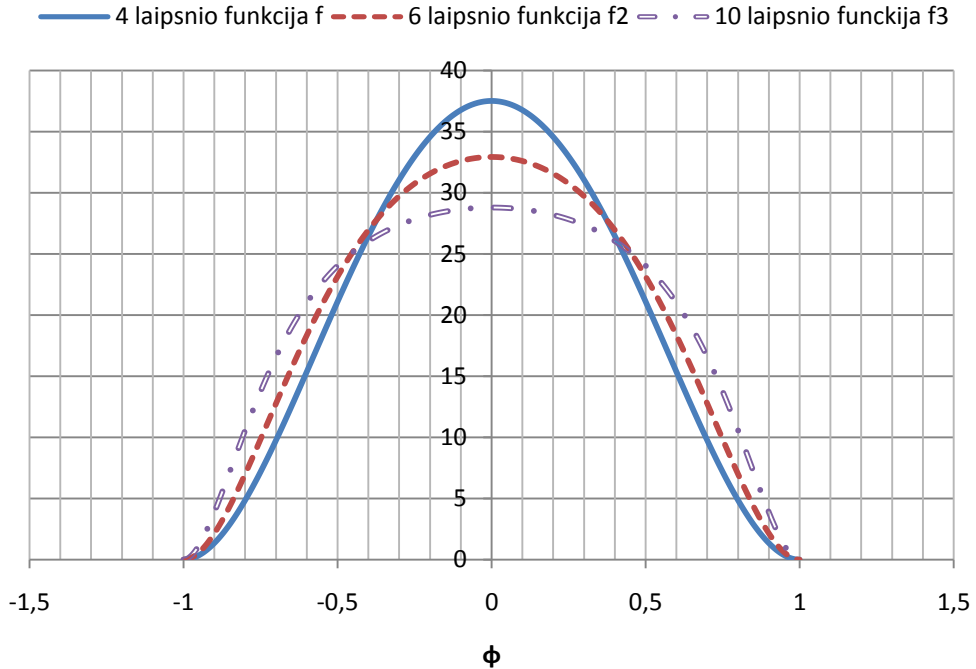
ir komponento B tirpumo riba komponenta A fazėje yra apytiksliai lygi santykinės koncentracijos reikšmei 0,137. (39) dešimto laipsnio funkcija turi 2 perlinkio taškus $\varphi_{1,2} \approx \pm 0,842$, esančius intervale $[-1,1]$. Taigi, pateiktos dešimto laipsnio homogeninės sistemos laisvosios energijos priklausomybės naudojimo atveju, komponento A tirpumo riba komponento B fazėje bei komponento B tirpumo riba komponento A fazėje yra apytiksliai lygi santykinės koncentracijos reikšmei 0,079. 3.23 paveiksle pateikti sumodeliuoti šoniniai dangų pjūviai, gauti su skirtingomis (38) ir (39) homogeninės sistemos laisvosios energijos funkcijų ir komponentų koncentracijų kombinacijomis.



3.23 pav. Šoniniai dangų pjūviai, gauti su skirtingomis homogeninės sistemos laisvosios energijos išraiškomis ir komponentų koncentracijomis dangoje. (38) šešto laipsnio funkcija naudota modelyje skaičiuojant a, c, e vaizdus. (39) dešimto laipsnio funkcija naudota modelyje skaičiuojant b, d, f vaizdus. Komponentų A ir B koncentracijos dangose yra atitinkamai tokios: 15% ir 85% (vaizduose a ir b), 25% ir 75% (vaizduose c ir d), 35% ir 65% (vaizduose e ir f).

Visi kiti modelio (24) parametrai 3.23 paveiksle pateiktų rezultatų skaičiavimuose buvo laikomi tokie patys, kokie yra nurodyti šio skyrelio pradžioje. Skaičiuojant 3.23 paveiksle pateiktus vaizdus, (38) ir (39) funkcijų konstantos d ir z buvo parinktos tokios, kad kreivių $f(\varphi)$ (ketvirto laipsnio), $f_2(\varphi)$ (šešto laipsnio), $f_3(\varphi)$ (dešimto laipsnio) plotai, kurie yra ribojami pačios kreivės ir horizontalios ašies intervale $[-1, 1]$, būtų lygūs tarpusavyje, t.y. funkcijos $f(\varphi)$ parametrai yra

naudojami $b=3,5$, $a=3,5^2$, funkcijos $f_2(\varphi)$ parametras naudojamas $d=32,95$, funkcijos $f_3(\varphi)$ parametras naudojamas $z=14,4$. Skaičiavimuose naudotų funkcijų $f(\varphi)$, $f_2(\varphi)$, $f_3(\varphi)$ (į jas įstačius anksčiau pateiktas jų parametrų reikšmes) grafikai pateikti 3.24 paveiksle.



3.24 pav. Skaičiavimuose naudotų $f(\varphi)$, $f_2(\varphi)$, $f_3(\varphi)$ grafikai.

Priminsime, kad anksčiau pateiktuose rezultatuose galime rasti šoninių dangų pjūvių, kur buvo naudojama funkcija $f(\varphi)$ (su parametrais $b=3,5$, $a=3,5^2$) bei komponento A koncentracija dangoje buvo 15% (3.21a vaizdas), 25% (3.8b vaizdas), 35% (3.15a vaizdas). Skaičiuodami šiuos tris vaizdus, likusius modelio (24) parametrus (augimo greitį, difuzijos koeficientą paviršiniame sluoksnyje D_0 , charakteringąjį gylį) laikėme, tokius pačius, kaip skaičiuodami visus 3.23 paveikslo vaizdus. Taigi, vaizdus 3.21a, 3.8b, 3.15a galime lyginti atitinkamai su 3.23a, 3.23c, 3.23e arba 3.23b, 3.23d, 3.23f. Šios trys šoninių vaizdų grupės viena nuo kitos skiriasi tuo, kad skaičiuojant vaizdus 3.21a, 3.8b, 3.15a komponento A tirpumo riba komponente B buvo lygi 0,211 santykinės koncentracijos reikšmei, skaičiuojant vaizdus 3.23a, 3.23c, 3.23e komponento A tirpumo riba komponento B fazėje buvo lygi 0,137 santykinės koncentracijos reikšmei, o vaizduose 3.23b, 3.23d, 3.23f komponento A tirpumo riba komponento B fazėje yra lygi 0,079 santykinės koncentracijos reikšmei. Lygindami šoninius vaizdus, pateiktus 3.21a, 3.8b, 3.15a ir 3.23 paveiksle, pastebime, kad visų tirpumo ribų atvejais didindant komponento A koncentraciją vis labiau dominuoja koloninių struktūrų formavimasis. Lygindami

paveikslus su 35% komponento A koncentracija ir skirtingomis komponento A tirpumo ribomis, t.y. 3.15a, 3.23e ir 3.23f šoninius vaizdus, pastebime, kad esant tirpumo riboms 0,211 ir 0,137 (vaizdai 3.15a ir 3.23e atitinkamai), ne visos komponento A fazės kolonos yra modeliuojamo dangos storio aukščio, o esant tirpumo ribai 0,079, paveiksle 3.21f pastebime, kad visos komponento A fazės kolonos yra lygios modeliuojamam dangos storiui. Be to, net ir esant 25% komponento A koncentracijai dangoje ir tirpumo ribai 0,079 (žr. 3.23d paveikslą), komponento A fazės kolonos yra modeliuojamo dangos aukščio. Paveiksluose 3.8b, 3.23c ir 3.23d stebimas perėjimas iš granuliuotos (3.8b vaizdas) į koloninę (3.23d vaizdas) struktūrą su kolonomis, kurių aukštis lygus modeliuojamam dangos storiui. Taigi, darome išvadą, kad komponento tirpumo riba turi įtakos plonos dangos nanostruktūrai, mažėjant komponento A tirpumo ribai, komponento A kolonų aukštis didėja. 3.23c paveiksle, kurį skaičiuojant komponento A tirpumo riba buvo lygi 0,137, komponento A koncentracija komponento B fazėje (juoda spalva nuspalvinti regionai paveiksle) svyruoja nuo keleto iki apytiksliai 8%, kai tuo tarpu esant tirpumo ribai 0,211 (žr. 3.8b vaizdą), komponento A koncentracija komponento B fazėje svyruoja nuo 5 iki 20%. 3.23d šoniniame vaizde, kuris buvo gautas su mažiausia komponento A tirpumo riba 0,79, komponento A koncentracija komponento B fazėje svyruoja apie 1%. 3.23a vaizde, kuris gautas modeliuojant su 0,137 tirpumo riba, komponento A koncentracija komponento B fazėje svyruoja nuo 6 iki 10%, kai 3.23b vaizde, kuris gautas modeliuojant su 0,079 tirpumo riba, komponento A koncentracija komponento B fazėje svyruoja nuo 1 iki 3%. Taigi, pastebime, kad užaugintoms dangoms tirpumo ribos reikšmė koreliuoja su komponento A koncentracija komponento B fazėje, kai dangoje komponento A nanodalelių aukštis yra mažas palyginus su modeliuojamu dangos storiu, t.y. atvejais pateiktais paveiksluose 3.8b, 3.23a, 3.23b. O lyginant atvejus, kai gautos dangos yra koloninės struktūros, t.y. atvejį, 3.8f paveiksle, kuriame komponento A tirpumo riba komponente B yra 0,211, ar atvejį 3.23f, kuriame komponento A tirpumo riba yra 0,079, komponento A koncentracijos medžiagos B fazėje ir komponento B koncentracijos elemento A fazėje skiriasi keletu procentų abiejų nagrinėtų tirpumo ribų atvejais.

IŠVADOS

1. Taikant sukurtą vienmatį modelį Ni:C dangų komponentų pasiskirstymui gylyje skaičiuoti, buvo gauti modeliuotų ir eksperimentinių koncentracijų kreivių atitikimai esant 300°C ir 500 °C padėklo temperatūroms bei 7, 15, 30 % nikelio koncentracijoms, kas rodo modelio tinkamumą nagrinėtiems atvejams. Sukurtas modelis nėra tinkamas sluoksniuotų ar daugiasluoksnių plonų dangų komponentų pasiskirstymui gylyje modeliuoti.
2. Ni:C dangų komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimas vienmačiu atveju parodė, kad dangos komponentų paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos dangos augimo kryptimi koeficientų vertės priklauso nuo gylio. Didėjant dangos gyliui, koeficientų vertės mažėja, ir per 120 nm gylį sumažėja viena eile lyginant su atitinkamomis vertėmis dangos paviršiuje. Esant 500°C padėklo temperatūrai, paviršinės segregacijos procesas dominuoja prieš cheminės difuzijos procesą.
3. Ni:C dangų komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimas vienmačiu atveju parodė, kad 300°C padėklo temperatūroje paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos dangos augimo kryptimi procesų įtaka nežymi. Modeliavimas atskleidė, kad padėklo temperatūros pakėlimas nuo 300°C iki 500°C padidina paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos koeficientų reikšmes apytiksliai viena eile.
4. Ni:C dangų komponentų pasiskirstymo gylyje modeliavimas 7% nikelio koncentracijai vienmačiu atveju parodė, kad šiuo atveju nikelio koncentracijos nei didėjimas, nei mažėjimas viduriniuose dangos gyliuose stebimas dėl santykinai žemų (palyginus su reikšmėmis paviršiuje) paviršinės segregacijos ir cheminės difuzijos augimo kryptimi koeficientų reikšmių viduriniuose gyliuose.
5. Ni:C dangų augimo, fazių atsiskyrimo ir paviršinės segregacijos modeliavimas dvimačiu atveju atveju atskleidė, kad 30% nikelio koncentracijos dangoje atveju eksperimentiškai stebimas nikelio sluoksnio formavimasis dangos paviršiuje yra lydymas gretimų nikelio kolonų koalescencijos. Be to, modeliavimas parodė, kad nikelio kolonų koalescencijos tikimybė didėja, kai didėja nikelio koncentracija dangoje, ir esant 7% nikelio koncentracijai dangoje, koalescencijos tikimybė nykstamai maža, o esant 30% nikelio koncentracijai, koalescencijos tikimybė tarp gretimų nikelio kolonų yra lygi 1.
6. Fazių atsiskyrimo, vykstančio plonos dangos nusodinimo metu, modeliavimas dvimačiu atveju parodė, dangos komponento A kolonų aukštį lemia du dydžiai: difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje ir augimo greičio santykio vertė ir komponento A koncentracija. Esant santykinai žemai difuzijos koeficiento paviršiniame sluoksnyje ir dangos augimo greičio santykio vertei bei santykinai žemai dangos komponento A koncentracijos vertei, plona danga susideda iš to komponento, kurio koncentracija dangoje mažesnė, rutulio (ar jam artimos) formos nanodalelių, kurios apsuptos kito komponento faze.

7. Fazių atsiskyrimo modeliavimas parodė, kad granuliuotos struktūros laipsniškas perėjimas į koloninę dangos struktūrą galimas arba didinant difuzijos koeficiento reikšmę paviršiniame dangos sluoksnyje, arba mažinant dangos augimo greitį, arba keičiant komponentų koncentracijas dangoje. Tokios pačios tendencijos stebimos eksperimentiškai, kas parodo modelio pagrįstumą. Koloninės dangos struktūros augimo atveju dominuoja paviršinė difuzija, o granuliuotos struktūros augimo atveju, paviršinės difuzijos sparta yra santykinai maža, ir šiuo atveju rutulio ar pailgų kolonų formos nanodalelių formavimėsi turi įtakos tūrinė difuzija.
8. Fazių atsiskyrimo modeliavimas parodė, kad granuliuotos struktūros laipsniškas perėjimas į koloninę dangos struktūrą galimas mažinant komponentų tirpumo vienas kito fazėje ribą.

LITERATŪRA

1. Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V., *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, New York, 2005.
2. Petrov, I., Barna, P. B., Hultman, L., Greene, J. E., Microstructural evolution during film growth, *Journal of Vacuum Science & Technology*, A 21, S117, 2003.
3. Sedlacková, K., Lobotka, P., Vávra, I., and Radnóczy, G., Structural, electrical and magnetic properties of carbon–nickel composite thin films, *Carbon* 43, 2005, p. 2192-2198.
4. Wan-Yu Wu, Chia-Wei Hsu, Jyh-Ming Ting, Nanoscaled C, Ni, Pt Thin Films, *Journal of Nano Research*, Vol. 6, 2009, p. 29–34.
5. Abrasonis, G., Krause, M., Mücklich, A., Sedlacková, K., Radnóczy, G., Kreissig, U., Kolitsch, A., and Möller, W., Growth regimes and metal enhanced 6-fold ring clustering of carbon in carbon–nickel composite thin films, *Carbon* 45, 2007, p. 2995-3006.
6. Babonneau, D., Cabioch, T., Naudon, A., Girard, J. C., Denanot, M. F., Silver nanoparticles encapsulated in carbon cages obtained by co-sputtering of the metal and graphite, *Surface Science*, 409(2), 1998, p. 358–371.
7. Abrasonis, G., Kovács, G. J., Ryves, L., Krause, M., Mücklich, A., Munnik, F., Oates, T. W. H., Bilek, M. M. M., Möller, W., Phase separation in carbon-nickel films during hyperthermal ion deposition, *Journal of Applied Physics*, 105, 083518, 2009.
8. Oku, T., Kusunose, T., Hirata, T., Hatakeyama, R., Sato, N., Niihara, K., Formation and structure of Ag, Ge and SiC nanoparticles encapsulated in boron nitride and carbon nanocapsules, *Diamond and Related Materials*, 9(3–6), 2000, p. 911–915.
9. Kovács, G.J., Sáfrán, G., Geszti, O., Ujvári, T., Bertóti, I., Radnóczy, G., Structure and mechanical properties of carbon–nickel and CN_x–nickel nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology*, 2004, p. 180–181:331–334.
10. Seraphin, S., Zhou, D., Jiao, J., Filling the Carbon Nanocages, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, No. 4, 1996, p. 2097-2104.
11. Saito, Y., Nishikubo, K., Kawabata, K., Matsumoto, T., Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum group metals Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt by arc discharge, *Journal of Applied Physics*, 80, 1996, p. 3062-3067.
12. Chen, Y.K., Chu, A., Cook, J., Green, M.L.H., Harris, P.J.F., Heesom, R., Humphries, M., Sloan, J., Tsang, S.C., Turner, J.F.C., Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 1997, p. 545-549.
13. Nishijo, J., Okabe, C., Oishi, O., Nishi, N., Synthesis, structures and magnetic properties of carbon-encapsulated nanoparticles via thermal decomposition of metal acetylide, *Carbon* 44, Issue 14, 2006, p. 2943–2949.
14. Koppert, R., Goettel, D., Freitag-Weber, O., and Schultes, G., Nickel containing diamond like carbon thin films, *Solid State Sciences*, 11, 2009, p. 1797-1800.
15. Schultes, G., Frey, P., Goettel, D., and Freitag-Weber, O., Strain sensitivity of nickel-containing amorphous hydrogenated carbon (Ni:a-C:H) thin films prepared by r.f. sputtering using substrate bias conditions, *Diamond and Related Materials*, Volume 15, Issue 1, 2006, p. 80-89.
16. Hayashi, T., Hirono, S., Tomita, M., and Umemura, S., Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon, *Nature (London)*, 381, 1996, p. 772-774.
17. Yu, M., Liu, Y., and Sellmyer, D. J., Structural and magnetic properties of nanocomposite Co:C films, *Journal of Applied Physics*, 85, 4319, 1999.
18. Wang, H., Wong, S. P., Cheung, W. Y., Ke, N., Chiah, M., Liu, H., and Zhang, X. X., Microstructure evolution, magnetic domain structures, and magnetic properties of Co–C

- nanocomposite films prepared by pulsed-filtered vacuum arc deposition, *Journal of Applied Physics*, 88, 2063, 2000.
19. Wang, H., Chiah, M. F., Cheung, W. Y., and Wong, S. P., Structure, magnetic and electrical properties of soft magnetic Co-C amorphous thin films, *Physics Letters A*, 316, 2003 p. 122-125.
 20. Zhou, S., Berndt, M., Bürger, D., Heera, V., Potzger, K., Abrasonis, G., Radnóczy, G., Kovács, G. J., Kolitsch, A., Helm, M., Fassbender, J., Möller, W., and Schmidt, H., Spin-dependent transport in nanocomposite C:Co films, *Acta Materialia*, 57, 4758, 2009.
 21. Yang, S., Li, X., Renevier, N. M., and Teer, D. G., Tribological properties and wear mechanism of sputtered C/Cr coating, *Surface and Coatings Technology*, Volume 142, 2001, p. 85-93.
 22. Patscheider, J., Nanocomposite hard coatings for wear protection, *MRS Bull.*, 28, 180, 2003.
 23. Yogi, T., Nguyen, T. A., Ultra high density media: gigabit and beyond, *IEEE Transactions on Magnetics*, Volume 29, 1993, p. 307-316.
 24. Koppert, R., Goettel, D., Freitag-Weber, O., Schultes, G., Nickel containing diamond like carbon thin films, *Solid State Sciences*, E-MRS Spring Meeting 2008, Volume 11, Issue 10, October 2009, pp. 1797-1800.
 25. Petersen, M., et. al., Me-DLC films as material for highly sensitive temperature compensated strain gauges, *Diamond and Related Materials*, Volume 20, Issues 5-6, 2011, pp. 814-818.
 26. Seshan, K., *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, 2nd edition, 2002, 650 p., ISBN 0-8155-1442-5.
 27. Gerasimov, G.N., Trakhtenberg, L.I., Chapter 10 Vapor Deposited Composite Films Consisting of Dielectric Matrix with Metal/Semiconductor Nanoparticles, *Thin Films and Nanostructures*, Volume 34, 2007, p. 523-579.
 28. Kumar, N., Natarajan, G., Dumpala, R., Pandiana, R., Bahuguna, A., Srivastava, S.K., et al, Microstructure and phase composition dependent tribological properties of TiC/a-C nanocomposite thin films, *Surface & Coatings Technology*, 2014.
 29. Petrov, I., Hultman, L., Helmersson, U., Sundgren, J.E., Greene, J.E., Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition, *Thin Solid Films*, 10, 1989.
 30. Abrasonis, G., and et al, Substrate Effects on the Morphology of Carbon Encapsulated Nickel Nanoparticles Grown by Surface Diffusion Assisted Phase Separation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 8645-8651.
 31. Tsenga, C.C., Hsiehb, J.H., Jangc, S.C., Changd, Y.Y., Wu, W., Microstructural analysis and mechanical properties of TaN-Ag nanocomposite thin films, *Thin Solid Films*, Volume 517, Issue 17, 2009, p. 4970-4974.
 32. Suna, A.C., Hsua, J., Kuob, P.C., Huanga, H.L., Microstructural and magnetic studies of L1₀ FePt-SiO₂ nano-composite thin film with columnar structure for perpendicular magnetic recording, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 320, Issue 22, 2008, p. 3071-3074.
 33. Tsenga, C.C., Hsiehb, J.H., Wua, W., Changa, S.Y., Changc, C.L., Surface and mechanical characterization of TaN-Ag nanocomposite thin films, *Thin Solid Films*, Volume 516, Issue 16, 2008, p. 5424-5429.
 34. Eklund, P., Joelsson, T., Ljungcrantz, H., Wilhelmsson O., Microstructure and electrical properties of Ti-Si-C-Ag nanocomposite thin films, *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issue 14, 2007, pp. 6465-6469.

35. Mauverny, B., Presmanes, L., Bonningue, C., Tailhades, Ph., Nanocomposite $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ thin films prepared by RF sputtering and revealed by magnetic coupling effects, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 320, Issues 1–2, 2008, pp. 58–62.
36. Escudeiro, A., Figueiredo, N.M., Polcar, T., Cavaleiro, A., Structural and mechanical properties of nanocrystalline Zr co-sputtered a-C:(H) amorphous films, *Applied Surface Science*, November 2014.
37. Yu-Chu Kuo, Jyh-Wei Lee, Chaur-Jeng Wang, Yu-Jie Chang, The effect of Cu content on the microstructures, mechanical and antibacterial properties of Cr–Cu–N nanocomposite coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 34th International Conference and Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2007), Volume 202, Issues 4–7, 15 December 2007, Pages 854–860
38. Umar, Z.A., Rawat, R.S., Tan, K.S., Kumar, A.K., et al, Hard TiCx/SiC/a-C:H nanocomposite thin films using pulsed high energy density plasma focus device, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 301, 2013, pp. 53–61.
39. Suna, A.C., Hsua, Jen-Hwa, Kuob, P.C., Huang, H.L., Microstructural and magnetic studies of L10 FePt–SiO₂ nano-composite thin film with columnar structure for perpendicular magnetic recording, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Eighth Perpendicular Magnetic Recording Conference, Volume 320, Issue 22, 2008, pp. 3071–3074.
40. Tsenga, C.C., Hsiehb, J.H., Jangc, S.C., Changd, Y.Y., Wua, W., Microstructural analysis and mechanical properties of TaN–Ag nanocomposite thin films, *Thin Solid Films*, 4th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings, Volume 517, Issue 17, 2009, pp. 4970–4974.
41. Osugi, G., Ito, A., Hotta, M., Goto, T., Microstructure and hardness of SiC–TiC nanocomposite thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, Volume 520, Issue 18, 2012, pp. 5851–5855.
42. Lee, J.-W., Chengc, C.-H., Chen, H.-W., et al, Effects of Boron and Nitrogen Contents on the Microstructures and Mechanical Properties of Cr-B-N Nanocomposite Thin Films, *Procedia Engineering, UMRS International Conference in Asia 2011*, Volume 36, 2012, pp. 360–367.
43. Kumar, N., Natarajan, G., Dumpala, R., et al, Microstructure and phase composition dependent tribological properties of TiC/a-C nanocomposite thin films, *Surface and Coatings Technology*, Volume 258, 2014, pp. 557–565.
44. Mel, A.A. El, Gautron, E., Christien, F., et al, Titanium carbide/carbon nanocomposite hard coatings: A comparative study between various chemical analysis tools, *12th International Workshop on Plasma Based Ion Implantation and Deposition, Surface and Coatings Technology*, Volume 256, 15 October 2014, pp. 41–46.
45. Choi, H., Jang, J., Zhang T., et al, Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr–Si–N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system, *Surface and Coatings Technology*, Volume 259, Part C, 25 November 2014, pp. 707–713.
46. Nedfors, N., Tengstrand, O., Flink, A., Eklund, P., Hultman, L., Jansson, U., Characterization of amorphous and nanocomposite Nb–Si–C thin films deposited by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, Volume 545, 2013, pp. 272–278.
47. Bao, M., Yu, L., Xu, X., He, J., Microstructure and wear behaviour of silicon doped Cr–N nanocomposite coatings, *Thin Solid Films, 4th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings*, Volume 517, Issue 17, 1 July 2009, pp. 4938–4941.

48. Li, Z.G., Miyake, S., Makino, M., Wu, Y.X., Structure and properties of Ti–Si–N films with ~ 10 at.% Si deposited using reactive magnetron sputtering with high-flux low-energy ion assistance, *Thin Solid Films, 20th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-20)*, Volume 516, Issue 19, 1 August 2008, pp. 6548–6552.
49. Pei, Y.T., Galvan, D., De Hosson, J.Th.M., Nanostructure and properties of TiC/a-C:H composite coatings, *Acta Materialia*, Volume 53, Issue 17, 2005, pp. 4505–4521.
50. Pei, Y.T., Chen, C.Q., Shaha, K.P., De Hosson J.Th.M., et al, Microstructural control of TiC/a-C nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering, *Acta Materialia*, Volume 56, Issue 4, 2008, pp. 696–709.
51. Samuelsson, M., et al, Growth of Ti-C nanocomposite films by reactive high power impulse magnetron sputtering under industrial conditions, *Surface and Coatings Technology*, Volume 206, Issues 8–9, 2012, pp. 2396–2402.
52. Tengstrand, O., Nedfors, N., Alling, B., Jansson U., et al, Incorporation effects of Si in TiC_x thin films, *Surface and Coatings Technology*, Volume 258, 2014, pp. 392–397.
53. Corbella, C., Bertran, E., Polo, M.C., Pascual, E., Andújar, J.L., Structural effects of nanocomposite films of amorphous carbon and metal deposited by pulsed-DC reactive magnetron sputtering, *Diamond and Related Materials, Proceedings of the 6th Specialists Meeting in Amorphous Carbon*, Volume 16, Issue 10, October 2007, pp. 1828–1834.
54. Louring, S., Madsen, N.D., Sillassen, M., Berthelsen, A.N., et al, Microstructural, mechanical and tribological analysis of nanocomposite Ti–C–N coatings deposited by industrial-scale DC magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, Volume 245, 2014, pp. 40–48.
55. Neidhardt, J., Czigányb, Z., Sartoryc, B., Tessadri, R., et al, Nanocomposite Ti–B–N coatings synthesized by reactive arc evaporation, *Acta Materialia*, Volume 54, Issue 16, 2006, pp. 4193–4200.
56. Raman, K.H.T., Kiran, M.S.R.N., Ramamurty, U., Mohan Rao, G., Structure and mechanical properties of Tisingle bondC films deposited using combination of pulsed DC and normal DC magnetron co-sputtering, *Applied Surface Science*, Volume 258, Issue 22, 2012, pp. 8629–8635.
57. Grigore, E., El Mel, A.A., Granier, A., Tessier, P.Y., The influence of Ni content on the characteristics of C–Ni thin films, *Surface and Coatings Technology, Proceedings of Symposium K on Protective Coatings and Thin Films, E-MRS 2011 Conference*, Volume 211, 2012, pp. 188–191.
58. Nedfors, N., Tengstrand, O., Flink, A., Andersson, A.M., et al, Reactive sputtering of NbC_x based nanocomposite coatings: An up-scaling study, *Surface and Coatings Technology*, Volume 253, 2014, pp. 100–108.
59. Balázs, K., Lukácsa, I.E., Gurbána, S., Menyhárd, M., et al, Structural, mechanical and biological comparison of TiC and TiCN nanocomposites films, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 33, Issue 12, 2013, pp. 2217–2221.
60. Flink, A., Larsson, T., Sjöln, J., Karlsson, L., Hultman, L., Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability, *Surface and Coatings Technology, Proceedings of the 32nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, Volume 200, Issues 5–6, 2005, pp. 1535–1542.
61. Li, Z.G., Miyake, S., Kumagai, M., Saito, H., Muramatsu, Y., Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering, *Surface and Coatings Technology*, Volume 183, Issue 1, 2004, pp. 62–68.

62. Zheng, X.H., Tua, J.P., Gu, B., Hu, S.B., Preparation and tribological behavior of TiN/a-C composite films deposited by DC magnetron sputtering, *Wear*, Volume 265, Issues 1–2, 2008, pp. 261–265.
63. Chen, C.C., Shi, J., Hashimoto, M., Preparation of Co–Ti–N nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology, Proceedings of Symposium C on Protective Coatings and Thin Films*, Volumes 151–152, 2002, pp. 59–62.
64. Babonneau, D., Jaouen, M., Denanot, M.-F., Guerin, P., Petroff, F., Nanostructure and magnetic properties of BN-encapsulated Fe(B) and Fe₂N nanoparticles prepared by dual ion-beam sputtering, *Applied Physics Letters*, 82 (18), 2003, p. 3056–3058.
65. Fukutani, K., Tanji, K., Saito, T., and Den, T., Phase-separated Al–Si thin films, *Journal of Applied Physics*, 98, 033507, 2005.
66. Barna P. B., and Adamik, M., Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films*, Volume 317, Issues 1–2, 1998, p. 27–33.
67. Barna, P., Adamik, M., Labar, J., Kover, L., Toth, J., Devenyi, A., Manaila, R., Formation of Polycrystalline and Microcrystalline Composite Thin Films by Codeposition and Surface Chemical Reaction, *Surface and Coatings Technology*, 2000, Volume 125, p. 147–150.
68. Barna, P.B., Radnóczy, G., *Structure formation during deposition of polycrystalline metallic thin films*, 2014, p. 67–120.
69. Babonneau, D., Toudert, J., Camelio, S., Pailloux, F., Cabioc'h, T., Girardeau, T., Encapsulation of metallic nanoclusters in carbon and boron nitride thin films prepared by ion-beam sputtering, *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Issues 22–23, 2006, p. 6251–6257.
70. Zhao F.A., Wu J., Jin P., Xu B., Wang Z.G., Zhang C.L., InAs nanostructure grown with different growth rate in InAlAs matrix on InP (001) substrate, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 23, Issues 1–2, June 2004, p. 31–35.
71. Gerhards I., Ronning, C., Vetter, U., Hofsässs, H., Gibhardt, H., Eckold, G., Li, Q., Lee, S.T., Huang, Y.L., Seibt, M., Ion beam synthesis of amorphous carbon thin films containing metallic nanoclusters, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 158–159, 2002, p. 114–119.
72. Berndt, M., Abrasonis, G., Kovács, Gy. J., Krause, M., Munnik, F., Heller, R., Kolitsch, A., and Möller, W., Bulk diffusion induced structural modifications of carbon-transition metal nanocomposite films *Journal of Applied Physics* 109, 063503, 2011.
73. Babonneau, D., Briatico, J., Petroff, F., Cabioc'h, T., Naudon, A., Structural and magnetic properties of Fe_x–C_{1-x} nanocomposite thin films, *Journal of Applied Physics*, Volume 87, Number 7, 2000, p 3432–3443.
74. Yu, M., Liu, Y., Sellmyer, D. J., Structural and magnetic properties of nanocomposite Co:C films, *Journal of Applied Physics*, 85, 1999, p. 4319–4321.
75. Cabioc'h, T., Naudon, A., Jaouen, M., Thiaudière D., Babonneau D., Co-sputtering C-Cu thin film synthesis: Microstructural study of copper precipitates encapsulated into a carbon matrix, *Philosophical Magazine Part B*, Volume 79:3, 1999, p. 501–516.
76. Delaunay, J.-J., Hayashi, T., Tomita, M., Hirono, S., Formation and microstructural analysis of co-sputtered thin films consisting of cobalt nanograins embedded in carbon, *Journal of Applied Physics*, 82, 1999, pp. 2200.
77. Laukaitis, G., Dudonis, J., Virbukas, D., Samarium doped cerium oxide thin films deposited by e-beam technique, *Surface & Coatings Technology*, 204, 2010, p. 2028–2031.

78. Laukaitis G., Jauneika, M., Dudonis, J., Katkauskė, O., Milcius, D., The properties of samarium doped ceria oxide thin films grown by e-beam deposition technique, *Vacuum*, 83, 2009, p. 114–117.
79. El Mel, A. A., Bouts, N., Grigore, E., Gautron, E., Granier, A., Angleraud, B., Tessier P. Y., Shape control of nickel nanostructures incorporated in amorphous carbon films: From globular nanoparticles toward aligned nanowires, *Journal of Applied Physics*, 111, 114309, 2012.
80. A. Galdikas, Study of nanoclusters growth at initial stages of ultrathin film deposition by kinetic modeling, *Applied Surface Science*, Volume 254, Issue 13, 2008, p. 3964–3970.
81. M. Atzmon, D. A. Kessler, and D. J. Srolovitz, Phase separation during film growth, *Journal of Applied Physics*, 72, 1992, p. 442–446.
82. Yasui, N., Horie, R., Ohashi, Y., Tanji, K., and Den, T., Well-Aligned Nanocylinder Formation in Phase-Separated Metal-Silicide–Silicon and Metal-Germanide–Germanium System, *Advanced Materials*, Volume 19, 2007, p. 2797–2801.
83. Leonard F., and Desai, R., Elastic effects and phase segregation during the growth of thin alloy layers by molecular-beam epitaxy, *Physical Review B*, Volume 56, 1997, p. 4955–4965.
84. Leonard, F., Laradji, M., Desai, R. C., Phase separation in heteroepitaxial thin-film growth, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Volume 239, 1997, p. 129–136.
85. Corbella, C., Echebarria, B., Ramirez-Piscina, L., Pascual, E., Andujar, J.L., Bertran, E., Growth kinetics of nanometric dendrites in metal–carbon thin films, *Acta Materialia*, 57, 2009, p. 4948–4956.
86. Gránásy, L., Pusztai T., Borzsonyi T., Warren J.A., Douglas J. F., A general mechanism of polycrystalline growth *Nature Mater* 2004;3:645.
87. Gránásy, L., Pusztai, T., Tegze, G., Warren, J. A., and Douglas, J. F., Growth and form of spherulites, *Physical Review E*, 72, 011605, 2005.
88. Echebarria B., Folch R., Karma A., Plapp M., Quantitative phase-field model of alloy solidification, *Physical Review E*, 2004;70(6):061604.
89. Corbella, C., Echebarria, B., Ramírez-Piscina, L., Pascual, E., Andújar, J. L., Bertran, E., Spontaneous formation of nanometric multilayers of metal-carbon films by up-hill diffusion during growth, *Applied Physics Letters*, 87, 213117, 2005.
90. Enomoto, Y., Iwata, S., Effects of misfit dislocation array on phase separation during codeposition of binary thin films, *Surface and Coatings Technology*, 169–170, 2003, p. 233–236.
91. Adams, C. D., Srolovitz, D. J., Atzmon, M., Monte Carlo simulation of phase separation during thin-film codeposition, *Journal of Applied Physics*, Volume 74 (3), 1993, p. 1707–1715.
92. Otomo, J., Kurokawa, R., Takahashi, H., Nagamoto, H., Kinetic process of phase separation in Co–SiO₂ thin films and preparation of mesoporous SiO₂ thin films with mesopore channels aligned perpendicularly to substrate surfaces, *Vacuum*, 81, 2007, 1003–1011.
93. Evans, J. W., Sanders, D. E., Thiel, P. A., Andrew E., DePristo Low-temperature epitaxial growth of thin metal films, *Physical Review B*, 41, 1990 p. 5410.
94. Yue, Y., Ho, Y. K., Pan, Z. Y., Molecular-dynamics study of transient-diffusion mechanisms in low-temperature epitaxial growth, *Physical Review B*, 57, 1998, p. 6685.
95. Maksym, P.A., Fast MOnTe Carlo simulation of MBE growth, *Semiconductor Science and Technology*, Volume 3, 1988, pp. 594–596

96. Leonard, F., Laradji, M., Desai, R. C., Molecular beam epitaxy in the presence of phase separation, *Physical Review B*, Volume 55, 1997, p. 1887-1894.
97. Zangwill, A., *Physics at Surfaces*, Cambridge Univ. Press, 1988, p. 532.
98. Yacobi, B., G., *Semiconductor materials : an introduction to basic principles*, New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
99. Cahn, J. W., Hilliard, J. E., Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *Journal of Chemical Physics*, Volume 28, 1958, p. 258-267.
100. Lander, J. J., Kern, H. E., Beach, A. L., Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon in Nickel: Reaction Rates of Nickel-Carbon Alloys with Barium Oxide, *Journal of Applied Physics*, 23, 1952, pp. 1305-1309.
101. Watanabe, F., Ohmura, K., Kawai, S., Motooka, T., CVD grown silicon thin films with high carbon concentration: morphology and self-assembly controlled by surface segregation, *Journal of Crystal Growth*, Volume 222, 2001 p. 1-8.
102. Bosworth, D., A., Stelmashenko, N., A., Barber, Z., H., Structural control of carbon nickel nano-composite thin films without substrate heating, *Thin Solid Films*, Volume 540, 2013, pp. 10–16.
103. Siozios, A., Zoubos, H., Pliatsikas, N., Koutsogeorgis, D.C., Vourlias, G., Pavlidou, E., Cranton, W., Patsalas, P., Growth and annealing strategies to control the microstructure of AlN:Ag nanocomposite films for plasmonic applications, *Surface & Coatings Technology*, 2013.
104. Martinez, E., Sanjinés, R., Karimi, A., Esteve, J., Lévy, F., Mechanical properties of nanocomposite and multilayered Cr–Si–N sputtered thin films, *Surface and Coatings Technology, Proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference*, Volumes 180–181, 1 March 2004, pp. 570–574.
105. Pedrosa, P., Machado, D., et al, Electrochemical and structural characterization of nanocomposite Ag₂TiN_x thin films for dry bioelectrodes: The effect of the N/Ti ratio and Ag content, *Electrochimica Acta*, December 2014.
106. Lu, Y.H., Shen, Y.G., Li, K.Y., Nanostructured two-phase nc-TiN/a-(TiB₂, BN) nanocomposite thin films, *Applied Surface Science*, Volume 253, Issue 3, 2006, pp. 1631–1638.
107. Lu, Y.H., Shen, Y.G., Li, K.Y., Haydn Chen, Effects of nitrogen content on nanostructure evolution, mechanical behaviors and thermal stability in Ti–B–N thin films, *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issues 3–4, 2006, pp. 1228–1235.
108. Sandu, C.S., Medjani, F., Sanjinés, R., Karimi, A., Lévy, F., Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr–Si–N thin films: From solid solution to nanocomposite, *Surface and Coatings Technology, The 33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, Volume 201, Issue 7, 2006, pp. 4219–4223.
109. Hao Chen, Jian-Min Zuo, Structure and phase separation of Ag–Cu alloy thin films, *Acta Materialia*, Volume 55, Issue 5, 2007, pp. 1617–1628.
110. Pedrosa, P., Machado, D., et al, Nanocomposite Ag:TiN thin films for dry biopotential electrodes, *Applied Surface Science, 8th International Conference on Materials science and Engineering - BRAMAT 2013*, Volume 285, Part A, 2013, pp. 40–48.

PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. **Kairaitis, G.**, Galdikas, A., Medžiagotyra, Kinetics of Ni:C Thin Film Composition Formation at Different Temperatures and Fluxes, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2013, Vol. 19, No. 3, p. 264-269, ISSN 1392–1320.
2. **Kairaitis, G.**, Galdikas, A., Vacuum, Kinetics of Ni:C thin film composition formation at different temperatures and contents of nickel, *Vacuum*, Voume 99, p. 284-288, 2014.
3. **Kairaitis, G.**, Galdikas, A., Phase separation during thin film deposition, *Computational Materials Science*, Volume 91, p. 68–74, 2014.

KONFERENCIJOS

1. **Kairaitis, G.**, Galdikas, A., Segregation and Diffusion in Ni:C Thin Film Growth, *Spinduliuotės sąveika su medžiaga ir jos naudojimas technologijose 2012*, p. 286-289, ISSN 1822-508X, Kaunas, Lietuva, Gegužė 14 – 17.
2. **Kairaitis, G.**, Galdikas, A., Simulation of Phase Separation in Thin Films Using Different Free Energy Functions, *Spinduliuotės sąveika su medžiaga ir jos naudojimas technologijose 2014*, p. 246-249, ISSN 2351-583X, Kaunas, Lietuva, Gegužė 12 – 15.

PRIEDAI

Programos tekstas

(25) modelio (fazių atsiskyrimo dangos augimo metu modelis) programinė realizacija Matlab aplinkoje.

```
clear all;
N = 100; % horizontalios taskai
N2 =60; % vertikalios asies taskai
dx = 0.03;
dy = 0.03;
dt = 0.00005; %laiko zingnis
T= 12000*dt*1.0001; %integravimo laikas
SS =-0;
eps = 1e-7;
gama = 0.05; %gradiento energijos koeficiento verte
D2(N2,N) = zeros; bb(N2,N) = zeros; D1(N2,1) = zeros;%pagalbiniai kintamieji
D10 = 0.003; %difuzijos koeficiento verte pavirsiniame sluoksnyje D0
char = 5; % charakteringasis gyelis
len = 0.01;
S10 = 0; S2(N2,N) = zeros;
aa=gama/(dx^2);

%difuzijos koeficientu verčių skaičiavimas tinklelio taškuose
for i=1:N2
    D1(N2-i+1,1) = D10*(1-tanh((i-1)/len)^2);
end
% D1(N2,1)=0.006; %
%i = N2;
for i=1:N2
```

```

for j=1:N
    D2(i,j) = D1(i,1);
    S2(i,j) = D1(i,1)/D10*S10;
end
end

for i=1:N2
    for j=1:N
        bb(i,j) = dt*D2(i,j)/(dx^2);
    end
end

%Cahn ir Hilliard lygties a ir b parametru reikšmes
a = 3.5^2; b = 3.5; b1 = b^4; a1 = a*b^2;
%Pagabiniai kintamieji
mi(N2,N) = zeros; mi2(N2,N) = zeros; %
free(N2,N) = zeros;
u(N2,N) = zeros; u2(N2,N) = zeros; u0(N2,N) = zeros;
senasu(N2,N) = zeros; senasu2(N2,N) = zeros; klas(N2,N) = zeros;
dim(100,3) = zeros;
konc(N2,1) = zeros;
norm = random('unif',-1/2,1/2, 1000000,1);
iii = 1;
tiks = 1E-3;
% adsorpcijos parametrai
iC = 5*20; iN=5*20; %iC = 15; iN=5;
k12=1; k11=1; k21=1; k22=1;
tikB =0.75;
tikA = 0.25;
iC0(1,N) = zeros; iN0(1,N) = zeros;
ads = 20;
%Nurodoma kas kiek laiko zingsniu programa spausdina tarpinius rezultatus
kaskiek = 2000;
ii = 0;
senas = 0; max = 0; max2= 0;
%pradines salygos
for i=1:N2
    for j=1:N
        u(i,j) =0.1*(random('unif',0,1)-0.5)*0-0.5;
        if i <N2
            u(i,j) ==-0.5;
        end
    end
end

t = 0;
j1 = 0; j2= 0; j3 = 0; j4 = 0; j5 = 0;
i1 = 0; i2= 0; i3 = 0; i4 = 0; i5 = 0;
% ciklas

while t < T %

    if mod (ii,kaskiek) ==0 %

        [x,y] = meshgrid(0:dx:dx*(N-1),0:dx:dx*(N2-1));
figure;
    surf(x,y,u);
    %plot(x,konc);
    xlabel('y');
    ylabel('x');
    title(['faze(x,y), t = ', mat2str(t)]);
end;

    senasu2 = u;
    iter = 1;
    vykdyti0 = 1;
    while iter<60 && vykdyti0 == 1 %Pikaro metodo realizacija

```



```

max2 = 0;
senasu = u;
for i = N2-12:N2
    for j =1:N
        if j < N && j > 1
            j1 = j -1; j2 = j; j3 = j + 1;
        else if j == N j1 = j -1; j2 = j; j3 = 1;
            else if j == 1 j1 = N; j2 = j; j3 =j+1;
            end
        end
        if i < N2 && i > 1
            i1 = i -1; i2 = i; i3 = i + 1;
        else if i == N2 i1 = i -1; i2 = i; i3 = 1;
            else if i == 1 i1 = N2; i2 =i; i3 =i+1;
            end
        end
        if i < N2 && i > 1
            if i==N2-1
                free(i,j) = senasu2(i,j) +0.5*(bb(i3,j)+bb(i,j))*SS -
                0.5*(bb(i1,j2)+bb(i2,j2))*(b1*u(i2,j2)^3 - b1*u(i1,j2)^3) + 0.5*(bb(i3,j2)+bb(i2,j2))* (+
                b1*u(i3,j2)^3 - b1*u(i2,j2)^3 ) - 0.5*(bb(i2,j3)+bb(i2,j2))*(- b1*u(i2,j3)^3 +
                b1*u(i2,j2)^3) - 0.5*(bb(i2,j1)+bb(i2,j2))*(+ b1*u(i2,j2)^3 - b1*u(i2,j1)^3);
            else
                free(i,j) = senasu2(i,j) - 0.5*(bb(i1,j2)+bb(i2,j2))*(b1*u(i2,j2)^3 -
                b1*u(i1,j2)^3) + 0.5*(bb(i3,j2)+bb(i2,j2))* (+ b1*u(i3,j2)^3 - b1*u(i2,j2)^3 ) -
                0.5*(bb(i2,j3)+bb(i2,j2))*(- b1*u(i2,j3)^3 + b1*u(i2,j2)^3) -
                0.5*(bb(i2,j1)+bb(i2,j2))*(+ b1*u(i2,j2)^3 - b1*u(i2,j1)^3);
            end
            if i == N2
                free(i,j) = senasu2(i,j) -0.5*(bb(i,j)+bb(i1,j))*SS -
                (0.5*b1*bb(i1,j2)*u(i2,j2)^3 - 0.5*b1*bb(i2,j2)*u(i1,j2)^3 - 0.5*b1*bb(i1,j2)*u(i1,j2)^3
                +0.5*b1*bb(i2,j2)*u(i2,j2)^3 + 0.5*(bb(i2,j3)+bb(i2,j2))*(-b1*u(i2,j3)^3 + b1*u(i2,j2)^3
                ) - 0.5*(bb(i2,j1)+bb(i2,j2))*(-b1*u(i2,j2)^3+b1*u(i2,j1)^3) ); %!
            end
            if i ==1
                %! ajam
                free(i,j) = senasu2(i,j) +b1*bb(i,j)*(u(i,j3)^3+u(i3,j)^3-3*u(i,j)^3+u(i,j1)^3);
            end
        end
    end
end;

%tiesines lygciu sistemos sprendimas
vykdyti = 1;
iter2 = 1;
while iter2 <20 && vykdyti == 1
    max = 0;
    for i = N2-12:N2 %
        for j =1:N
            if j < N-1 && j > 2
                j1 = j-2; j2 = j-1; j3 = j; j4 = j+1; j5 = j+2;
            else if j == N j1 = j-2; j2 = j-1; j3 = j; j4 = 1; j5 = 2;
                else if j == N-1 j1 = j-2; j2 = j-1; j3 = j; j4 = j+1; j5 = 1;
                    else if j == 2 j1 = N; j2 = j-1; j3 = j; j4 = j+1; j5 = j+2;
                        else if j == 1 j1 = N-1; j2 = N; j3 = j; j4 = j+1; j5 =
j+2;
                    end
                end
            end
        end
    end
    if i < N2-1 && i > 2

```

```

        i1 = i-2; i2 = i-1; i3 = i; i4 = i+1; i5 = i+2;
    else if i == N2 i1 = i-2; i2 = i-1; i3 = i; i4 = 1; i5 = 2;
        else if i == N2-1 i1 = i-2; i2 = i-1; i3 = i; i4 = i+1; i5 = 1;
            else if i == 2 i1 = N2; i2 = i-1; i3 = i; i4 = i+1; i5 = i+2;
                else if i == 1 i1 = N2-1; i2 = N2; i3 = i; i4 = i+1; i5
= i+2;
                    end
                    end
                end
            end
        senas = u(i,j);
        if i < N2-1 && i > 2
            u(i,j) = 1/( 0.5*(bb(i4,j3)+bb(i3,j3))*(5*aa-a1) +
0.5*(bb(i2,j3)+bb(i3,j3))*(5*aa-a1) +0.5*(bb(i3,j4)+bb(i3,j3))*(+ 5*aa-
a1)+0.5*(bb(i3,j2)+bb(i3,j3))*(+5*aa-a1) + 1)*(free(i,j) + (-
0.5*(bb(i4,j3)+bb(i3,j3))*(aa*u(i4,j2)-aa*u(i3,j2)-aa*u(i2,j3)+aa*u(i5,j3) +aa*u(i4,j4)-
5*aa*u(i4,j3)-aa*u(i3,j4)+a1*u(i4,j3)) - 0.5*(bb(i2,j3)+bb(i3,j3))*( aa*u(i2,j4)-
5*aa*u(i2,j3)-aa*u(i3,j2)+aa*u(i1,j3)+a1*u(i2,j3) +aa*u(i2,j2) -aa*u(i3,j4)-aa*u(i4,j3)) -
0.5*(bb(i3,j4)+bb(i3,j3))*(aa*u(i2,j4)-aa*u(i3,j2)-aa*u(i2,j3)+aa*u(i3,j5)
+aa*u(i4,j4)-5*aa*u(i3,j4)-aa*u(i4,j3)+a1*u(i3,j4) ) - 0.5*(bb(i3,j2)+bb(i3,j3))*(
aa*u(i4,j2)-5*aa*u(i3,j2)-aa*u(i2,j3)+aa*u(i3,j1)+a1*u(i3,j2) +aa*u(i2,j2) -
aa*u(i3,j4)-aa*u(i4,j3) ) ) );
            % pirmas-u(i,j)
        end
        if i == N2
            u(i,j) = 1/(2*aa*bb(i2,j3)-0.5*a1*bb(i2,j3)+2.0*aa*bb(i3,j3)-0.5*a1*bb(i3,j3)
+0.5*(bb(i3,j4)+bb(i3,j3))*(4*aa-a1)-0.5*(bb(i3,j2)+bb(i3,j3))*(-4*aa+a1) + 1)*
(free(i,j) - (0.5*a1*bb(i2,j3)*u(i2,j3)+0.5*a1*bb(i3,j3)*u(i2,j3)) -
(0.5*aa*bb(i2,j3)*u(i2,j2)-0.5*aa*bb(i3,j3)*u(i3,j4)-
0.5*aa*bb(i2,j3)*u(i3,j4)+0.5*aa*bb(i3,j3)*u(i2,j4)-0.5*aa*bb(i3,j3)*u(i3,j2)-
2.5*aa*bb(i3,j3)*u(i2,j3)+0.5*aa*bb(i3,j3)*u(i1,j3)+0.5*aa*bb(i2,j3)*u(i2,j4)-
0.5*aa*bb(i2,j3)*u(i3,j2)-
2.5*aa*bb(i2,j3)*u(i2,j3)+0.5*aa*bb(i3,j3)*u(i2,j2)+0.5*aa*bb(i2,j3)*u(i1,j3)
+0.5*(bb(i3,j4)+bb(i3,j3))*( aa*u(i2,j4)-aa*u(i3,j2)-aa*u(i2,j3)+aa*u(i3,j5)-
4*aa*u(i3,j4)+a1*u(i3,j4) ) -0.5*(bb(i3,j2)+bb(i3,j3))*(4*aa*u(i3,j2)+aa*u(i2,j3)-
aa*u(i3,j1)-a1*u(i3,j2)-aa*u(i2,j2)+aa*u(i3,j4) ) ) );
        end

        if i == N2-1
            u(i,j) = 1/( 0.5*(bb(i2,j3)+bb(i3,j3))*(5*aa-a1)+(-0.5*(bb(i4,j3)+bb(i3,j3)))*(-
5*aa+a1) +0.5*(bb(i3,j4)+bb(i3,j3))*(+ 5*aa-a1)+0.5*(bb(i3,j2)+bb(i3,j3))*(+5*aa-a1)+1)*
(free(i,j) + (- 0.5*(bb(i2,j3)+bb(i3,j3))*(aa*u(i2,j4)-aa*u(i3,j2)-
5*aa*u(i2,j3)+aa*u(i1,j3)+a1*u(i2,j3) +aa*u(i2,j2) -aa*u(i3,j4)-aa*u(i4,j3)) +
0.5*(bb(i4,j3)+bb(i3,j3))*( aa*u(i3,j2)-aa*u(i4,j2)+aa*u(i2,j3) -
aa*u(i4,j4)+aa*u(i3,j4)+4*aa*u(i4,j3)-a1*u(i4,j3)) -
0.5*(bb(i3,j4)+bb(i3,j3))*(aa*u(i2,j4)-aa*u(i3,j2)-aa*u(i2,j3)+aa*u(i3,j5) +aa*u(i4,j4)-
5*aa*u(i3,j4)-aa*u(i4,j3)+a1*u(i3,j4) ) - 0.5*(bb(i3,j2)+bb(i3,j3))*( aa*u(i4,j2)-
5*aa*u(i3,j2)-aa*u(i2,j3)+aa*u(i3,j1)+a1*u(i3,j2) +aa*u(i2,j2) -aa*u(i3,j4)-aa*u(i4,j3)
) ) );
        end
        if(abs(senas-u(i,j))>max) max = abs(senas-u(i,j)); end;
        if u(i,j) >5 t =T+0.1; end;

    end;

end;
if max < eps vykdyti = 0; end
iter2 = iter2 + 1;
end

for i = 1:N2
    for j =1:N
        if abs(senasu(i,j) - u(i,j))> max2 max2 = abs(senasu(i,j) - u(i,j)); end
    end;
end

if max2 < eps vykdyti0 = 0; end
iter = iter + 1;
end;

```

```

%adsorbcija
i = N2;
if mod (ii,ads) ==0 && t > 0.00 %
for j = 1:N
iC0(1,j) = 0; iN0(1,j) = 0;
num1 = norm(iii,1); iii = iii + 1; num2 = norm(iii,1); iii = iii + 1;
if num1 >0.5-tikB iC0(1,j) = iC; iii = iii + 1; end;
if num2 > 0.5-tikA iN0(1,j) = iN; iii = iii + 1; end;
if iii > 999990 iii = 1; end;

u(i,j) = u(i,j) + ads*dt* ( -k12*(senasu2(i,j)+1)*iC0(1,j) +k21* (-
senasu2(i,j)+1)*iN0(1,j) );

end

for i = 1:N2-1
for j = 1:N
u(i,j) = u(i,j) + ads*dt* 0.5*( k12*(senasu2(N2,j)+1)*iC0(1,j) +k11*(-
senasu2(N2,j)+1)*iC0(1,j) +k21* (-senasu2(N2,j)+1)*iN0(1,j) +k22*
(senasu2(N2,j)+1)*iN0(1,j))*(senasu2(i+1,j)-senasu2(i,j));
end
end
end

if len < char && t>0.01
len = len +0.005;

for i=1:N2
D1(N2-i+1,1) = D10*(1-tanh((i-1)/len)^2);
end

for i=1:N2
for j=1:N
D2(i,j) = D1(i,1);
S2(i,j) = D1(i,1)/D10*S10;
end
end

for i=1:N2
for j=1:N
bb(i,j) = dt*D2(i,j)/(dx^2);
end
end
end

% klasteriu matmenys
if mod (ii,kaskiek) ==0
for i = 1:N2
for j =1:N
klas(i,j)=0;
end
end
number = 1;
i = 1;
thres = 0.4;
if u(i,1)> thres klas(i,1) = number; end
for j =2:N
if j < N && j > 1
j1 = j -1; j2 = j; j3 = j + 1;
else if j == N j1 = j -1; j2 = j; j3 = 1;
else if j == 1 j1 = N; j2 = j; j3 =j+1;

```

```

        end
    end
    end
    if u(i,j)> thres
        if klas(i,j1) ~=0 klas(i,j)= klas(i,j1);
        else klas(i,j)= number+1; number = number + 1;
        end
    end

end

end

for i = 2:N2

    if u(i,1)> thres
        if klas(i-1,1) ~=0 || klas(i-1,2) ~=0
            if klas(i-1,1) ~=0 klas(i,1)= klas(i-1,1); end
            if klas(i-1,2) ~=0 klas(i,1)= klas(i-1,2); end
            else klas(i,1)= number+1; number = number + 1;
            end
        end

    end
    for j =2:N

        if j < N && j > 1
            j1 = j -1; j2 = j; j3 = j + 1;
        else if j == N j1 = j -1; j2 = j; j3 = 1;
            else if j == 1 j1 = N; j2 = j; j3 =j+1;
            end
        end
        end

        if u(i,j)> thres

            if klas(i-1,j) ~=0 || klas(i,j1) ~=0 || klas(i-1,j1) ~=0 || klas(i-1,j3) ~=0
                if klas(i-1,j) ~=0 klas(i,j)= klas(i-1,j); end
                if klas(i,j1) ~=0 klas(i,j)= klas(i,j1); end
                if klas(i-1,j1) ~=0 klas(i,j)= klas(i-1,j1); end
                if klas(i-1,j3) ~=0 klas(i,j)= klas(i-1,j3); end
                else klas(i,j)= number+1; number = number + 1;
                end
            end

        end
    end
end
for k=1:number
    plotis =0;
    max3 = 0;
    viet = 0;
    for i = 1:N2
        plotis = 0;
        for j =1:N
            if klas(i,j)==k; plotis = plotis + 1; end
        end

        if plotis > max3 max3 = plotis; viet = i; end
    end
    dim(k,1)= max3; dim(k,4)= viet;

    ilgis =0;
    max4 = 0;
    viet = 0;
    for j =1:N
        ilgis = 0;

```

```

        for i = 1:N2
            if klas(i,j)==k; ilgis = ilgis + 1; end
        end

        if ilgis > max4 max4 = ilgis; viet = j; end
    end
    dim(k,2)= max4; dim(k,5)= viet;

    gylis =0;
    aryra = 0;
    i=N2;
    while i >1 && aryra==0

        for j =1:N
            if klas(i,j)==k aryra = 1; gylis =N2-i; end
        end
        i = i-1;
    end
    dim(k,3)= gylis;

    end
    disp(['t ' ' plotis ' ' ilgis ' ' d ' ' gylis ' ' y ']);
    for i=1:number
        disp([t dim(i,1) dim(i,2) dim(i,3) dim(i,4) dim(i,5)]);
    end
end

t = t + dt;
ii = ii + 1;

end
[n1,n2] = size(fi);
z(N2,N) = zeros;
koef = 0;

ii*dt
[x,y] = meshgrid(0:dx:dx*(N-1),0:dx:dx*(N2-1));
%fazes paviršiaus grafikas
figure;
grid off;
for i=1:N2
    for j=1:N
        konc(i,1)=konc(i,1)+u(i,j);
    end;
    konc(i,1) =konc(i,1)/N;
    konc(i,1) = 0.5*(1+konc(i,1));
end

surf(x,y,u);
xlabel('y');
ylabel('x');
title(['faze(x,y), t = ', mat2str(T)]);
figure;
xx=0:dx:dx*(N2-1);
plot(xx,konc);

```