

Міністерство освіти і науки України  
Сумський державний університет

А. В. Дворниченко,  
В. О. Харченко,  
Д. О. Харченко

Моделювання самоорганізації адсорбату  
при конденсації та епітаксії

Монографія

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету



Суми  
Сумський державний університет  
2020

УДК 544.023.2-022.513.2

Д 24

Рецензенти:

*В. В. Яновський* – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу «Теорії конденсованого стану речовини», Інститут монокристалів НАН України (м. Харків);

*А. М. Черноус* – доктор фізико-математичних наук, професор, проректор із наукової роботи Сумського державного університету (м. Суми)

*Рекомендовано до видання  
вченою радою Сумського державного університету  
(протокол № 13 від 26 червня 2020 року)*

**Дворниченко А. В.**

Д 24 Моделювання самоорганізації адсорбату при конденсації та епітаксії : монографія / А. В. Дворниченко, В. О. Харченко, Д. О. Харченко. – Суми : Сумський державний університет, 2020. – 287 с.

ISBN 978-966-657-820-7

У монографії розглядаються проблеми самоорганізації нелінійних динамічних систем реакційно-дифузійного типу, які описують процеси формування та росту поверхневих нанорозмірних структур при конденсації та епітаксальному рості. Теоретично досліджуються умови реалізації переходів першого роду газ — конденсат, установлюється вплив зовнішньої детерміністичної та стохастичної дії на динаміку переходів системи між стаціонарними станами; умови реалізації просторового впорядкування з формуванням відокремлених поверхневих структур. Динаміка самоорганізації адсорбату досліджується шляхом чисельного моделювання на двовимірній ґратниці з установленням способів контролювання морфологією поверхні, типом та розміром багаточарових поверхневих структур.

Монографію рекомендовано студентам, аспірантам та науковцям, які володіють апаратом нелінійної динаміки, статистичної фізики та методами чисельного моделювання.

УДК 544.023.2-022.513.2

© Дворниченко А. В., Харченко В. О.,  
Харченко Д. О., 2020

ISBN 978-966-657-820-7

© Сумський державний університет, 2020

# ЗМІСТ

С.

## Передмова

6

## Розділ 1. Наноструктуровані тонкі плівки:

### синтез та застосування

14

- |  |    |
|--|----|
| 1.1. Тонкі плівки та нанотехнології . . . . .                                | 15 |
| 1.2. Класифікація наноструктурованих тонких плівок . . .                     | 17 |
| 1.3. Методи та підходи до синтезу наноструктурованих тонких плівок . . . . . | 22 |
| 1.3.1. Фізичне осадження з газової фази . . . . .                            | 24 |
| 1.3.2. Хімічне осадження з газової фази . . . . .                            | 27 |
| 1.4. Математичне моделювання росту тонких плівок . . .                       | 28 |
| 1.5. Застосування наноструктурованих тонких плівок . . .                     | 30 |

## Розділ 2. Реакційно-дифузійні системи

33

- |   |    |
|---|----|
| 2.1. Реакційно-дифузійні рівняння . . . . .                             | 34 |
| 2.2. Реакційно-дифузійна модель конденсації . . . . .                   | 38 |
| 2.2.1. Реакційна складова . . . . .                                     | 39 |
| 2.2.2. Дифузійний потік . . . . .                                       | 41 |
| 2.2.3. Флуктуації потоку адсорбату . . . . .                            | 44 |
| 2.2.4. Безрозмірна модель конденсації . . . . .                         | 45 |
| 2.3. Урахування локальних змін температури поверхні . .                 | 46 |
| 2.4. Ефекти пам'яті . . . . .   | 48 |
| 2.5. Внутрішні флуктуації в моделі конденсації з газової фази . . . . . | 50 |
| 2.6. Модель перерозподілу адсорбату на першому шарі . .                 | 54 |
| 2.7. Еволюція адсорбату в іонно-плазмових системах . . .                | 55 |
| 2.7.1. Модель для концентрації адсорбату на сусідніх рівнях . . . . .   | 55 |
| 2.7.2. Часова залежність напруженості зовнішнього поля . . . . .        | 58 |
| 2.7.3. Фізичні обмеження математичної моделі . . . .                    | 59 |

<b>Розділ 3. Методи дослідження складних систем</b>	<b>61</b>
3.1. Стаціонарні стани однорідної системи та їх стійкість .	62
3.2. Умови реалізації стійких просторових структур . . .	64
3.3. Числове моделювання просторово-розподілених систем	67
<b>Розділ 4. Самоорганізація адсорбату в системі газ-конденсат</b>	<b>70</b>
4.1. Процеси відбору структур при конденсації . . . . .	71
4.1.1. Реалізація просторових нестійкостей у системі газ-конденсат . . . . .	71
4.1.2. Моделювання росту поверхневих структур . .	75
4.2. Вплив внутрішніх флуктуацій . . . . .	82
4.2.1. Стійкість стаціонарного стану . . . . .	83
4.2.2. Моделювання зміни морфології поверхні . . .	85
4.2.3. Залежність форми структур від симетрії ґратки	93
4.3. Статистичні властивості поверхневих структур . . . .	94
4.3.1. Механізми контролю морфології поверхневих структур . . . . .	94
4.3.2. Розподіл поверхневих структур за розмірами .	99
4.3.3. Керування розміром поверхневих структур . .	105
4.4. Температурні ефекти на ранніх стадіях конденсації .	107
4.4.1. Стійкість поверхневих структур . . . . .	108
4.4.2. Упорядкування температури поверхні . . . . .	109
4.4.3. Статистичні властивості структур адсорбату .	116
<b>Розділ 5. Структурування плівок у системі плазма-конденсат</b>	<b>124</b>
5.1. Стаціонарні стани та переходи першого роду . . . . .	125
5.1.1. Бістабільність детерміністичної системи . . . .	126
5.1.2. Індуковані переходи між стаціонарними станами	131
5.2. Умови формування стаціонарних структур . . . . .	139
5.2.1. Структурування в детерміністичній системі	140
5.2.2. Стабілізація флуктуаціями потоку адсорбату .	145
5.2.3. Структурування, індуковане зовнішнім шумом	147
5.3. Числове моделювання динаміки росту поверхневих структур . . . . .	150
5.3.1. Поверхневі структури в детерміністичній системі	150
5.3.2. Керування морфологією флуктуаціями потоку	158



- 5.3.3. Динаміка системи із зовнішніми флуктуаціями 168
- 5.4. Багат шарове подання поверхневих структур . . . . . 183

**Розділ 6. Формування структур адсорбату  
в багат шарових системах 186**

- 6.1. Багат шарові структури в ізотропній моделі конденсації . . . . . 188
  - 6.1.1. Просторова нестійкість у дво шаровій моделі . 188
  - 6.1.2. Керування морфологією поверхні . . . . . 191
- 6.2. Анізотропна модель багат шарової конденсації з газової фази . . . . . 196
  - 6.2.1. Лінійний аналіз на стійкість . . . . . 197
  - 6.2.2. Моделювання процесів структуроутворення . . 199
- 6.3. Багат шарові структури у системах плазма-конденсат 210
  - 6.3.1. Динаміка росту багат шарових структур . . . 210
  - 6.3.2. Стаціонарний режим . . . . . 211
  - 6.3.3. Статистичні властивості процесу росту . . . . 218
  - 6.3.4. Перехід до одно шарового наближення . . . . . 225

**Розділ 7. Моделювання процесів епітаксіального росту 227**

- 7.1. Модель фазового поля еволюції висоти поверхні . . . 228
- 7.2. Еволюція поверхні за умови сталості температури . . . 231
  - 7.2.1. Зміна морфології поверхні у детерміністичній системі . . . . . 232
  - 7.2.2. Індуковані шумом процеси упорядкування . . 238
- 7.3. Урахування локальних змін температури поверхні . . 242
  - 7.3.1. Аналіз на стійкість двокомпонентної моделі . . 242
  - 7.3.2. Структурування зростаючої поверхні . . . . . 245
  - 7.3.3. Порівняльний аналіз двох моделей . . . . . 250
- 7.4. Універсальність та скейлінгові властивості . . . . . 254
  - 7.4.1. Статистичні властивості морфології поверхні 254
  - 7.4.2. Скейлінгові властивості процесу росту . . . . . 259
  - 7.4.3. Універсальність розподілу за розмірами . . . . 262
- 7.5. Узагальнений кінетичний підхід . . . . . 268

**Список літератури 273**

# ПЕРЕДМОВА

Самоорганізація являє собою якісну зміну колективної поведінки нелінійних динамічних систем, у результаті якої утворюються стійкі просторово-часові (дисипативні) структури, які визначаються колективною модою [1–4]. Дослідження систем, що здатні проявляти ефекти самоорганізації та процесів, що відбуваються в них, є предметом міждисциплінарного наукового напрямку, відомого як синергетика, пов'язаного з вивченням закономірностей просторово-часового упорядкування в нерівноважних системах різної природи.

На відміну від рівноважних (закритих або замкнутих) систем, ентропія яких з часом постійно зростає, у нерівноважних (відкритих) системах відбувається обмін речовиною, енергією, інформацією з середовищем. Такі процеси приводять до підтримування на певному рівні стану внутрішнього порядку, тобто ентропія в деякій частині простору підсистем зменшується — стійкість системи підтримується за рахунок отримання ззовні речовини, енергії та/чи інформації. Нерівноважні системи завдяки дії внутрішніх колективних сил та зовнішньому впливові можуть знаходитись у стані, далекому від рівноважного; у них можуть спонтанно виникати нові типи просторово-часових структур, нові динамічні стани.

Сучасне подання нерівноважних процесів, що становить одну з найцікавіших галузей сучасної теоретичної фізики, пов'язується з вирішенням центральних питань щодо впливу детермінованої зовнішньої дії та флуктуацій на процеси формування структур і самоорганізації загалом [1, 2, 5–7].

Послідовний опис процесу самоорганізації потребує залучення статистичних методів, використання яких дозволяє врахувати флуктуації внутрішніх параметрів системи та випадковий вплив зовнішнього середовища [8–10]. Принципова особливість процесу самоорганізації стохастичних систем полягає в тому, що вони не тільки підлаштовуються до зовнішнього впливу, але й активно реагують на нього, змінюючи властивості зовнішнього середовища [11]. З макроскопічної точки зору процес самоорганізації зводиться до нерівноважних фазових переходів, для яких флуктуації відіграють визначальну роль, оскільки їх дія сприяє переходу системи у стани, які недосяжні для детерміністичної системи [7, 12–14].

Проблема незворотності процесів у природі є однією з основних завдань нерівноважної статистичної динаміки та теорії нелінійних динамічних систем. Не зважаючи на те, що з часів Людвіга Больцмана (1898 р.) були витрачені значні зусилля на вирішення питання опису спостережної реальності на основі оборотних рівнянь руху для мікроскопічних процесів, ця проблема залишається актуальною до теперішнього часу [2, 15, 16]. За останні чотири десятиліття в нерівноважній статистичній механіці виділився новий напрямок досліджень, пов'язаний з результатами, отриманими для складних систем [6, 14, 17]. Відповідно до визначення Парізі [18] система вважається складною, якщо її поведінка змінюється критичним чином залежно від стану її складових. Тоді чітко проявляється новий підхід до опису систем, віддалених від рівноваги. У зв'язку з цим такі явища, як утворення часових, просторових та просторово-часових структур, а також нерівноважні фазові переходи є цікавими галузями сучасної теоретичної фізики, які динамічно та стрімко розвиваються [5, 19–21]. Застосування та узагальнення існуючих методів дослідження та аналізу колективної поведінки систем з великою кількістю ступенів свободи дозволяє на основі модельних уявлень з'ясувати умови та особливості когерентної поведінки їх елементів. Розвиток методів нерівноважної теорії фазових переходів дозволяє встановити клас фізичних систем, у яких флуктуації здатні відігравати провідну роль при переході до упорядкованого/неупорядкованого стану [12, 13, 22].

Розвиток статистичної теорії складних систем потребує всебічного вивчення впливу нерівноважного середовища на характер зміни поведінки фізичної системи [1–3, 19]. За останні десятиліття було знайдено широкий клас нерівноважних механізмів, які суттєвим чином здатні змінювати стан фізичних систем та приводити до процесів упорядкування як у фізиці конденсованого стану [14, 23], так і у фізиці оптичних [1, 8] та квантових систем [10]. У теорії нерівноважних явищ найбільш цікавим є дослідження ефектів конкуренції та сумісного впливу нелінійних ефектів та флуктуацій, який приводить до самоорганізації системи: нерівноважних фазових переходів [13, 24], стохастичного резонансу [25–30], самоорганізованої критичності [23, 31–34], формування просторових структур [13, 35–39] та до багатьох інших ефектів.

У цій монографії розглянуто ефекти самоорганізації відкритих систем, пов'язані з формуванням просторових структур. Такі ефекти часто спостерігаються при вирощуванні тонких плівок. Тонкі плівки належать до шару будь-якого матеріалу, який має товщину від одного атомного шару до декількох мікрометрів, а наноструктури належать до будь-якого матеріалу, що складається з нанорозмірних частинок. Ці об'єкти стали невід'ємною частиною сучасних технологій, які знаходять своє застосування від мікроелектроніки (будучи частиною мініатюрних приладів) до виготовлення різальних інструментів для мікрообробки [40]. На сьогоднішній день такі наноструктуровані тонкі плівки набувають зростаючого інтересу через їх технологічне застосування в сучасних наноелектронних пристроях завдяки винятковим функційним здібностям [41–44]. Екзотичні нові матеріали, що характеризуються малими розмірами, можуть використовуватися для утворення метастабільних сплавів або плівок з метою створення зовсім іншої атомної структури, заданої підкладкою. Тонкі плівки використовуються сьогодні в широкому діапазоні як покриття для інструментів різання, оптичні та декоративні покриття, застосування сонячних батарей, а також як дифузійні шари в інтегральних схемах.

Вирощування плівок може здійснюватися за допомогою ряду методів осадження. Серед них можна виділити хімічне осадження з газової фази [40, 45], коли хімічні реакції зумовлюють осадження,

а стан хімічного з'єднання адатомів відрізняється від з'єднання частинок у газовій фазі. Інші методи, а саме золь-гель синтез [46, 47], атомне осадження шару, осадження електронним пучком [48], розпорошення [49], імпульсне лазерне осадження [50], піроліз з ультразвуковим спреєм [51–54], розпорошувальне напилення [55] можна об'єднати у фізичні процеси осадження, оскільки при цих методах частинки з парової фази осаджуються на підкладку фізичними засобами. Серед широко використовуваних методів для вирощування монокристалів, які успадковують атомну структуру субстрату є молекулярно-променева епітаксія [56].

Процеси росту наноструктурованих тонких плівок включають в себе безліч атомно-масштабних процесів. Так, атоми, що приходять до підкладки (субстрату), можуть адсорбуватися (стати адатомами). Такі адатоми можуть десорбувати назад в газову фазу зі скінченою ймовірністю. Якщо адатоми залишаються на підкладці, то вони можуть дифундувати по поверхні, займаючи найбільш енергетично вигідні положення. Адатоми можуть взаємодіяти один з одним утворюючи кластери, острівці та пірамідальні структури. Морфологія поверхневих структур визначається конкуренцією між процесами адсорбції, десорбції, нуклеації, дифузії по сходинці, дифузії через тераси, димерної дифузії, приєднання та від'єднання від границі острівців та коалісценції острівців [57–59]. Внаслідок великої кількості різноманітних процесів, які реалізуються на різних просторово-часових масштабах, детальне дослідження динаміки росту наноструктурованих тонких плівок з контролюванням морфології зростаючої поверхні, типу та розміру поверхневих структур не завжди легко може проводитися у рамках експериментальних досліджень. Числове моделювання служить альтернативним методом для детального вивчення динаміки формування структур в таких системах та виступають у ролі ефективного інструменту для розуміння та пояснення самого процесу росту структур на поверхнях тонких плівок.

У даній монографії проводиться теоретичне дослідження процесів формування та росту відокремлених структур на поверхнях тонких плівок, які реалізуються у процесах конденсації з газової фази, в системах плазма-конденсат та при епітаксiальному рості. З ці-

єю метою використовуються методи сучасної статистичної фізики, методи аналізу стійкості стаціонарних станів та методи числового моделювання. Встановлюються умови реалізації переходів першого роду «газ-конденсат» при зміні умов вирощування тонких плівок, визначаються умови реалізації стійких просторових структур при конденсації та осадженні, проводиться аналіз динаміки самоорганізації адсорбату з формуванням поверхневих структур та вивчаються скейлінгові характеристики процесу росту наноструктурованих тонких плівок, статистичні властивості зростаючої поверхні зі встановленням умов контролювання морфологією поверхні тонкої плівки, типом та розміром поверхневих структур.

Відповідно до зазначеної схеми монографія має таку структуру. Спочатку проводиться літературний огляд існуючих теоретичних та експериментальних розробок та результатів щодо процесів вирощування наноструктурованих тонких плівок при конденсації та епітаксiальному рості. У розділі 2 будується основна теоретична модель реакційно-дифузійного типу для просторово-часової еволюції концентрації адсорбату при конденсації з урахуванням ефектів взаємодії адатомів, переходів адатомів між сусідніми шарами та флуктуацій різної природи. Розділ 3 містить основні моменти теорій та методів, які будуть використовуватися при подальшому теоретичному дослідженні.

У четвертому розділі представлено результати досліджень процесів формування та росту відокремлених поверхневих структур на першому зростаючому шарі в системах газ-конденсат. Тут з урахуванням скінченності розповсюдження збурень та нерівноважних реакцій, що відповідають за формування комплексів, встановлюються умови стабілізації поверхневих структур та реалізації процесів відбору структур, які супроводжуються осциляторною динамікою основних статистичних моментів. Окремо розглянуто стохастичну систему, де детально проаналізовано вплив внутрішнього шуму на динаміку структуроутворення та переходи між впорядкованими щільною та розрідженою фазами. Далі проведено аналіз статистичних властивостей структур адсорбату та з'ясовано вплив основних параметрів системи на лінійний розмір структур адсорбату, досліджено розподіли структур за розмірами. Детерміністичну одноша-

рову модель узагальнено з урахуванням локальних змін температури поверхні при проходженні процесів адсорбції/десорбції, а також проаналізовано вплив температурних варіацій на динаміку процесу структурування поверхні.

У п'ятому розділі розглянуто процеси росту наноструктурованих тонких плівок у системах плазма-конденсат на виділеному шарі багато-шарової системи з урахуванням анізотропії в переходах адатомів між шарами, викликаній дією підведеного до підкладки зовнішнього електричного поля. У припущенні, що сила анізотропії, яка визначається напруженістю електричного поля, змінюється у часі періодичним та стохастичним чином, досліджено однорідну систему з метою встановлення залежності часу переходу системи від стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою густиною адсорбату від параметрів зовнішнього навантаження та виявлено умови оптимізації цього часу, а також проаналізовано умови формування стійких поверхневих структур. Встановлення умов та режимів контролю динаміки структурування поверхні, морфології поверхні, типу та розміру поверхневих структур проведено в рамках числових симуляцій просторово-розподіленої системи зі стаціонарним значенням напруженості електричного поля. Встановлено вплив основних параметрів системи на статистичні властивості наноструктурованих тонких плівок у системах плазма-конденсат, а також виявлено вплив інтенсивності флуктуацій поверхневого потоку адсорбату на морфологічні перетворення у структурі поверхні шару, тип та лінійний розмір поверхневих структур, їх кількість та розподіл структур за розмірами. Окремо вивчено вплив флуктуацій напруженості підведеного до підкладки електричного поля на динаміку упорядкування адсорбату на поверхні та статистичні властивості поверхневих структур при конденсації та досліджено конкуруючий вплив регулярної та стохастичної частин зовнішнього потоку на динаміку системи та проаналізовано здатність флуктуацій індукувати процеси формування поверхневих структур та керувати динамікою й статистичними властивостями системи.

Шостий розділ містить результати досліджень процесів формування та росту поверхневих структур при багатошаровій конденсації. Тут сумісно розв'язуються рівняння еволюції адсорбату на

декількох шарах багат шарової системи та показано можливість реалізації каскадів переходів першого роду та встановлено умови реалізації багат шарових структур з терасами. Проведено детальне вивчення впливу коефіцієнта адсорбції на зміну морфології багат шарових структур адсорбату за умови реалізації стандартної вертикальної дифузії адатомів між шарами. Проаналізовано випадок анізотропної вертикальної дифузії адатомів, коли надлишок тиску всередині камери в системах газ-конденсат приводить до переважаючої дифузії адатомів з верхніх шарів до нижніх. Окремо досліджено багат шарову модель конденсації в системі плазма-конденсат із переважаючою дифузиею адатомів з нижніх шарів до верхніх, індукованою підведеним до підкладки електричним полем. У таких анізотропних системах досліджено вплив сили відповідної анізотропії на динаміку росту багат шарових структур та їх статистичні властивості.

У сьомому розділі у рамках методу фазового поля проведено теоретичне дослідження процесів росту багат шарових пірамідальних структур при епітаксії. Модель фазового поля узагальнено шляхом уведення флуктуацій поверхневого потоку адатомів, що представлятимуть мультиплікативний шум із інтенсивністю, залежною від концентрації адатомів. Вивчаючи процеси росту структур показано, що динаміка і упорядкування поверхні може керуватися енергією взаємодії і стохастичним внеском та встановлено, що стохастичні ефекти при сильній взаємодії адатомів сприяють формуванню виразних пірамідальних структур, тоді як за слабкої взаємодії шум сприяє формуванню гаусової поверхні без виражених структур. Окремо досліджені ефекти, пов'язані з процесами релаксації температури поверхні. Проведено порівняння динаміки зростання островців у стандартній моделі фазового поля, коли температура конденсату еквівалентна температурі підкладки (теплової бані), та узагальненій моделі, коли температура конденсату може локально змінюватись з часом. Для узагальненої моделі проведено дослідження показників шорсткості та росту поверхні, а також скейлінгових характеристик процесу формування структур адсорбату з визначенням показника росту середнього розміру острову. Досліджено розподіл структур адсорбату за розмірами в рамках двох різних



підходів та показано, що такий розподіл є універсальним, він не залежить від часу та основних параметрів системи, які зводяться до часу релаксації поля температури, енергії взаємодії адсорбату та потоку осадження. У рамках нелінійного дифузійного рівняння та неадитивної статистики Цаліса аналітично отримано закон розподілу структур за розмірами.

Отримані в монографії результати є загальними, проте можуть бути корисними не лише з точки зору фундаментальної науки у галузі самоорганізації складних систем, але й для пояснення результатів експериментальних досліджень щодо росту наноструктурованих тонких плівок та корегування технологічних умов для вирощування тонких плівок із заданою морфологією поверхні, типом та розміром поверхневих структур.

При викладі матеріалу передбачалося, що читач володіє апаратом статистичної фізики і теорії випадкових процесів. Автори сподіваються, що книга буде корисною науковцям, які займаються теоретичними дослідженнями процесів структуроутворення і фазових переходів у складних нелінійних динамічних системах, та студентам старших курсів відповідних спеціальностей.

# Розділ 1

## НАНОСТРУКТУРОВАНІ ТОНКІ ПЛІВКИ: СИНТЕЗ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Нанофізика набуває все більшого інтересу в сучасній науці упродовж останніх декількох десятиліть. У першу чергу це пов'язано із стрімким розвитком сучасного приладобудування, електронної техніки та суспільства загалом. Наноструктуровані об'єкти знаходять своє широке використання у сучасній наноелектроніці, комунікаційних приладах та пристроях, у біомедицині тощо. Така підвищена увага до нанорозмірних об'єктів обумовлена їх унікальними властивостями та функціональними здібностями. Серед останніх можна виділити: гігантський магнітоопір [41], контрольовану оптичну емісію [42], високу ефективність фотоелектричних перетворень [43], наднизьку теплопровідність [44] тощо. Ці унікальні властивості дають можливість використовувати такі матеріали в магніторезистивних датчиках, пристроях пам'яті, оптичних та комунікаційних пристроях, лазерах на квантових точках і детекторах. Формування наноструктурованих об'єктів доволі часто спостерігає-

ться в тонкоплівкових системах, що робить їх предметом підвищеної уваги. Тому актуальним на сьогодні є питання щодо з'ясування ролі основних механізмів, що приводять до утворення наноструктурованих об'єктів, зокрема в тонких плівках, а також встановлення механізмів контролювання типом та розміром стаціонарних наноструктур на поверхнях тонких плівок.

## 1.1. Тонкі плівки та нанотехнології

Нині використання тонких плівок є найпоширенішою методикою, що використовується для посилення фізико-хімічних властивостей матеріалів майже в усіх галузях матеріалознавства. Тонкі тверді плівки використовуються в багатьох типах інженерних систем та широко застосовуються для реалізації різноманітних функцій. Зокрема, досягнуті важливі та значні розробки у технології тонких плівок сприяли швидкому розвиненню мініатюризації електронних пристроїв [60, 61]. У таких пристроях використання електричного заряду залежить від міжфазної границі між матеріалами з різними електронними властивостями. Крім того, потреба у тонкоплівкових матеріалах високої якості, відтворюваності та надійності стала рушійною силою для швидкого розвитку та значного прогресу в техніці росту тонких плівок. Значний розвиток фізики наноструктурованих тонких плівок спричиняє нові виклики для їх синтезу та моделювання. Іншим прикладом використання тонких плівок є їх інтеграція до мікроелектромеханічних систем. П'єзоелектрична тонка плівка, осаджена на кремнієву мембрану, може бути використана для електронного виявлення дефекту мембрани у відповідь на тиск, що чиниться на її поверхню. Пристрої, засновані на технології тонких плівок, використовуються як мікрофони у слухових апаратах, монітори артеріального тиску під час фізичних вправ, тонкоплівкові дзеркала в оптичних системах відображення та зонди для визначення ступеня стиглості плодів [61–63]. Крім того, тонкі плівки застосовуються для пакування харчових продуктів, де багатофункціональні тонкі плівки використовуються як антибактеріальні та газові бар'єри [62–64]. Стислий огляд історії та застосувань тонких плівок можна знайти в огляді [60].

Інші поширені приклади охоплюють магнітні тонкі плівки для електронного зберігання даних; прозорі провідні оксидні та поглинальні шари в сонячних елементах; тонкоплівкові резистори та діелектрики; каталітичні шари для зондування газу; надпровідні тонкі плівки для високочастотних пристроїв, зберігання даних та магнітних схем; захисні шари для автомобільних та літакових деталей від корозії та тертя; покриття на окулярах для корекції зору, мінімізації пропускання ультрафіолету та забезпечення стійкості до подряпин [60, 61, 65]. Протягом останнього століття тонкі плівки викликали інтерес науковців й інженерів та були предметом інтенсивних досліджень та розробок. Зокрема, проводилися дослідження тонких плівок на відносно товстих підкладках, багатошарові матеріали, структуровані плівки на підкладках. Русійними силами до сучасного інженерного процесу були значні досягнення в методах синтезу, обробки та нанорозмірної характеристики цих матеріалів [63]. Проведені дослідження показали, що тонкоплівкові матеріали являють собою основний компонент досягнень у технології матеріалів у другій половині ХХ століття: електроніка, комп'ютери, технології охорони здоров'я, лазерна та волоконна оптика. Розробка та вдосконалення багатьох методів та підходів для вирощування та контролю тонких плівок привели до їх широкого використання та експлуатації у промисловості. Рання індустріалізація тонкоплівкових технологій була ключовим фактором подальшого розвитку та вдосконалення методів осадження.

Органічні тонкі плівки здавна використовувались для адаптації властивостей поверхні. У сучасній природничій науці, яку започаткував Агнес Покелс [66], було розроблено метод нанесення самозібраних плівок на тверді підкладки Langmuir–Blodgett (LB) [67–71]. Внутрішня структура таких плівок була детально вивчена лише у другій половині ХХ століття. Такі плівки також були кваліфіковані як «наноструктуровані» плівки [72]. Метод самозібраних моношарів було розроблено як просту альтернативу методу (LB) [73]. Пізніше використовувалися комбінації з різними літографічними методами [74, 75]. Тонкі оксидні плівки, які спонтанно утворюються на реакційноздатних матеріалах, мають вирішальне значення для виживання багатьох інженерних матеріалів в умовах навколишнього

середовища. Серед таких матеріалів можна виділити сталі, алюмінієві сплави та кремній [76]. Безліч застосувань структурних матеріалів було б немислимим без наявності таких тонких захисних плівок, які утворюються спонтанно. Тому сучасні системи захисту матеріалів зміцнюють або замінюють природні утворювані оксидні шари більш стійкими оксидами [77, 78]. Поверхневі плівки також визначають дію гетерогенних каталізаторів.

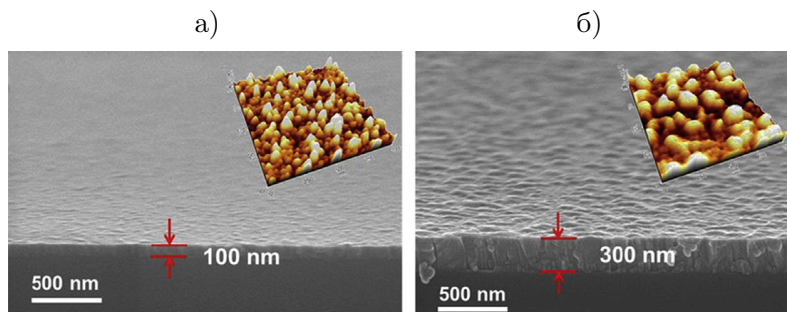
## 1.2. Класифікація наноструктурованих тонких плівок

Термін «тонкі плівки» неоднозначний і зазвичай використовується для опису шарів покриття товщиною від одного атомного шару до плівок, які є значною часткою в міліметр завтовшки. Наноструктуровані тонкі плівки зазвичай класифікують за їх складом, морфологією та функціональністю. Формально їх можна поділити на шість різних груп (див. рис. 1.1). Далі наведемо кілька прикладів



**Рисунок 1.1** — Класифікація наноструктурованих тонких плівок

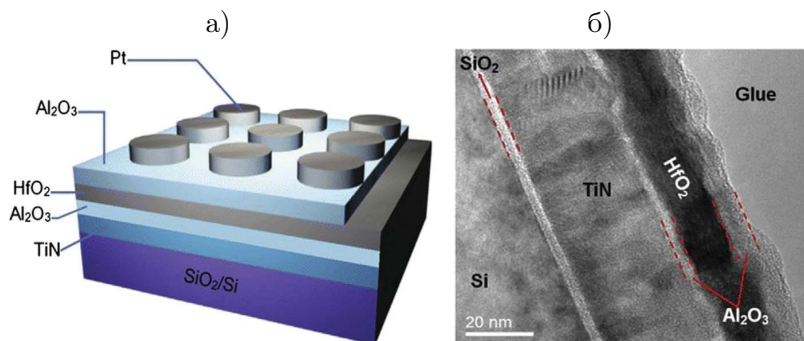
наноструктурованих тонких плівок. На рис. 1.2 показані типові зображення магнітних тонких плівок, нанесених на тверду підкладку з використанням скануючого електронного мікроскопа. Тонкі плівки магнетиту  $Fe_3O_4$  були нанесені на підкладки  $SiO_2/Si$ , використовуючи метод імпульсного осадження лазером при температурі  $300^{\circ}C$  [65]. Зі збільшенням часу осадження з 40 хв. до 2 год. 30 хв.



**Рисунок 1.2** — Зображення поперечного перерізу  $Fe_3O_4$  за допомогою скануючого електронного мікроскопа при часі осадження (а) 40 хв. та (б) 2 год. 30 хв. Вставки ілюструють зображення атомного силового мікроскопа. Рисунок взято з роботи [65]

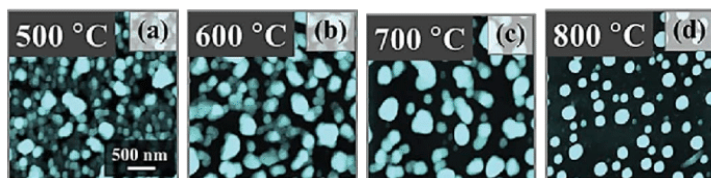
товщина плівки збільшується з 100 до 300 нм. У вставках показано зображення, що ілюструють шорсткість поверхні кожної плівки. Ще один приклад багаточислової тонкої плівки наведено на рис. 1.3. Тришарову тонку плівку було розроблено для резистивного пристрою пам'яті з випадковим доступом. Пристрій складається з функціональних стеків на основі  $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$ , нанесених на підкладку  $Si$ , покрити  $TiN$ . Зображення з високою роздільною здатністю поперечного перерізу  $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$  на покритті показує тришарові структури після відпалу при  $600^{\circ}C$  (див. рис. 1.36) [79]. Автори показали, що блоки пам'яті  $Pt/Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3/TiN/Si$  демонструють типову біполярну, надійну та відтворювану резистивну комутаційну поведінку, кращу витривалість комутації до 103 циклів та більш тривале зберігання даних при  $85^{\circ}C$  упродовж 10 років [79].

Результати теоретичних та експериментальних досліджень показують, що використання різних матеріалів (металів, напівпровідників) дозволяє вирощувати наноструктури різного типу та розміру, а саме рівновісні наноточки (nanodots), рівновісні наноотвори (nanoholes) та видовжені структури (stripes) у процесах осадження. Експериментальні дослідження одиничного моношару  $Ag$ , розташованого на поверхні  $Ru(100)$  при кімнатній температурі [80],

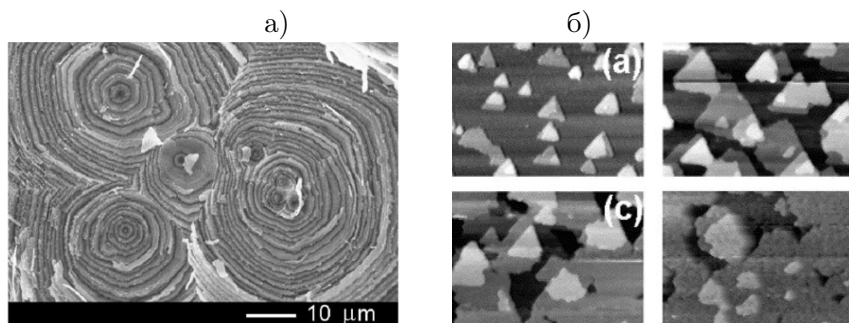


**Рисунок 1.3** — Схематична конфігурація (а) та (б) зображення поперечного перерізу  $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$ . Рисунок взято з роботи [79]

дозволяють побачити, що нанорозмірні острівці вакансій (отвори в матриці адсорбату) можуть організовуватися у досконалу трикутну ґратницю. При дослідженні процесів наноструктурування в напівпровідниках  $Ge/Si$  і  $Si/Si$  [81, 82] були отримані видовжені структури адсорбату. Дослідження процесів формування структур в металевих системах, зокрема  $Cu/Pd$  та  $Ag/Cu$ , було здійснено у роботах [83, 84]. У таких системах видовжені кластери адсорбату виникають завдяки формуванню димерів та їх перебудові [85]. Типові структури, отримані при осадженні  $Ag_{0.75}Pd_{0.25}$  біметалічних наноструктур на сапфір (0001) протягом 120 с. за різних температур, наведено на рис. 1.4. На рис. 1.5 наведено типові багаточарові структури  $GaN$ . У процесах адсорбції-десорбції, коли



**Рисунок 1.4** — Типові структури, отримані при осадженні  $Ag_{0.75}Pd_{0.25}$  біметалічних наноструктур на сапфір (0001) протягом 120 с. за різних температур. Рисунок взято з роботи [86]



**Рисунок 1.5** — Типові багат шарові структури (а)  $GaN$  (рисунок взято з роботи [87]); (б)  $Si$  (рисунок взято з роботи [88])

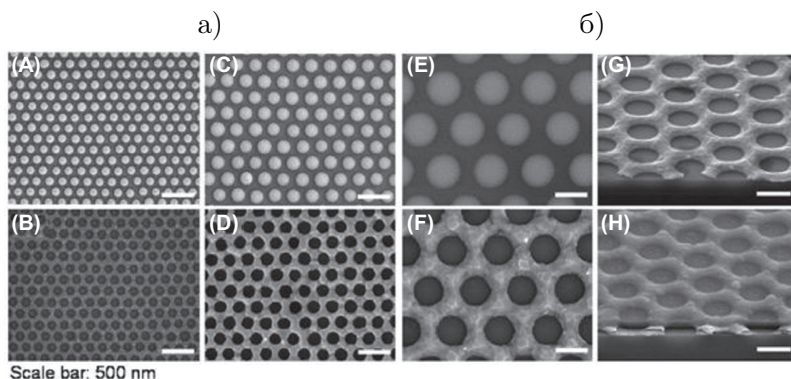
матеріал може бути осаджений з газової фази, експериментально досліджувалось формування кластерів або острівців адсорбованих молекул/атомів [89], що можуть мати лінійний розмір наномасштабу [90]. Такі структури на масштабах, менших за дифузійну довжину, виникають завдяки сумісному впливові квазіхімічних реакцій та процесів взаємодії між адсорбованими частинками. Наявність адсорбату може впливати на локальні кристалографічні структури на поверхневому шарі субстрату, викликаючи далекодіючі взаємодії між адсорбованими атомами та їх кластерами (див. наприклад роботи [91–93]).

Нанокompatитні тонкі плівки складаються щонайменше з двох незмішуваних фаз в нанометровим масштабом ( $<100$  нм) принаймні в одному вимірі. Основним компонентом називається матриця, в якій дисперговано наповнювач нанорозмірного масштабу. Класифікація нанокompatитних покриттів, як правило, базується на розмірності нанонаповнювачів, 0D (наночастинки), 1D (нанопроводи або нанотрубки, 2D (наночари). Для отримання нанокompatитних покриттів (матриця/нанонаповнювач) можна використовувати органічні або неорганічні матриці: органічна/неорганічний, органічна/органічний, неорганічна/органічний, неорганічна/неорганічний. Залежно від застосування неорганічні нанонаповнювачі охоплюють велику різноманітність матеріалів, таких як карбіди, нітриди, бориди, оксиди, металеві частинки, вуглецеві нанотрубки та нанодіамант. Для органічних нанонаповнювачів найбільш викори-



стовуваними матеріалами є політетрафторотилен, поліетиленоксид, поліанілін або нанокристали целюлози [94, 95].

Наноккомпозити на основі полімерів є важливими представниками систем з органічною матрицею. Для неорганічних матриць, таких як матриці з металу або сплавів, наноккомпозитні покриття можуть бути приготовані різними методами (методи осадження будемо обговорювати у наступному розділі). Лукашкович у своєму огляді [96] розглянув композитні покриття з металевою матрицею з точки зору надтвердості та високих механічних властивостей. Оригінальні дослідження показали, що тонкий проміжок  $TiAlSiN$  демонструє наноструктуровані композитні мікроструктури, що складаються з твердого розчину  $(Ti, Al, Si)N$  кристалітів та аморфного  $Si_3N_4$  [97, 98].



**Рисунок 1.6** — Зображення пористих тонких плівок  $Bi$  з упорядкованими порами високої щільності. Рисунок взято з роботи [99]

Пористі тонкі плівки можна згрупувати у три категорії залежно від діаметра пор  $d$ : мікропористі ( $< 2$  нм), мезопористі ( $2$  нм  $< d < 50$  нм) та макропористі ( $d > 50$  нм) матеріали [62]. Рис. 1.6 ілюструє пористі тонкі плівки  $Bi$  з упорядкованими порами високої щільності. Для отримання цих структур як маску для травлення використовували полістиролові кульки діаметром від 200 до 750 нм. Типовий розмір отворів у тонких плівках з товщиною приблизно 50 нм на підкладках  $SiO_2/Si$  знаходився в діапазоні 135–490

ним [99]. Вимірюючи теплові характеристики, автори стверджували, що теплопровідність пористих тонких плівок  $Bi$  сильно пригнічується порівняно з показниками відповідних сипучих матеріалів. Ця властивість робить такі наноструктуровані тонкі плівки ідеальними кандидатами для високоефективних термоелектричних матеріалів.

### 1.3. Методи та підходи до синтезу наноструктурованих тонких плівок

Для оптимізації специфічних властивостей наноструктурованих тонких плівок з метою їх застосування у сучасних наноелектронних приладах використовуються різні методи їх виробництва. Загалом, тонкі плівки можна виготовити методами осадження зверху-вниз або знизу-вгору. Методики зверху-вниз базуються на фізичних або хімічних процесах відшарування і часто використовуються для отримання ламінарних наноструктур, таких як нанолісти та нанопластівці. У цій галузі слід відзначити широке різноманіття методів хімічного відшарування, запропонованих для приготування графенових та шестикутних структур нітриду бору. Більшість з них базується на так званій процедурі Хаммера [100, 101]. Методи синтезу тонких плівок знизу-вгору використовуються для отримання складних наноструктурованих тонких плівок і часто застосовуються для виготовлення тонких плівок із заданими хімічними та фізичними властивостями. Ці методи передбачають осадження з газової фази (хімічне та фізичне осадження) та реакції рідкої фази (молекулярне самозбирання, включаючи метод LB та пов'язані з ним методи [102–106], електроосадження [107–109], корозію та безелектродне осадження [110–112] і селективні підходи вилуження). Синтези з рідкої та газової фаз мають різні масштаби часу; для отримання термодинамічно контрольованих продуктів можна використовувати більш повільні процеси рідкої фази, тоді як для синтезу газової фази кінетичний контроль часто є єдиним доступним варіантом. Конденсація з газової фази передбачає методи, що працюють при атмосферному тиску, і ті, що працюють при низькому тиску [113]. Незважаючи на технічні вимоги та витрати методів синтезу з газової фази низького тиску, вони залишаються актуальними

ми для виробництва високоякісних тонких плівок. Інші новітні та перспективні літографічні технології, такі як електронна або іонна променева нанолітографія та скануюча зондова літографія, набувають значної уваги через можливість проводити контролювання морфології тонкої плівки у масштабі до 100 нм. Однак ці методи не практичні для серійного виробництва через значні витрати. Нанодрук (термін, який зазвичай використовується для позначення ряду методик, що застосовуються для перенесення нанорозмірного малюнка на відповідну поверхню), також може використовуватися для виготовлення наноструктурованих тонких плівок і потенційно значно знизити вартість порівняно з іншими методами вирощування наноструктурованих тонких плівок.

При молекулярному та/або частинковому самозбиранні молекули можуть самостійно збиратися або самоорганізовуватися внаслідок балансу різної взаємодії один із одним, розчинниками та з поверхнями. Самозбирання та самоорганізація широко досліджувалися, наприклад, для низькомолекулярних амфіфілів, блокових полімерів або частинок [114, 115]. Електроосадження являє собою зручний метод нанесення матеріалів на провідні підкладки шляхом використання міжфазних електрохімічних реакцій. Такий підхід дозволяє отримати поверхневі наноструктури [116–118]. Було показано, що у присутності органічних добавок або при правильній модифікації поверхні частинки  $SiO_2$  вище певного критичного діаметра можуть бути піддані спільному нанесенню з металевим цинком [119–121]. Аналогічний метод було використано для включення частинок  $SiO_2$  в металеву мідь [122], забезпечуючи необхідну якість в нанометровому діапазоні [123, 124]. При так званому «безелектродному» осадженні локальні реакції відновлення використовуються для осадження металевих структур на непровідних підкладках. При такому підході використання благородних металів забезпечує вирощування нанорозмірних структур [125, 126]. Цей спосіб вирощування широко використовувався з метою отримання наноструктурованих плівок благородних металів, таких як золото (див., наприклад, [127–132]).

Фізичне та хімічне осадження з газової фази являють собою найпоширеніші методи поетапного перенесення матеріалу з одного

або декількох джерел на ростову поверхню тонкої плівки, що наноситься на підкладку. Осадження з газової фази описує будь-який процес, при якому на поверхні твердого тіла конденсується газ, у результаті чого утворюється тонка плівка (або покриття). Осадження, як правило, проводиться у вакуумній камері, щоб забезпечити контроль хімічного складу. Якщо газ утворюється фізичними засобами без хімічної реакції, процес класифікується як фізичне осадження з газової фази; якщо осаджений матеріал є продуктом хімічної реакції, процес класифікується як хімічне осадження. Багато варіацій цих основних методів осадження з газової фази було розроблено з метою збалансувати переваги та недоліки різних технологій, заснованих на вимогах чистоти поверхні, структурної якості та швидкості росту.

### 1.3.1. Фізичне осадження з газової фази

Фізичне осадження з газової фази (Physical Vapor Deposition, PVD) — процес перенесення речовини з джерела або мішені на поверхню визначеного субстрату та її осадження з метою формування тонкої плівки. Цей процес відбувається на атомістичному рівні і, як правило, не передбачає хімічних реакцій. При цьому товщина осадженої плівки може варіюватися від ангстремів до мікронів. Під час процесу PVD відбуваються такі послідовні основні етапи: генерування газової фази з вихідного матеріалу; транспортування газової фази від джерела до підкладки; конденсація газової фази на поверхні підкладки з утворенням твердої фази – плівки. Успішність процесу PVD визначається належним контролем фізичного вакууму та вимагає знань у галузі матеріалознавства, машинобудування та електротехніки, а також термодинаміки, кінетичної теорії газів, поверхневої дифузії та явищ конденсації [133, 134]. Генерування газової фази ґрунтується на великій різноманітності компонентів джерела, включаючи: стійкі до нагріву нитки розжарення, електронні промені; радіаційну або радіочастотну індукцію; дуги, вибухаючі дроти та лазери. При процесах PVD слід урахувати взаємодію всередині пучка, вимоги до високого вакууму, точне розташування підкладки (для забезпечення рівномірності покриття) та проводити моніторинг і контроль усіх процесів.

## Магнетронне розпорошення

Магнетронне розпорошення — це технологія нанесення тонких плівок на підкладку за допомогою катодного розпорошення мішені в плазмі магнетронного розряду (діодного розряду в схрещених полях). Технологічні пристрої, призначені для реалізації цієї технології, називаються магнетроно-розпорошувальними системами, або скорочено магнетронами. Застосування магнетронного розряду для розпорошення і нанесення покриттів було вперше запропоновано Пеннінгом [135].

З точки зору механізму емісії електронів, магнетронний розряд постійного струму являє собою тліючий розряд. Електрони залишають поверхню катода за рахунок іонно-електронної емісії під дією іонного бомбардування. У зв'язку з тим, що коефіцієнт іонно-електронної емісії дуже малий, іонний струм на катод перевищує електронний як мінімум на порядок. Баланс заряджених частинок у плазмі забезпечується іонізацією нейтральних атомів газу електронами, прискореними електричним полем у катодному просторі.

Під час осадження методом магнетронного розпорошення до камери подають розпорошувальний газ (зазвичай  $Ar$ ) при тиску нижче  $10^{-3}$  мбар для підтримки видимого розрядного світіння. Іони  $Ar$  бомбардують мішень (джерело матеріалу, що підлягає осадженню) або катод, і подальша передача імпульсу приводить до витіснення нейтральних атомів мішені, які формують джерело для осадження. Коли мішень розпорошується, у зоні плазми сильно концентруються електрони та іони. При досяганні критичної кількості електронів та іонів газ починає світитися і розряд стає самодостатнім. Розпорошені атоми проходять через розряд і конденсуються на підкладку (анод), забезпечуючи тим самим зростання плівки. Мішень для розпорошення (джерело атомів для осадження) виступає в ролі катода, оскільки вона підключена до негативної сторони джерела живлення постійного струму. Для осадження тонких плівок у різних практичних сферах застосування широко використовуються два методи магнетронного розпорошення: розпорошення постійним струмом, яке також називають катодним або діодним розпорошенням; та радіо-частотне розпорошення з частотами, як правило, в діапазоні 5-30 МГц, використовується для діелектриків [135–140].

Реактивне розпорошення розглядається як поєднання методів фізичного та хімічного осадження, особливо у випадку, коли в камеру вводяться реактивні гази, такі як кисень або азот. Цей комбінований метод використовується, наприклад, для осадження тонких плівок оксиду та нітриду. Існує два підходи до реактивного осадження: 1) катод являє собою металеву пластину; 2) катод складається з композиційного матеріалу, який підлягає нанесенню, наприклад, нітридів або оксидів. Останній випадок, як правило, ускладнюється непровідним характером багатьох оксидних та деяких нітридних мішеней, що вимагає використання радіочастотної потужності на катоді, а також поганою фізичною стійкістю багатьох цих сполук. Реактивне розпорошення з металевим катодом привертає більшу увагу через можливість швидкого контрольованого осадження, а також можливість використовувати постійний струм, а не радіочастотне живлення. Однак реактивне розпорошення з металевими мішенями може бути ускладненим через тенденцію реакції на катоді, що приводить до утворення на катоді тонкої плівки нітриду чи оксиду, яка може сильно впливати на процес розпорошення [61].

## Молекулярно-променева епітаксія

Молекулярно-променева епітаксія — це складний метод, що дозволяє контролювати вирощування монокристалічних епітаксціальних плівок в умовах надсильного вакууму (як правило,  $10^{-10}$  мбар). Атоми або кластери атомів, що утворюються при нагріванні твердого джерела, мігрують у вакуумі та осідають на поверхню гарячої підкладки, де вони можуть дифундувати, приєднуватись до зростаючого кристала. Температура субстрату є ключовим фактором для хімічної реакції, епітаксії та десорбції надлишків реагентів. Плівки утворюються на монокристалічних підкладках шляхом повільного випаровування елементарних або молекулярних компонентів плівки, які осідають на такі субстрати, як арсенід кремнію або галію. В умовах такого низького тиску випаровані атоми та молекули не взаємодіють між собою у газовій фазі.

Найбільш вивченими матеріалами є епітаксійні шари напівпровідникових сполук III-V групи. Однак кремній, метали, силіциди та ізолятори також можуть бути осаджені як монокристалічні плів-

ки. Для виготовлення гетероперехідних твердотільних лазерів на основі арсеніду галію, дискретних мікрохвильових приладів, оптоелектронних пристроїв, хвилеводів, монолітних інтегральних оптичних схем та абсолютно нових пристроїв були створені складні шарові структури та надрешітки. Додатковою важливою перевагою молекулярно-променевої епітаксії є низька температура, яка для кремнію знаходиться в межах від  $400^{\circ}\text{C}$  до  $800^{\circ}\text{C}$ , а для арсеніду галію від  $500^{\circ}\text{C}$  до  $600^{\circ}\text{C}$ . Зараз доступні декілька виробничих систем із супутнім аналітичним обладнанням [62].

Молекулярно-променева епітаксія забезпечує однорідність плівок на великій площі та дозволяє проводити детальний контроль міжфазної границі та процесів росту, що дозволяє розробляти інженерні стратегії вирощування функціональних оксидів на кремнії та інших напівпровідникових платформах [141]. У 1998 році МакКі та його співробітники запропонували змінити технологію молекулярно-променевої епітаксії [142]. Автори використовували поверхневу пасивацію (перехід поверхні металу в неактивний, пасивний стан, пов'язаний з утворенням тонких поверхневих шарів сполук, що перешкоджають корозії) з напівмоношаром стронцію на  $Si(001)$  для вирощування епітаксійного шару  $SrTiO_3$  на  $Si(001)$ . Основним досягненням введення такого шару було запобігання утворенню на поверхні кремнію аморфного оксиду кремнію з метою прискорення росту  $SrTiO_3$ . З цього часу плівки  $SrTiO_3/Si(001)$  використовуються як псевдосубстрат для інтеграції та виготовлення функціональних перовскітових оксидів на кремнії [141,142]. У роботах [143–145] шляхом молекулярно-променевої епітаксії вирощувалися плівки  $ZnO$  для застосувань у лазерних пристроях.

### 1.3.2. Хімічне осадження з газової фази

Хімічне осадження з газової фази (Chemical Vapor Deposition, CVD) являє собою універсальну методику осадження, яка забезпечує вирощування тонких плівок елементних та складних напівпровідників, металевих сплавів та аморфних чи кристалічних сполук різної стехіометрії [146,147]. Як правило, у процесах CVD летючі сполуки матеріалу, здатного до хімічної реакції, осаджуються з іншими газами для отримання нелетючої твердої речовини, яка осідає

на атомному рівні на відповідний субстрат. Універсальний хімічний характер процесів CVD демонструється широким спектром реагентів та попереднього шару, які можуть бути використані для осадження плівки з заданими властивостями. У процесах CVD, аналогічно до PVD, перенасичення пари впливає на швидкість зародження плівки, тоді як температура субстрату впливає на швидкість зростання плівки. Ці два фактори впливають на ступінь епітаксії, розмір структур, форму та текстуру структур. Низька перенасиченість газу та висока температура підкладки сприяють зростанню плівок монокристала на підкладках, тоді як висока перенасиченість газу і низька температура підкладки приводять до зростання полікристалічної, нанокристалічної або навіть аморфної плівки [146–148].

У процесах CVD морфологія зростаючої поверхні залежить в основному від типу підкладки (або попереднього шару), умов осадження та форми енергії, яка вводиться в систему для активації бажаної хімічної реакції. Серед найбільш вживаних методів CVD можна виділити: металево-органічний процес, який використовується, коли металлоорганічні речовини обираються як попередній шар (наприклад,  $Al_2(CH_3)_6$  та  $Ga(CH_3)_3$ ); CVD зі збільшеним вмістом плазми, коли плазму використовують для стимулювання хімічних реакцій; CVD низького тиску, що працює при тиску газу  $\sim 0.6\text{--}1.33$  мбар; Лазерний CVD, коли лазер використовується для посилення хімічної реакції [149–151].

#### 1.4. Математичне моделювання росту тонких плівок

Математичне та числове моделювання процесів росту наноструктурованих тонких плівок надає змогу детально проаналізувати динаміку цього процесу, встановити умови впливу основних факторів (тиску всередині камери, температури осадження, енергетичних характеристик та зовнішнього впливу) на морфологію зростаючої поверхні, тип та розмір поверхневих структур. Такий підхід загалом дозволяє виробити певні рекомендації щодо корегування технологічних умов вирощування тонких плівок із заданими фізико-хімічними властивостями. На сьогоднішня для моделювання



процесів росту наноструктурованих тонких плівок самоузгодженим чином використовуються кілька теоретичних методів для вивчення різних процесів у рамках схеми багаторівневого моделювання [152, 153]. Поведінка системи може бути розглянута на різних ієрархічних рівнях, що дозволяє описати атомістичні процеси [154], процеси на дифузійних часових масштабах з утворенням окремих острівців [155], формування структур зі сходинками [156] та зміну морфології поверхні [157–159]. Атомістична модель базується на використанні методу Кінетичного Монте-Карло (КМК). Найпростіша модель КМК являє собою модель багатоатомної взаємодії і використовується для моделювання процесів осадження «тверде тіло на тверде тіло» [160, 161]. У рамках цієї моделі вважається, що існує структура з певною кількістю атомів без вакансій, які утворюють скупчення атомів на поверхні в кожній комірці двовимірної ґратки. Нові атоми випадковим чином осаджуються на поверхню та можуть мігрувати до сусідньої комірки. При моделюванні динаміки острівців широко використовується мезоскопічна модель Бартон-Кабрера-Франка (БКФ). Вона є дискретною у напрямку росту та неперервною в горизонтальному напрямку і дозволяє представити межі острівців як сходинки [162]. Положення сходинки задається неперервною кривою, а густина адатомів на кожній терасі описується неперервною функцією. Однією з модифікацій моделі БКФ є підхід, заснований на теорії фазового поля. Він широко застосовується для загальної категорії задач із вільними границями, таких як: затвердіння [163], твердотільні фазові переходи [164], Оствальдове визрівання [165], нуклеація [166] тощо. Цей метод може бути поданий як розвинення теорії фазових переходів Гінзбурга-Ландау. Тут сумісно розв'язуються частково диференціальні рівняння для концентрації та фазового поля, яке відіграє роль параметра порядку. Теорія фазового поля для опису процесів епітаксialного росту була запропонована вперше в роботі [167] та розвинена в роботі [168].

Такі методи використовуються для прогнозування морфології зростаючої поверхні в різних умовах росту тонких плівок [169–171]. Для тестування теоретичних моделей росту тонких плівок використовують різні типи комп'ютерних симуляцій. У задачах формування структур зазвичай розглядаються реакційно-дифузійні систе-

ми, які відіграють важливу роль у вивченні загальної просторово-часової поведінки нерівноважних систем. Ці моделі містять основні внески, пов'язані як із локальною динамікою (хімічні реакції типу народження та смерті), так і з масоперенесенням. Такий підхід дає можливість контролювати динаміку самоорганізації ансамблю адатомів, морфологію зростаючої поверхні, тип та лінійний розмір структур адсорбату або отворів (вакансії) у матричній фазі.

## 1.5. Застосування наноструктурованих тонких плівок

Наноматеріали, зокрема наноструктуровані тонкі плівки, вивчалися протягом багатьох років. Одними з найскладніших завдань для дослідників і інженерів у галузі нанотехнологій і нанонауки є спостереження, вимірювання та маніпулювання матеріалами на нанометровому рівні. Традиційно багато досліджень наноструктурованих матеріалів були зосереджені на колективній поведінці на великих площах порівняно з нанорозмірними матеріалами. У цих випадках спостережувана та вимірювана поведінка системи та її властивості є в основному груповими характеристиками. Водночас мініатюризація інструментів, очевидно, не єдина проблема. Нові явища, фізичні властивості і сили ближньої дії можуть мати значний вплив у нанометровому масштабі.

Тонкоплівкова технологія охоплює широкий спектр застосувань, таких як електроніка, оптичний зв'язок та біосистеми. Перелік потенційних застосувань практично нескінченний і впливає майже на кожен промисловий сектор. Багато застосувань тонких плівок пов'язані з розробками в напівпровідниковій промисловості, зокрема тонкопровідні транзистори, широкоформатні дисплеї, мікро- та наноелектромеханічні системи, плоскі хвилеводи та зберігання магнітних даних. Наприклад, тонкі плівки є важливою частиною виготовлення багатьох датчиків і пов'язаних з ними сенсорних платформ. Металеві електроди інтегровані як частина багатьох датчиків для прийому та передачі електричних сигналів. Оптичні та акустичні хвилеводи в шаблонах датчиків виготовляють з тонких шарів. Магніторезистивні датчики та багато фотоприймачів виготов-

лені з наноструктурованих тонких плівок.

Вибір конкретної методики осадження тонких плівок може здійснюватися на основі різноманітних критеріїв; не можна давати загальних вказівок щодо того, якою має бути найбільш придатна технологія осадження. Певні матеріальні характеристики нанесених плівок здебільшого будуть визначальним фактором для вибору кращого способу осадження. У багатьох випадках характеристики тонкої плівки можуть сильно відрізнятись від властивостей сипучого матеріалу, оскільки тонкі плівки мають велике співвідношення площі поверхні до об'єму. Крім того, морфологія, будова, фізичні та хімічні характеристики тонких плівок можуть також сильно відрізнятись від характеристик сипучих матеріалів. Поверхневі властивості підкладки можуть різко впливати на характеристики плівки через поверхневе забруднення, ефекти нуклеації, поверхневу рухливість, хімічні поверхневі реакції, тип адсорбованих частинок, каталітичний або інгібіторний вплив на динаміку росту плівки, топографію поверхні та кристалографічну орієнтацію і пружні ефекти [61, 62]. Технології для осадження тонких плівок значною мірою відрізняються за своїми фізико-хімічними принципами роботи. Хоча кожна методика осадження була розроблена як поліпшення в порівнянні з іншими, кожна технологія процесу має свої обмеження. Для оптимізації бажаних характеристик необхідно добре розуміти переваги та обмеження кожної методики.

Для методів CVD основними проблемами є адгезія до поверхні підкладки; відтворюваність, яка дуже залежить від якості матеріалу-попередника; дуже високі робочі температури, що обмежує вибір матеріалів як субстратів. З іншого боку, як і для більшості методів виробництва тонких плівок, точне покриття 3D-геометрії є дуже складним, а рівень осадження вважається низьким. Незважаючи на те, що врахування підвищеного вмісту плазми викликає додаткові витрати, такий варіант є рішенням для багатьох застосувань високого класу, оскільки він працює при більш низьких температурах [172].

Аналогічно до методів CVD, технології PVD (включаючи розпошення на основі плазми, термічне випаровування та електронно-променеві методи) страждають від високої вартості кінцевого про-

дукту, особливо для покриття великих площ. Променеві та лазерні підходи є дорогими технологіями, тоді як термічне випаровування, хоча і підходить для дешевих покриттів великої площі, не може досягти високофункціональних покриттів із достатнім контролем товщини та адгезії.

Загалом найважливішими проблемами у технологіях CVD та PVD для виготовлення тонких плівок, безумовно, є ціна та обсяги виробництва. Більшість процесів нанесення покриття важко контролювати, і коли потрібен точний контроль, існують певні межі у досягненні кінцевого продукту. Наприклад, тонкі плівки та покриття стикаються з проблемою розуміння механізмів адгезії між підкладкою та покриттям, а також у міжфазній ділянці багатшарових наноструктур [173].

Гібридні тонкі плівки, що містять різні функціональні компоненти, можуть бути використані у передових наукових дослідженнях, а також таких галузях, як магнетизм, оптика, електроніка та каталіз. Однак такі тонкі плівки часто переносяться на потрібні підкладки перед практичним застосуванням. Дотепер перенесення тонкої плівки все ще залишається досить складною задачею, особливо при використанні довільних типів підкладок/поверхонь [174].

Нанокompозитні тонкі плівки на основі полімерів знайшли широке застосування як датчики, пускачі, акумулятори, фільтри, засоби захисту від хімічної війни та, останнім часом, у біомедичній галузі. Здатність застосовувати неорганічні нанонаповнювачі, такі як наночастинки та нанотрубки, приводить до нового покоління можливих полімерних тонких плівок із посиленими фізичними, механічними та хімічними властивостями. Наприклад, водостійкі нанопокриття викликають великий інтерес як найефективніші та економічні методи захисту поверхонь від пошкоджень. Нанопокриття, які складаються з суміші полімерів, зокрема епоксидні або акрилові та неорганічні нанополімери, покращують об'ємні характеристики матеріалу, не змінюючи функціональних властивостей. Однак вони мають обмежений термін використання, оскільки покриття погано прилягає до поверхні підкладки, що приводить до розшаровування, що погіршує його ефективність [175–177].

## Розділ 2

# МОДЕЛЬ РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНОЇ СИСТЕМИ КОНДЕНСАЦІЇ

Реакційно-дифузійні системи в закритому середовищі та за відсутності зовнішніх сил з часом переходять у стан хімічної рівноваги, коли динамічні моди розподіляються рівномірно у просторі. Відомо, що у найпростішому випадку процес переходу системи до рівноважного стану характеризується простим експоненціальним затуханням. Однак складні системи проявляють немонотонну перехідну поведінку, коли реалізується осциляційна динаміка основних мод системи або нетривіальна просторова залежність основних мод з реалізацією просторових структур. Експоненціальний перехід системи до стану рівноваги знайшов одразу ряд важливих застосувань, таких як експериментальне вимірювання констант швидкості хімічних реакцій. При цьому більш складні переходи до певного часу розглядалися здебільшого як певні математичні узагальнення. Розвиток незворотної термодинаміки розпочався у 1950-х роках. Вона пояснює походження цих двох видів перехідної поведінки, пов'язуючи їх з часовою еволюцією в околі термодинамічної рівноваги та у віддаленні від неї. Експериментальні дослідження та моделювання реакційних систем у лабораторних масштабах, таких

як реакція Білоусова-Жаботинського, підтвердили цю теорію. Досі реакції дифузії здійснювались у закритому термостаті, не було можливості систематично проаналізувати, що відбувається, оскільки за другим законом термодинаміки система повинна була рано чи пізно досягти стану рівноваги.

Основною розробкою, що відкрила нові горизонти в експериментальному дослідженні реакційно-дифузійних систем та стимулювала паралельно важливі теоретичні розробки, було систематичне використання відкритих систем, коли система підтримується у нерівноважному стані за рахунок накачування нових (свіжих) реагентів (швидкість яких визначає відстань від рівноваги) та відтік використаних продуктів. У таких системах шляхом зміни ключових (керуючих) параметрів було отримано низку різних перехідних режимів, а саме прості періодичні, багатоперіодичні та хаотичні коливання; мультистабільність, тобто співіснування декількох одночасно стійких станів; та здатність збуреної системи здійснювати складну поведінку, перш ніж повернутися до початкового стабільного стану. Найбільш цікава поведінка таких відкритих систем супроводжується формуванням просторових структур.

## 2.1. Реакційно-дифузійні рівняння

Опис реакційно-дифузійних систем ґрунтується на роз'єднанні двох типів процесів, що відбуваються на різних масштабах: еволюція макроскопічних змінних,  $x_n$  ( $n = 1, \dots, N$ ), зокрема концентрації або мольні частки чи температура; і динаміка на молекулярному рівні, яка лише забезпечує значення набору феноменологічних параметрів  $\{k_i\}$ , що входять в опис, таких як константа швидкості  $k_\alpha$  реакції  $\alpha$ . Такий підхід опису еволюції системи, іменованій середньопольовим описом, математично задається набором рівнянь:

$$\partial x_n(\mathbf{r}, t) / \partial t = f_n(x_n, \{k_i\}) + D_n \nabla^2 x_n, \quad (n = 1, \dots, N), \quad (2.1)$$

де  $t$  – часова змінна;  $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$  – просторова координата;  $\nabla \equiv \partial / \partial \mathbf{r}$ . Складові у правій частині рівняння (2.1) описують хімічні реакції (процеси «народження-смерті») та перенесення речовини (транспорт) з коефіцієнтом дифузії (перенесення маси або тепла)

$D_n$  відповідно. Для простоти було прийнято, що немає перехресних ефектів у перенесенні маси, а також, що закони Фіка чи Фур'є адекватно описують масовий і тепловий транспорт. Рівняння вигляду (2.1) називають рівняннями реакційно-дифузійного типу. Реакційна складова  $f_n$  у правій частині визначається властивостями досліджуваної системи і, як правило, є нелінійною, оскільки константи швидкості залежать від температури та хімічної кінетики. Найважливішою формою нелінійності, що стосується виникнення складних форм поведінки, є виникнення зворотних зв'язків, внаслідок яких певна складова впливає (позитивно чи негативно) на подальшу її еволюцію та/або еволюцію інших складових. Навпаки, дифузійна складова має універсальну структуру і, як правило, є лінійною, принаймні доти, поки система не буде у безпосередній близькості до точки фазового переходу (змішування складових, виникнення нових станів тощо).

Реакційно-дифузійні рівняння (2.1) є основою для інтерпретації результатів експериментальних досліджень таких систем. Зазначимо, що спостережувана поведінка виникає через явище біфуркації, коли нові розв'язки розгалужуються з одного рівноважного розв'язку при зміні керуючих параметрів системи. Вони можуть бути проаналізовані до значних деталей, використовуючи методи теорії динамічних систем, такі як аналіз на стійкість, біфуркаційний аналіз, теорія збурень та методи числового моделювання.

За відсутності просторових ступенів свободи рівняння (2.1) зводять до набору зв'язаних нелінійних звичайних диференціальних рівнянь. Нелінійність проявляється тут як властивість, що виникає внаслідок внутрішніх та локальних кооперативних подій – хімічних реакцій. Складна поведінка зберігається навіть тоді, коли існує невелика кількість змінних, і через це скорочена форма рівнянь (2.1) дала деякі найпоширеніші моделі теорій біфуркації та хаосу.

За наявності просторових ступенів свободи рівняння (2.1) визначають набір зв'язаних нелінійних частково диференціальних рівнянь параболічного типу. Доповнені відповідними граничними умовами, такі рівняння генерують безліч просторових та просторово-часових структур як розв'язки. Оскільки параметри  $\{k_i\}$  і  $D_n$  в рівняннях мають розмірності [час] $^{-1}$  та [(довжина) $^2$ /час] відповід-

но, то для таких структур існує просторовий та часовий масштаби, які задаються величинами  $k_i^{-1}$  та  $(D/k_i)^{1/2}$ . Це ставить реакційно-дифузійні системи на перший план для розуміння походження ендогенних ритмічних явищ та процесів формування просторових структур, що спостерігаються в природі та в технологічному застосуванні. Далі наведемо частковий перелік розв'язків подібного роду.

**Хвильові фронти.** Просторова взаємодія елементів приводить до реалізації двох стаціонарних станів і, як наслідок, породжує хвильовий фронт, що поширюється зі стійкого або найбільш стійкого стану до нестійкого або найменш стійкого. За наявності локальної коливальної або збуреної кінетики фронт може приймати деяких несподіваних форм, від циліндрично симетричних структур до спіралеподібних структур.

**Неоднорідні стаціонарні розв'язки.** Такі розв'язки виникають через нестійкість, що порушує симетрію гомогенного (однорідного) стану. Вони вперше були запропоновані Тьюрінгом як універсальний механізм біологічного морфогенезу.

**Синхронізація, кластеризація та просторово-часовий хаос.**

Ці динамічні режими є результатом просторового зв'язку локальних елементів у випадку періодичних або хаотичних коливань залежно від коефіцієнта дифузії та керуючих параметрів, що визначають реакційну складову.

**Локалізовані структури та дефекти.** Вони з'являються внаслідок одночасного впливу двох або більше механізмів реалізації нестійкості. Це відбувається, наприклад, коли нестійкість Тьюрінга взаємодіє з механізмом, який приводить до виникнення часових осциляцій або до появи декількох стаціонарних станів.

Слід зазначити, що немає вичерпного переліку та універсальної класифікації повного набору розв'язків реакційно-дифузійних рівнянь. Розробка та вивчення канонічних моделей, спрямованих на уточнення відносної ролі хімічних зворотних реакцій, транспорту та нерівноважних обмежень у реалізації складної поведінки, надає



необхідного додаткового розуміння. Серед широкого кола відомих реакційно-дифузійних моделей можна, зокрема, виділити такі.

- Рівняння Колмогорова-Петровського-Піскунова або Фішера. Це одновимірна версія рівнянь (2.1) з  $f(x) = kx(1 - x)$ . Таке рівняння моделює генерацію хвильового фронту та широко використовується у популяційній динаміці та генетиці.
- Бруселятор — двовимірна версія рівнянь (2.1), які визначаються реакційними складовими  $f_1 = a - (b + 1)x_1 + x_1^2x_2$ , та  $f_2 = bx_1 - x_1^2x_2$  з параметрами  $a$  та  $b$ . Ці рівняння дозволяють прослідкувати генерацію стійких коливань, структур Тьюрінга та просторово-часового хаосу.

Існує також безліч більш спеціалізованих моделей для інтерпретації конкретних експериментальних ситуацій, таких як, наприклад, реакція Білоусова-Жаботинського.

Системи, що містять невелику кількість частинок, також описуються реакційно-дифузійними рівняннями та викликають значний інтерес. До таких систем, розмір яких знаходиться в нанометровому діапазоні, належать біологічні системи, системи синтетичного та енергетичного перетворення на високомолекулярному або субклітинному рівні, тонкі наноструктуровані плівки. Після досягнення таких малих масштабів флуктуації (спонтанні відхилення від середньої поведінки, викликані процесами мікроскопічного рівня) починають відігравати важливу роль. В асиметричному середовищі, обумовленому, зокрема, нерівноважними обмеженнями або реакціями, що перетворюють реагенти, збагачені на енергію, у продукти з дефіцитом енергії, можуть проявлятися такі контрінтуїтивні режими поведінки, як індукована флуктуаціями генерація потоку, що протидіє зовнішній силі. В іншому контексті, у системах з обмеженою геометрією, таких як каталітичні поверхні, обмежені можливості рухливості або хімічного зв'язку можуть сприяти появі сильних неоднорідних флуктуацій і прискорювати сегрегацію однорідно розподілених частинок у невеликі кластери, які погано змішуються один з одним. Таким чином, виникає необхідність узагальненого опису, який враховує вплив осциляцій на еволюцію макроскопічних

спостережуваних величин. Такий опис ґрунтується на використанні теорії стохастичних процесів, яка надає можливість отримати рівняння Фоккера-Планка, що описує еволюцію розподілу ймовірностей. Можуть також створюватися умови, згідно з якими такий мезоскопічний опис виводиться з повномасштабної мікроскопічної динаміки без будь-яких евристичних наближень.

## 2.2. Реакційно-дифузійна модель конденсації в системах газ/плазма-конденсат

Для опису еволюції концентрації адсорбату на підкладці у багатошаровій системі при конденсації з газової фази (або плазми) розглянемо модель лише з одним типом частинок. При проведенні досліджень на мезоскопічному рівні зручно розбити всю поверхню кожного шару на комірки лінійним розміром  $\ell$  та ввести локальну концентрацію адсорбату в комірці як відношення кількості адсорбованих частинок у комірці поверхні до загальної кількості вузлів у кожній комірці. У такому разі концентрація адсорбату у кожній комірці на кожному  $n$ -му рівні (шарі) набуває значення  $x_n(\mathbf{r}, t) \in [0, 1]$ ,  $n = 1 \dots N$ ,  $N$  — загальна кількість шарів досліджуваної багатошарової системи. Просторово-часова еволюція поля концентрації адсорбату на кожному рівні багатошарової системи задається рівнянням реакційно-дифузійного типу (2.1) у такому вигляді:

$$\partial x_n(\mathbf{r}, t) = f(x_n) - \nabla \cdot \mathbf{J}_n + \xi_0(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

де  $f(x_n)$  задає реакційну складову,  $\mathbf{J}_n$  — поверхневий потік адсорбату по шару, пов'язаний з перенесенням маси; індекс  $n$  задає номер шару багатошарової системи. Останній доданок  $\xi_0(\mathbf{r}, t)$  у рівнянні (2.2) представляє стохастичне джерело, яке у найпростішому випадку вибирається у вигляді білого Гаусового шуму із такими властивостями:  $\langle \xi_0 \rangle = 0$ ,  $\langle \xi_0(\mathbf{r}, t) \xi_0(\mathbf{r}', t') \rangle = \sigma_0^2 \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ;  $\sigma_0^2$  — інтенсивність флуктуацій. Це джерело забезпечує врахування ефектів перерозподілу адатомів на мікроскопічному рівні при проведенні опису системи на мезоскопічному рівні, досліджуючи просторово-часову еволюцію концентрації адсорбату на певному шарі.

### 2.2.1. Реакційна складова

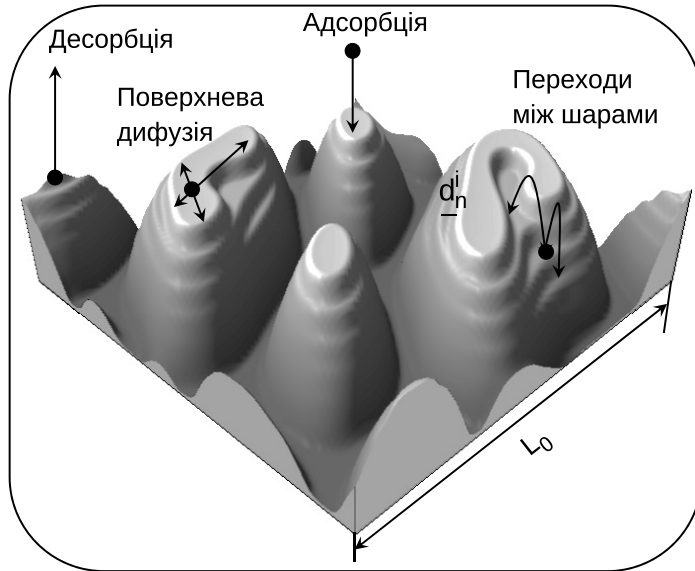
Відповідно до стандартного підходу опису процесів конденсації [36, 178–183] реакційна складова  $f(x_n)$  рівняння (2.2) включає адсорбцію (збільшення локальної концентрації адсорбату за рахунок того, що атом/іон досягає певного шару і стає адатомом) та десорбцію (зменшення локальної концентрації адсорбату, коли адатом з ненульовою ймовірністю залишає шар, десорбуючи назад у газову фазу). Крім того, при описі багатошарових систем, дискретних у вертикальному напрямку (за кількістю шарів) необхідно також врахувати переходи адатомів між сусідніми шарами. Водночас слід урахувувати, що такі переходи можуть бути як ізотропними (із однаковою ймовірністю переходу як з верхнього шару на нижній, так і з нижнього на верхній), так і анізотропними, коли такі ймовірності різняться. В останньому разі порушення ізотропії вертикальної дифузії адсорбату між шарами може бути індуковано зовнішнім впливом. У загальному випадку реакційну складову можна подати сумою:

$$f(x_n) = f_{ads} + f_{des} + f_{trans}. \quad (2.3)$$

Схематичне зображення багатошарових структур адсорбату та відповідних квазіхімічних реакцій, що реалізуються на поверхні, наведено на рис. 2.1. Процеси адсорбції проходять із константою швидкості  $k_a = \varpi p \exp(-E_a/T)$ , визначеною через тиск всередині камери  $p$ , енергію активації адсорбції  $E_a$ , температуру  $T$ , виміряну в енергетичних одиницях, та частотний фактор  $\varpi$ . Ці процеси потребують  $(1 - x_n)$  вільних місць для адсорбції на даному шарі,  $(1 - x_{n+1})$  вільних місць на наступному шарі та ненульової концентрації адсорбату  $x_{n-1}$  на попередньому шарі, що відіграє роль субстрату для адсорбції на  $n$ -ому шарі. Таким чином, процеси адсорбції описуються реакційною складовою

$$f_{ads} = k_a x_{n-1} (1 - x_n) (1 - x_{n+1}). \quad (2.4)$$

Адсорбовані частинки (адатоми) можуть десорбувати з шару зі швидкістю  $k_d^0 = \varpi \exp(-E_d/T)$ , визначеною через енергію активації десорбції  $E_d$ . Швидкість десорбції  $k_d^0$  визначає середній час життя адатому на шарі  $\tau_d$  стандартним чином:  $\tau_d = [k_d^0]^{-1}$ . Розглядаю-



**Рисунок 2.1** — Схематичне зображення багатошарових структур адсорбату та квазіхімічних реакцій

чи адатоми, як взаємодіючі частинки, швидкість десорбції корегується шляхом урахування ефектів взаємодії адатомів між собою з потенціалом  $U_n(\mathbf{r})$ . У такому разі, коефіцієнт десорбції взаємодіючих частинок набуває вигляду  $k_d = k_d^0 \exp(U_n/T)$ . Процеси десорбції потребують вільних місць на наступному шарі та ненульової концентрації на попередньому шарі та описуються реакційною складовою

$$f_{des} = -k_d^0 x_n x_{n-1} (1 - x_{n+1}) \exp(U_n/T). \quad (2.5)$$

Реакційна складова  $f_{trans}$ , що описує переходи адатомів між сусідніми шарами визначається імовірностями руху з верхнього шару на нижній  $k_\downarrow$  та з нижнього шару на верхній  $k_\uparrow$ . Такі переходи можливі лише на вільні від адсорбату місця на відповідному шарі. У граничному випадку рівноймовірних переходів,  $k_\downarrow = k_\uparrow$ , отримуємо стандартну вертикальну дифузію:  $f_{trans} = D_\uparrow (x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$  з коефіцієнтом вертикальної дифузії  $D_\uparrow$ . У загальному випадку ці ймовірності можуть різнитися. Так, за умови слабого вакууму в

камері, перехід адатомів із верхніх шарів до нижніх стає більш імовірним, ніж зворотний перехід з  $k_{\uparrow}/k_{\downarrow} < 1$ . Такі дослідження проводилися у роботі [169], де авторами було показано, що процесом формування структур адсорбату можна керувати за допомогою імовірностей переходу між шарами. Було встановлено, що для формування структур адсорбату на наступному шарі необхідним є досягнення критичної концентрації адсорбату на цьому шарі та досягнення структурами адсорбату на попередньому шарі критичного розміру. Як було показано у попередньому розділі, у системах плазма-конденсат ізотропія вертикальних переходів адатомів порушується за рахунок підведеного до підкладки електричного поля. У такому разі переважаюча дифузія адатомів з нижніх шарів до верхніх з  $k_{\uparrow}/k_{\downarrow} > 1$  приводить до формування компактних багат шарових структур адсорбату [170, 184]. У загальному випадку реакційна складова  $f_{trans}$  для шару  $n$  може бути записана у такому вигляді:

$$f_{trans} = k_{\uparrow} [x_{n-1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n+1})] + k_{\downarrow} [x_{n+1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n-1})]. \quad (2.6)$$

Таким чином, реакційна складова (2.3) рівняння (2.2) задається сумою складових (2.4), (2.3) та (2.6).

### 2.2.2. Дифузійний потік

Розглядаючи адатоми як мобільні взаємодіючі частинки, потік адсорбату на певному  $n$ -тому шарі  $\mathbf{J}_n$  має включати як вільну поверхневу дифузію, що задається відповідно до стандартного визначення  $-D_{\leftrightarrow} \nabla x_n$  з коефіцієнтом дифузії  $D_{\leftrightarrow}$ , так і дифузійну складову, що визначається потенціалом взаємодії адсорбату  $U_n(r)$  в такому вигляді:  $D_{\leftrightarrow}/T \mu(x_n) \nabla U_n$ , де кінетичний коефіцієнт

$$\mu(x_n) = x_n(1 - x_n) \quad (2.7)$$

визначає, що ця дифузія можлива лише на місця, вільні від адсорбату. Повний поверхневий потік адсорбату можна переписати у вигляді

$$\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow} \mu(x_n) \left[ \frac{\nabla x_n}{\mu(x_n)} - \frac{1}{T} \nabla U \right]. \quad (2.8)$$

Формально цей потік може бути записаний у канонічному вигляді:

$$\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow} \mu(x_n) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x_n}, \quad (2.9)$$

де повний функціонал вільної енергії  $\mathcal{F}$  визначається сумою не взаємодіючої  $\mathcal{F}_0$  та взаємодіючої  $\mathcal{F}_{int}$  частин. Невзаємодіюча частина має стандартну форму:

$$\mathcal{F}_0 = \int d\mathbf{r} [x_n(\mathbf{r}) \ln(x_n(\mathbf{r})) + (1 - x_n(\mathbf{r})) \ln(1 - x_n(\mathbf{r}))],$$

у той час як  $\mathcal{F}_{int}$  визначається потенціалом взаємодії  $U$  стандартним чином:

$$\mathcal{F}_{int} = 1/2 \int x_n(\mathbf{r}) U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}.$$

Відповідно до робіт [36, 37, 169, 184–188] потенціал взаємодії  $U(r)$  може бути визначений у рамках апроксимації самоузгодженого підходу через бінарний притягуючий потенціал для двох адатомів, розділених відстанню  $r$ , в такому вигляді:

$$U(r) = -x_{n-1}(\mathbf{r}) \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x_n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

Тут нами враховано, що така взаємодія на певному  $n$ -му шарі відбувається за умови наявності ненульової концентрації адсорбату на  $(n-1)$ -му шарі багат шарової системи. Відповідно до робіт [182, 183] будемо вважати, що бінарний потенціал  $u(r)$  має симетричну форму, тобто  $\int \mathbf{r}^{2m+1} u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$ ,  $m = 1, \dots, \infty$ . Як найпростішу апроксимацію із заданими властивостями оберемо для потенціалу  $u(r)$  гаусіан у стандартному вигляді:

$$u(r) = \frac{2\epsilon}{\sqrt{4\pi r_0^2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4r_0^2}\right), \quad (2.10)$$

де  $\epsilon$  — це енергія взаємодії адсорбату та  $r_0$  — це радіус взаємодії адатомів. Припускаючи, що концентрація адсорбату  $x_n$  змінюється

досить повільно в межах радіуса взаємодії, можна використати розклад інтеграла

$$\begin{aligned} \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')x_n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' &\simeq \\ \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_m \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^m}{m!} \nabla^m x_n(\mathbf{r})d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Підставляючи рівняння (2.10) в рівняння (2.11), отримуємо потенціал взаємодії в такому вигляді (до складових четвертого порядку):

$$U(r) \simeq -\epsilon x_{n-1}[x_n + (1 + r_0^2 \nabla^2)^2 x_n], \quad (2.12)$$

де

$$\begin{aligned} \int u(r)x_n(r)dr &= 2\epsilon x_n, \\ 1/2! \int u(r)r^2 \nabla^2 x_n(r)dr &= 2\epsilon r_0^2 \nabla^2 x_n, \\ 1/4! \int u(r)r^4 \nabla^4 x_n(r)dr &= \epsilon r_0^4 \nabla^4 x_n \end{aligned}$$

з використанням умови  $r_0^{2m} \rightarrow 0$  при  $m > 2$ . Отриманий вираз для потенціалу взаємодії адсорбату (2.12) за умови незмінної температури ростової поверхні ( $T = const$ ) дозволяє записати складову, що відповідає за десорбцію (2.5), у вигляді

$$f_{des} = -k_d^0 x_n x_{n-1} (1 - x_{n+1}) \exp(-2\epsilon x_n x_{n-1}), \quad (2.13)$$

де уведено позначення для безрозмірної енергії адсорбату  $\epsilon = \epsilon/T$ . Такий самоузгоджений підхід для потенціалу взаємодії  $U(r)$  широко використовувався не тільки при дослідженні процесів формування нанорозмірних структур адсорбату при конденсації [36, 37, 169, 178, 179, 185–191]), а й при дослідженні процесів структуроутворення в системах хімічного типу [192], при дослідженні процесів формування пірамідальних структур при епітаксiальному рості [171, 193–196] та при дослідженні процесів формування нанорозмірних кластерів точкових дефектів у твердих тілах, підданих дії опромінюючих джерел [197–201].

З урахуванням (2.12) функціонал повної вільної енергії набуває вигляду

$$\mathcal{F} = \int d\mathbf{r} \left[ -\frac{\epsilon}{2}x^2 + x_n \ln x_n + (1 - x_n) \ln(1 - x_n) - \frac{\epsilon}{2}x(1 + r_0^2\nabla^2)^2x_n \right]. \quad (2.14)$$

Таким чином, повний потік може бути записаний в такому вигляді:

$$\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow}\mu(x_n)\nabla \left[ \frac{\delta\mathcal{F}_{loc}}{\delta x_n} - \epsilon(1 + r_0^2\nabla^2)^2x_n \right], \quad (2.15)$$

де  $\mathcal{F}_{loc}$  визначається через локальну частину густини повної вільної енергії (перші три члени у виразі (2.14)). Отже, поверхневий потік адсорбату на певному  $n$ -му рівні (шарі) задається виразом

$$\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow}\nabla x_n + D_{\leftrightarrow}\epsilon\mu(x_n)x_{n-1}\nabla \{x_n + \mathcal{L}_{SH}x_n\}, \quad (2.16)$$

де  $\mathcal{L}_{SH} = (1 + r_0^2\nabla^2)^2$  — оператор Свіфта-Хогенберга [202].

### 2.2.3. Флуктуації потоку адсорбату

Стационарний потік адсорбату (2.16) можна подати у вигляді суми:  $\mathbf{J}_n = \mathbf{J}_{n1} + \mathbf{J}_{n2}$ , де  $\mathbf{J}_{n1} = -[D_{\leftrightarrow} - \mathcal{D}(x_n)]\nabla x_n$ ,  $\mathbf{J}_{n2} = \mathcal{D}(x_n)\nabla \mathcal{L}_{SH}x_n$ . Тут використано позначення  $\mathcal{D}(x) = D_{\leftrightarrow}\epsilon\mu(x_n)x_{n-1}$ . Доданок  $\mathbf{J}_{n2}$  у рівнянні (2.16) описує вплив мікрорівня (взаємодіючі адатоми) на процес формування структур адсорбату на мезорівні, де опис динаміки системи проводиться з використанням локальної концентрації адсорбату як основної змінної. У загальному випадку потік  $\mathbf{J}_{n2}$  має як регулярну, так і стохастичну частини:

$$\mathbf{J}_{n2} = \mathcal{D}(x_n)\nabla \mathcal{L}_{SH}x_n + \zeta(x_n; \mathbf{r}, t), \quad (2.17)$$

де для стохастичного доданка  $\zeta(x; \mathbf{r}, t)$  використано Гаусові властивості:  $\langle \zeta(x; \mathbf{r}, t) \rangle = 0$ ,  $\langle \zeta(x; \mathbf{r}, t)\zeta(x; \mathbf{r}', t') \rangle = 2\Sigma\mathcal{D}(x)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t')$ ;  $\Sigma$  задає інтенсивність цих флуктуацій.



### 2.2.4. Безрозмірна модель конденсації

Комбінуючи всі реакційні складові (2.4), (2.13), (2.6) та поверхневий потік адсорбату (2.16), реакційно-дифузійна модель (2.2) просторово-часової еволюції адсорбату на певному шарі  $n$  задається рівнянням

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_n}{\partial t} = & k_a(1 - x_n)\nu(x_{n-1}, x_{n+1}) \\ & - k_d^0 x_n \nu(x_{n-1}, x_{n+1}) \exp(-2\varepsilon x_n x_{n-1}) \\ & + k_\uparrow [x_{n-1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n+1})] \\ & + k_\downarrow [x_{n+1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n-1})] \\ & + D_{\leftrightarrow} \nabla^2 x_n - D_{\leftrightarrow} \varepsilon \nabla \mu(x_n) x_{n-1} \nabla [x_n + \mathcal{L}_{SH} x_n] \\ & + \xi_0(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (2.18)$$

де використано позначення

$$\nu(x) = x_{n-1}(1 - x_{n+1}). \quad (2.19)$$

При проведенні теоретичного дослідження та числового моделювання зручно перейти до безрозмірних змінних. Для цього поділимо ліву та праву частини рівняння (2.18) на коефіцієнт десорбції неваємодіючих частинок  $k_d^0$ . У такому разі будемо вимірювати час у безрозмірних одиницях  $t' = tk_d^0$ . Уводячи дифузійну довжину  $L_D = \sqrt{D_{\leftrightarrow}/k_d^0}$ , просторову координату будемо вимірювати в одиницях дифузійної довжини  $r' = r/L_D$ . Тоді реакційно-дифузійне рівняння (2.18) можна записати у вигляді

$$\frac{\partial x_n}{\partial t} = f(x_n) + \mathcal{D}(x_n; \nabla) + \xi_0(\mathbf{r}, t), \quad (2.20)$$

де, уводячи позначення для перенормованого коефіцієнта адсорбції  $\alpha = k_a/k_d^0$  та ймовірностей переходів атомам між шарами  $\omega_{\uparrow, \downarrow} = k_{\uparrow, \downarrow}/k_d^0$ , реакційна складова  $f(x_n)$  набуває вигляду

$$\begin{aligned} f(x_n) = & \alpha(1 - x_n)\nu(x_{n-1}, x_{n+1}) \\ & - x_n \nu(x_{n-1}, x_{n+1}) \exp(-2\varepsilon x_n x_{n-1}) \\ & + \omega_\uparrow [x_{n-1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n+1})] \\ & + \omega_\downarrow [x_{n+1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n-1})]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Дифузійна складова  $\mathcal{D}(x_n; \nabla)$  без урахування флуктуацій потоку адсорбату має форму

$$\mathcal{D}(x_n; \nabla) = \nabla^2 x_n - 2\varepsilon \nabla \mu(x_n) x_{n-1} \nabla [x_n + \rho_0^2 \nabla^2 x_n]. \quad (2.22)$$

У рівнянні (2.22) уведено просторовий масштаб  $\rho_0 = r_0/L_D$  та використано границю  $\rho_0^4 \rightarrow 0$  відповідно до співвідношення  $r_0 \ll L_D$ .

### 2.3. Урахування локальних змін температури ростової поверхні

Зазвичай при описі процесів осадження/конденсації вважається, що температура зростаючої поверхні є незмінною. Однак процеси адсорбції можуть приводити до локального збільшення температури зростаючої поверхні, тоді як унаслідок десорбції адатомів температура поверхні локально зменшується; у процесі формування та реконструкції терас пірамідальних структур адсорбату температура конденсату також може змінюватись [15, 194, 203]. У такому разі температуру зростаючої поверхні можна вважати полем, що змінюється з часом. За умови, коли температура поверхні може локально змінюватись у процесах адсорбції/десорбції, повний стаціонарний потік адсорбату (2.9) з використанням лінійної теорії Онзагера можна записати в такому вигляді:

$$\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow} \mu(x_n) \nabla (\mu_0(x_n, T)/T), \quad (2.23)$$

де  $\mu_0$  – хімічний потенціал, зв'язаний із вільною енергією  $\mathcal{F}$  стандартним чином:

$$\mu_0 = \delta \mathcal{F} / \delta x_n, \quad (2.24)$$

є функцією концентрації та температури. У такому разі потік адсорбату (2.23) набуває вигляду

$$\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow} \frac{\mu(x)}{T} \left( \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial x_n} \right|_T \nabla x_n + \left. \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \right|_{x_n} \nabla T - \frac{\mu_0}{T} \nabla T \right). \quad (2.25)$$

Урахування того, що температура локально збільшується, коли атом з газової фази досягає підкладки і стає адатомом, а процеси десорб-

ції призводять до локального охолодження поверхні, можна записати рівняння еволюції поля температури поверхні в такому вигляді [190, 191]:

$$C\rho\partial_t T = -\frac{\gamma_0}{h}(T - T_0) + \chi\Delta T + \eta\partial_t x_n. \quad (2.26)$$

Тут  $C$  — питома теплоємність;  $\rho$  — густина;  $T_0$  — температура теплової бані (середовища);  $\gamma_0$  — коефіцієнт передачі тепла;  $h$  — товщина плівки;  $\chi$  — коефіцієнт теплопровідності. Перший член у рівнянні (2.26) визначає релаксацію температури поверхні до температури теплової бані  $T_0$ ; другий доданок відповідає за дифузійні процеси; останній член, що характеризується коефіцієнтом перегріву поверхні  $\eta$ , визначає інтенсивність локальної зміни температури при зміні концентрації адсорбату у процесах адсорбції/десорбції.

Переходячи до безрозмірних змінних  $\theta = T/T_0$ ,  $\varepsilon = \epsilon/T_0$ ,  $\nu = k_d C \rho h / \gamma_0$ ,  $\chi' = \chi h / \gamma_0$ ,  $\eta' = \eta h / \gamma_0 T_0$  та опускаючи штрихи, рівняння на поле температури набуває такого вигляду:

$$\nu\partial_t\theta = (1 - \theta) + \chi\Delta\theta + \eta\partial_t x_n, \quad (2.27)$$

де  $\nu$  — безрозмірний час релаксації поля температури. У такому разі реакційна складова, що описує десорбцію (2.13) у рівнянні (2.21), задається виразом

$$f_{des}^\theta = -x_n \nu(x_{n-1}, x_{n+1}) e^{-2\varepsilon x_n x_{n-1}/\theta}, \quad (2.28)$$

а дифузійна складова (2.22) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(x_n; \nabla) = & \nabla^2 x_n - 2\varepsilon \nabla \frac{\gamma(x_n)}{\theta} [\nabla x_n + \rho_0^2 \nabla^2 x_n] \\ & + \varepsilon \nabla \frac{x_n \mu(x_n)}{\theta^2} \nabla \theta. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Таким чином, розв'язуючи сумісно рівняння (2.20) та (2.27), вдається проаналізувати локальні зміни температури зростаючої поверхні у процесах конденсації.

## 2.4. Ефекти пам'яті

Більшість теоретичних робіт урахує стандартний закон Фіка  $\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow} \nabla x_n$ . Добре відомо, що при  $f = 0$  звичайне дифузійне рівняння

$$\partial_t x_n = D_{\leftrightarrow} \nabla^2 x_n \quad (2.30)$$

характеризується нереалістичною властивістю, а саме необмеженою швидкістю розповсюдження збурень. Насправді розв'язок дифузійного рівняння

$$x_n(r, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{\leftrightarrow} t}} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_{\leftrightarrow} t}\right)$$

показує, що при нескінченно малому часі  $t$  на нескінченно великій відстані  $r$  значення  $x_n$  буде ненульовим. Отриманий результат призводить до нефізичного ефекту: частинки рухаються з необмеженою швидкістю (більшою, ніж швидкість звуку у твердих тілах). Причиною цього є відсутність кореляцій у русі частинок. Щоб уникнути такої патології, дифузійний потік може бути узагальнений шляхом урахування ефектів пам'яті [203]:

$$\mathbf{J}_n = - \int_0^t M(t, t') D_{\leftrightarrow} \nabla x_n(r, t') dt', \quad (2.31)$$

де  $M(t, t') = \tau^{-1} \exp(-|t - t'|/\tau)$  задає ядро пам'яті. Тут величина  $\tau$  визначає час затримки, пов'язаний зі скорельованими випадковими блуканнями. У границі  $f(x) \rightarrow 0$  швидкість розповсюдження просторових збурень є скінченною і задається виразом  $\sqrt{D_{\leftrightarrow}/\tau}$ . При  $\tau > 0$  асимптотика  $M(t, t') = \delta(t - t')$  приводить до класичного закону Фіка  $\mathbf{J}_n = -D_{\leftrightarrow} \nabla x_n$ . Таким чином, з урахуванням скінченності швидкості розповсюдження збурень, використовують рівняння (2.31) або рівнозначне рівняння:  $\tau \partial_t \mathbf{J}_n = -\mathbf{J}_n - D_{\leftrightarrow} \nabla x_n$  [204]. Беручи другу похідну за часом від рівняння (2.2) та враховуючи рівняння (2.31), можна отримати одне реакційне рівняння Каттанео, яке має вигляд

$$\tau \frac{\partial^2 x_n}{\partial t^2} + \left(1 - \tau \frac{df(x_n)}{dx_n}\right) \frac{\partial x_n}{\partial t} = \phi(x_n; \nabla), \quad (2.32)$$

де уведено позначення  $\phi(x_n; \nabla) \equiv f(x_n) + D_{\leftrightarrow} \nabla^2 x_n$ . За відсутності реакційного члена ( $f = 0$ ) відповідне телеграфне рівняння має розв'язок у формі

$$x_n(r, t) = \begin{cases} \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) I_0\left(\sqrt{\frac{\chi}{N}}\right) & \text{при } |r| < \sqrt{\frac{D_{\leftrightarrow}}{\tau}} t \\ 0 & \text{в іншому випадку} \end{cases},$$

де  $N = \sqrt{4D\tau}$ ,  $\chi = (D/\tau)t^2 - r^2$ ,  $I_0$  — це модифікована функція Бесселя. Як було зазначено у [204], це рівняння має обмеження щодо коефіцієнта загасання, який повинен бути позитивним, тобто  $df/dx_n < \tau^{-1}$ . Таким чином, рівняння (2.32) може бути використано для дослідження систем із урахуванням скінченності швидкості розповсюдження збурень на початкових стадіях еволюції системи. При тривалій еволюції дифузійні процеси починають відігравати визначальну роль у динаміці системи, а ефекти пам'яті стають несуттєвими. Таким чином, з урахуванням ефектів пам'яті рівняння еволюції адсорбату (2.20) набуває вигляду

$$\tau \partial_{tt}^2 x_n + \gamma(x_n; \tau) \partial_t x_n = \phi(x_n; \nabla), \quad (2.33)$$

з правою частиною у вигляді

$$\varphi(x; \nabla) \equiv f(x_n) + \mathcal{D}(x_n; \nabla), \quad (2.34)$$

де  $\gamma(x_n; \tau) = (1 - \tau df/dx_n)$ ; реакційна  $f(x_n)$  та дифузійна  $\mathcal{D}(x_n; \nabla)$  складові задаються рівняннями (2.21) та (2.22) відповідно.

Залежно від вигляду реакційного члена  $f(x_n)$  рівняння (2.32) може мати осциляційні розв'язки [204]. Застосування такого формалізму до вивчення процесів фазового розшарування зі скінченим  $\tau$  дозволяє описати процеси відбору структур на ранніх стадіях розпаду в бінарних системах (див. роботи [205, 206]) та осциляційне утворення впорядкованих фаз у кристалічних системах [207]. Осциляційні розв'язки у класі реакційних систем Каттанео з флукутуючою величиною  $\tau$  були попередньо розглянуті в роботі [208].

## 2.5. Внутрішні флуктуації в моделі конденсації з газової фази

Для проведення дослідження систем, що знаходяться в реальних умовах, слід ураховувати відповідні флуктуації, що відповідають флуктуаційно-дисипативній теоремі. Для цього до розгляду вводиться відповідне стохастичне джерело (шум) і замість детерміністичного рівняння (2.33) приходимо до стохастичного рівняння у вигляді

$$\tau \partial_{tt}^2 x + \gamma(x; \tau) \partial_t x = \varphi(x; \nabla) + g(x; \tau) \xi(\mathbf{r}, t), \quad (2.35)$$

де використано позначення  $x \equiv x_n$  та враховано умову  $g^2(x; \tau) = \gamma(x; \tau)$  для забезпечення виконання флуктуаційно-дисипативної теореми. Стохастичне джерело  $\xi$  має властивості білого гаусового шуму:  $\langle \xi(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$ ,  $\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\sigma^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$ . Тут інтенсивність шуму  $\sigma^2$  зводиться до температури теплової бані, що у нашому випадку відповідає температурі газової фази.

Для дослідження системи (2.35) зручно ефективним чином перейти до еквівалентної системи двох диференціальних рівнянь для узагальненої координати  $x$  та узагальненого моменту  $p$  в такий спосіб:

$$\begin{aligned} \tau \partial_t x &= p, \\ \partial_t p + \frac{\gamma(x; \tau)}{\tau} p &= \varphi(x(\mathbf{r}, t); \nabla) + g(x; \tau) \xi(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Ця система є прототипом моделі для броунівської частинки, що знає впливу ефективної сили  $\varphi(x(\mathbf{r}, t), \nabla)$ ; затухання характеризується коефіцієнтом в'язкості  $\gamma(x; \tau)$ , де  $\tau$  відіграє роль ефективної маси відповідної броунівської частинки.

Для проведення статистичного аналізу зручно перейти до дискретного представлення, переписуючи рівняння (2.36) для узагальнених координат  $x_i$  та імпульсів  $p_i$  на ґратці, де  $i$  нумерує комірки. Тоді відповідна густина імовірності  $P(\{x_i\}, \{p_i\}, t)$  дається усередненням відповідного функціонала густини  $\overline{\rho(\{x_i\}, \{p_i\}, t)}$  за шумом:  $P(\{x_i\}, \{p_i\}, t) \equiv \langle \rho(\{x_i\}, \{p_i\}, t) \rangle$ , де  $\overline{\cdots}$  означає усереднення за початковими умовами. Отже, для отримання рівняння на макро-

скопічний функціонал густини  $P$  використовуємо стандартну процедуру та рівняння неперервності:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial x_i} \partial_t x_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \partial_t p_i \right] \bar{\rho} = 0. \quad (2.37)$$

Підставляючи  $\partial_t x_i$  та  $\partial_t p_i$  з рівняння (2.36), отримуємо

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = \left( \hat{\mathcal{L}} + \hat{\Xi} \right) \bar{\rho}, \quad (2.38)$$

де оператори  $\hat{\mathcal{L}} = \sum_i \hat{\mathcal{L}}_i$  та  $\hat{\Xi} = \sum_i \hat{\mathcal{N}}_i \xi_i$  визначені в такий спосіб:

$$\hat{\mathcal{L}}_i \equiv -\frac{p_i}{\tau} \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \left( \varphi_i - \frac{\gamma_i}{\tau} p_i \right), \quad \hat{\mathcal{N}}_i \equiv -g_i \frac{\partial}{\partial p_i}. \quad (2.39)$$

З урахуванням ефектів взаємодії, функціонал густини має вигляд  $\wp = \exp(-\hat{\mathcal{L}}t)\bar{\rho}$ , що дозволяє переписати рівняння (2.38) так:

$$\frac{\partial}{\partial t} \wp = \hat{\mathcal{R}} \wp, \quad \hat{\mathcal{R}} = e^{-\hat{\mathcal{L}}t} \hat{\Xi} e^{\hat{\mathcal{L}}t}. \quad (2.40)$$

Для розв'язання цього стохастичного рівняння використаємо добре відомий метод розкладання за кумулянтами [209]. Нехтуючи членами порядку  $O(\hat{\mathcal{R}}^3)$ , отримуємо кінетичне рівняння для усередненої величини  $\langle \wp(t) \rangle$  у вигляді

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \wp(t) \rangle = \left[ \int_0^t \langle \hat{\mathcal{R}}(t) \hat{\mathcal{R}}(t') \rangle dt' \right] \langle \wp(t) \rangle. \quad (2.41)$$

Оскільки час кореляції білого шуму нескінченно малий порівняно з фізичним часом  $t$ , то верхню границю інтегрування можна замінити на  $t = \infty$ . Тоді після розкладання експонент маємо

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left( \hat{\mathcal{L}} + \hat{\mathcal{C}} \right) P, \quad (2.42)$$

де оператор зіткнень  $\mathcal{C}$  визначений у такий спосіб:  $\hat{\mathcal{C}} = \sigma^2 \sum_i \hat{\mathcal{N}}_i \hat{\mathcal{N}}_i$ .

Для проведення подальших обчислень будемо розглядати передемпфований випадок, коли масштаби  $t_s$ ,  $x_s$ ,  $v_s$ ,  $\gamma_s$ ,  $\varphi_s$ , та  $g_s$  зміни

часу  $t$ , величини  $x$ , швидкості  $v \equiv p/\tau$ , коефіцієнта в'язкості  $\gamma$ , сили  $\varphi$  та амплітуди шуму  $g$  відповідно задаються умовами:

$$\begin{aligned} \frac{v_s t_s}{x_s} &\equiv \epsilon^{-1} \gg 1, & \frac{\gamma_s t_s}{\tau} &\equiv \epsilon^{-2} \gg \gg 1, \\ \frac{\varphi_s t_s}{v_s \tau} &= \frac{g_s t_s}{v_s \tau} \equiv \epsilon^{-1} \gg 1. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Зазначені умови означають ієрархічність затухання детерміністичних/стохастичних сил, що характеризуються  $\varphi_s/\gamma_s v_s = g_s/\gamma_s v_s \equiv \epsilon \ll 1$ . У результаті безрозмірна система рівнянь (2.36) набуває дискретизованого вигляду

$$\begin{aligned} \partial_t x_i &= \epsilon^{-1} v_i, \\ \partial_t v_i &= -\epsilon^{-2} \gamma_i v_i + \epsilon^{-1} [\varphi_i + g_i \xi_i(t)]. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Відповідно рівняння Фоккера-Планка (2.42) має вигляд

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - \widehat{\mathcal{L}} \right) P = \epsilon^{-2} \widehat{\mathcal{C}} P, \quad (2.45)$$

де оператор

$$\widehat{\mathcal{L}} \equiv \epsilon^{-1} \widehat{\mathcal{L}}_1 + \epsilon^{-2} \widehat{\mathcal{L}}_2 \quad (2.46)$$

має компоненти

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{L}}_1 &\equiv - \sum_i \left( v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \varphi_i \frac{\partial}{\partial v_i} \right), \\ \widehat{\mathcal{L}}_2 &\equiv \sum_i \gamma_i \frac{\partial}{\partial v_i} v_i, \end{aligned} \quad (2.47)$$

а оператор зіткнень

$$\widehat{\mathcal{C}} = \sigma^2 \sum_i g_i^2 \frac{\partial^2}{\partial v_i^2}. \quad (2.48)$$

Далі розглянемо поведінку частинкового розподілу  $\mathcal{P}(\{x_i\}, t)$ . Такий розподіл може бути отримано за допомогою моментів

$$\mathcal{P}^{(n)}(\{x_i\}, t) \equiv \int P(\{x_i\}, \{v_i\}, t) \prod_i [v_i^n dv_i], \quad (2.49)$$



де інтегрування проводиться за всім набором  $\{v_i\}$ . Проводячи відповідні маніпуляції з рівнянням (2.42), приходимо до рекурсивного зв'язку для моментів  $\mathcal{P}^{(n)}(\{x_i\}, t)$  [210]:

$$\begin{aligned} \epsilon^2 \frac{\partial \mathcal{P}^{(n)}}{\partial t} + \epsilon \sum_i \left[ \frac{\partial \mathcal{P}^{(n+1)}}{\partial x_i} - n \varphi_i \mathcal{P}^{(n-1)} \right] \\ + n \sum_i \gamma_i \mathcal{P}^{(n)} = n(n-1) \sum_i \sigma^2 g_i^2 \mathcal{P}^{(n-2)}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

При  $n = 0$  отримуємо рівняння для розподілу  $\mathcal{P} = \mathcal{P}^{(0)}$ :

$$\partial_t \mathcal{P} = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{J}, \quad (2.51)$$

де потік  $\mathcal{J}$  є першим моментом  $\mathcal{P}^{(1)}$ . Для його отримання візьмемо  $n = 1$  та врахуємо складові першого порядку по  $\epsilon$ :

$$\mathcal{J} = -\epsilon \sum_i \frac{1}{\gamma_i} \left( \varphi_i \mathcal{P} - \frac{\partial \mathcal{P}^{(2)}}{\partial x_i} \right). \quad (2.52)$$

Другий момент  $\mathcal{P}^{(2)}$  отримуємо при  $n = 2$  та розгляданні членів нульового порядку по  $\epsilon$ :

$$\mathcal{P}^{(2)} = \sigma^2 \mathcal{P}, \quad (2.53)$$

де враховано  $\gamma = g^2$ . Збираючи всі отримані вирази та повертаючись назад до континуального представлення, отримуємо рівняння Фоккера-Планка для передемпфованої системи у вигляді

$$\partial_t \mathcal{P} = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta x(\mathbf{r})} \frac{1}{\gamma(x(\mathbf{r}); \tau)} \left( \varphi(x(\mathbf{r}); \nabla) - \sigma^2 \frac{\delta}{\delta x(\mathbf{r})} \right) \mathcal{P}.$$

Відповідно до отриманого рівняння Фоккера-Планка рівняння Лажевена для передемпфованої системи має вигляд

$$\begin{aligned} \partial_t x = \frac{1}{\gamma(x; \tau)} \left[ \varphi(x; \nabla) - \frac{\sigma^2}{2} \frac{1}{\gamma(x; \tau)} \frac{\partial \gamma(x; \tau)}{\partial x} \right] \\ + \frac{1}{\sqrt{\gamma(x; \tau)}} \xi(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.54)$$

Оскільки  $\tau$  мала, але скінченна величина, то динаміка концентрації адсорбату може бути контрольована за допомогою  $\tau$  навіть у передемпфованій границі.

## 2.6. Модель перерозподілу адсорбату на першому зростаючому шарі

При проведенні дослідження процесів перерозподілу адсорбату на першому зростаючому шарі  $n$  будемо вважати, що концентрація адсорбату на попередньому ( $n - 1$ ) шарі  $x_{n-1} = 1$ , а на наступному ( $n + 1$ ) шарі  $x_{n+1} = 0$ . При цьому в умовах ізотропних переходів адатомів між сусідніми шарами,  $\omega_{\downarrow} = \omega_{\uparrow}$ , реакційна складова (2.6), що визначає такі переходи, набуває вигляду  $f_{trans} = -\omega_{\uparrow}x_n$ . Аналогічну залежність було використано авторами [36, 185, 186, 189]. Такі реакції пов'язувалися з реалізацією нерівноважних квазіхімічних реакцій на поверхні шару, що приводять до ефективного зменшення адсорбату на поточному шарі. Як було показано, такі реакції здатні дестабілізувати однорідний стаціонарний стан та індукувати формування стаціонарних відокремлених поверхневих структур. Одним із типових прикладів нерівноважних реакцій є асоціативна десорбція коли адатоми, в наслідок взаємодії один із одним формують певні комплекси, здатні десорбувати з поверхні. Такі реакції можуть бути математично представлені у вигляді  $-\beta x_n^2$ , де параметр  $\beta$  задає ефективність такої десорбції та визначається стандартним чином  $\beta \propto \exp(-E_{ad}/T)$ , де  $E_{ad}$  визначає енергію активації асоціативної десорбції,  $T$  – температура в енергетичних одиницях. Аналогічні реакції були вперше уведені в роботі [187] для опису процесів формування стійких комплексів адатомів на поверхні шару при конденсації. У такому разі при дослідженні процесів самоорганізації адсорбату на першому зростаючому шарі реакційна складова (2.21) для концентрації адсорбату на поточному шарі  $x \equiv x_n$  набуває вигляду

$$f(x) = \alpha(1 - x - \nu_0\beta x^2) - xe^{-2\epsilon x} - \beta x^2. \quad (2.55)$$

Тут ураховано, що процеси формування стійких комплексів адатомів на зростаючому шарі можуть приводити до корекції реакційної складової, що відповідає за адсорбцію, шляхом зменшення вільних місць для адсорбції з імовірністю  $\nu_0$ . Проте такі ефекти є слабкими і приведуть до перенормування ймовірності (інтенсивності) нерівноважних реакцій.

## 2.7. Еволюція адсорбату в іонно-плазмових системах

Іоно-плазмові пристрої широко використовуються для виробництва відокремлених сферичних структур адсорбату на поверхні з невеликим лінійним розміром [211, 212]. У таких системах процес росту відокремлених багатошарових структур адсорбату відбувається за таким механізмом. Іони, розпорошені магнетроном, досягають зростаючої поверхні, яка розташована в порожньому катоді, і стають адатомами. Через наявність електричного поля поблизу підкладки певна частина адатомів повторно випаровується (десорбується з підкладки), щоб знову іонізуватись, і повертається назад до верхніх шарів зростаючої поверхні [213]. Отже, системи плазма-конденсат характеризуються анізотропією в переходах адатомів між сусідніми шарами, що індукується дією електричного поля, підведеного до підкладки. У такому разі, для ймовірностей переходів адатомів між сусідніми шарами можна вважати  $\omega_{\uparrow} = \omega_{\downarrow} + \omega_E$ , де сила анізотропії переходів адатомів між сусідніми шарами з переважаючими переходами знизу-вверх  $\omega_E = |\mathbf{E}|Ze/T$  пропорційна напруженості електричного поля біля підкладки  $|\mathbf{E}|$ ;  $Z$  – координаційне число та  $e$  – заряд електрона. Ураховуючи, що такі переходи можливі лише на вільні місця, для реакцій переходів адатомів між шарами маємо:  $D_{\downarrow}(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) + \omega_E[x_{n-1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n+1})]$ , де перший доданок визначає стандартну вертикальну дифузію, а другий пов'язаний із індукованою електричним полем анізотропією.

### 2.7.1. Модель для концентрації адсорбату на сусідніх рівнях

Відповідно до принципу мінімізації поверхневої енергії концентрація адсорбату на кожному наступному шарі не має перевищувати концентрацію адсорбату на попередньому шарі. Для дослідження еволюції адсорбату на виділеному шарі побудуємо одношарову модель, яка б адекватно описувала процеси формування та росту відокремлених поверхневих структур на певному шарі багатошарової системи. При цьому така одношарова модель має задоволь-

няти такі критерії: 1) концентрація адсорбату на кожному наступному шарі має бути меншою за концентрацію адсорбату на попередньому шарі; 2) лінійний розмір структур має зменшуватися з ростом номера шару; 3) повинні бути враховані переходи адатомів між шарами. Для побудови такої моделі необхідним є встановлення певної функціональної залежності концентрації адсорбату на сусідніх  $(n + 1)$ -му та  $(n - 1)$ -му шарах від концентрації адсорбату на  $n$ -ому шарі.

Для побудови моделі еволюції концентрації адсорбату на будь-якому  $n$ -му шарі будемо розглядати концентрацію адсорбату як відношення площі, покритої адсорбатом на  $n$ -му шарі,  $S_n$  та площі підкладки  $S_0$ , тобто,  $x_n = S_n/S_0$ :  $S_0 \propto L_0^2$ , де  $L_0$  – лінійний розмір підкладки;  $S_n = \sum_i^M s_{ni} = \pi \sum_i^M r_{ni}^2$ , де  $s_{ni}$  – площа  $i$ -ї структури на  $n$ -му шарі; сума береться за всіма  $M$  структурам. Дотримуючись принципу мінімізації поверхневої енергії, припускаємо, що лінійний розмір кожної  $i$ -ої багатошарової структури зменшується з ростом кількості шарів  $n$  на ширину тераси  $d = \overline{\langle d_n^i \rangle}$ , усередненої за всіма  $M$  структурами та всіма  $N$  шарами (див. рис. 2.1). Формально об'єднання всіх  $M$  площ, укритих адсорбатом, на  $n$ -му шарі, в одну структуру з лінійним розміром  $r_n$ , дає  $S_n \propto r_n^2$ . У такому разі  $r_n$  зменшується з номером шару  $n$  на величину  $\Delta$ , яка представляє ширину тераси для побудованої багатошарової структури. З наївного розгляду випливає, що  $d < \Delta < L_0$  і  $\Delta = \Delta(d, L_0, N)$ . У найпростішому випадку ми можемо взяти  $r_n = r_1 - (n - 1)\Delta$  [214]. Цей вираз дає відношення між площею, покритою адсорбатом на будь-якому  $n$ -му шарі, та площею, зайнятою адсорбатом на першому шарі у вигляді  $S_n \propto S_1 [1 - (n - 1)\Delta/r_1]^2$ . Таким чином, для концентрації адсорбату на  $n$ -му шарі отримуємо вираз

$$x_n = \frac{S_1}{S_0} \left[ 1 - (n - 1) \frac{\Delta}{r_1} \right]^2. \quad (2.56)$$

Для концентрації адсорбату на сусідніх  $(n - 1)$ -му й  $(n + 1)$ -му шарах,

відповідно до наведених вище викладок, маємо:

$$\begin{aligned}
 x_{n\pm 1} &= \frac{S_1}{S_0} \left\{ \left[ 1 - (n-1) \frac{\Delta}{r_1} \right] \mp \left[ \frac{\Delta}{r_1} \right] \right\}^2 \\
 &= \underbrace{\frac{S_1}{S_0} \left[ 1 - (n-1) \frac{\Delta}{r_1} \right]^2}_{x_n} \\
 &\mp 2 \frac{\Delta}{r_1} \frac{S_1}{S_0} \underbrace{\left[ 1 - (n-1) \frac{\Delta}{r_1} \right]}_{\sqrt{x} \sqrt{S_0/S_1}} + \frac{S_1}{S_0} \left( \frac{\Delta}{r_1} \right)^2.
 \end{aligned} \tag{2.57}$$

Після простих алгебраїчних перетворень знаходимо [214]:

$$x_{n\pm 1} = (\sqrt{x_n} \mp \beta/2)^2, \tag{2.58}$$

де  $\beta = 2\Delta/L_0 < 1$ . З фізичної точки зору, значення ширин терас  $\Delta$  та  $d$  залежать від властивостей осаджуваного матеріалу, температури та умов осадження та можуть бути встановлені в рамках реального експерименту. При проведенні теоретичних розрахунків та числового моделювання у нашій моделі величини  $\Delta$  та  $d$  є параметрами моделі.

Таким чином, використовуючи рівняння (2.58), реакційна складова (2.21) для  $x = x_n$  набирає вигляду

$$f(x) = \alpha(1-x)\nu(x) - x\nu(x)e^{w(x)} + ug(x) + \frac{\beta^2 D_{\downarrow}}{2}, \tag{2.59}$$

де величина  $\nu(x)$  визначається рівнянням (2.19) з урахуванням (2.58) та уведено позначення  $w(x) = -2\epsilon x(\sqrt{x} + \beta/2)^2$ . Залежна від поля концентрації інтенсивність переходів адатомів між шарами  $g(x)$  має вигляд

$$g(x) = \beta [\sqrt{x}(1-2x) + \beta/4], \tag{2.60}$$

а величина  $u \equiv \omega_E/k_d^0$  задає силу анізотропії у вертикальних переходах адатомів між шарами, індукованих підведеним до підкладки електричним полем.

### 2.7.2. Часова залежність напруженості зовнішнього поля

Для опису еволюції зростаючої поверхні в більш реалістичних умовах необхідно враховувати стохастичну природу електричного поля. Це означає, що напруженість електричного поля  $|\mathbf{E}|$  може розглядатися як флуктуючий параметр моделі. Ураховуючи невеликі відхилення напруженості електричного поля від середнього значення  $|\mathbf{E}_0|$ , далі розкладемо реакційну складову  $f(u)$  рівняння (2.59) в околі  $u_0$ . У результаті отримуємо  $f = f(u_0) + (\partial f / \partial u)|_{u=u_0} \xi$ , де  $\xi$  представляється стохастичним полем,  $\xi = \xi(\mathbf{r}, t)$ , що у найпростішому випадку являє собою білий дельта-корельований гаусів шум з властивостями:  $\langle \xi(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$ ,  $\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\sigma^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$ , де  $\sigma^2$  — інтенсивність флуктуацій напруженості підведеного до підкладки зовнішнього електричного поля, пропорційна до середнього значення напруженості  $|\mathbf{E}_0|$ .

За такого підходу керуючий параметр  $u$  у рівнянні для реакційної складової  $f(x)$ , що задає силу анізотропії у переходах адамів між сусідніми шарами, може змінюватись з часом. Загалом такі зміни можуть бути викликані як флуктуаціями напруженості поля, так і періодичною зміною його напруженості. У загальному випадку можемо формально записати

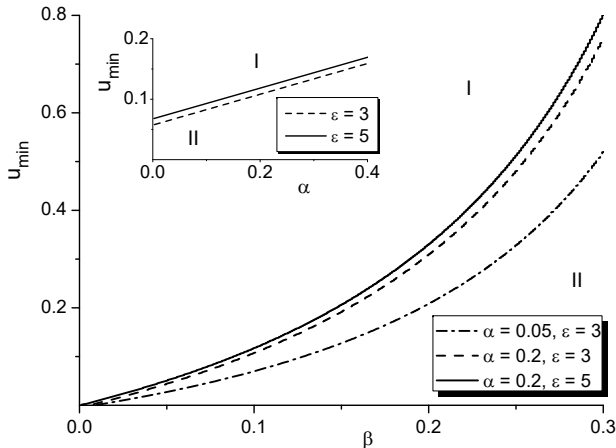
$$u = u_0 + A \sin(\omega t) + \xi(t), \quad (2.61)$$

де  $u_0 = \langle u \rangle$  визначає певне середнє значення;  $A$  та  $\omega$  задають амплітуду та частоту періодичних змін напруженості електричного поля відповідно. Таким чином, еволюція системи плазма-конденсат описується реакційно-дифузійним рівнянням (2.20), де реакційна складова з урахуванням (2.61) набуває вигляду

$$f_p(x) = f(x) + Ag(x) \sin(\omega t) + \sigma^2 g(x) \frac{dg}{dx} + g(x) \xi(t), \quad (2.62)$$

де  $f(x)$  визначається рівнянням (2.59). Дифузійна складова рівняння (2.20) з урахуванням (2.17) має вигляд

$$\mathcal{D}_p(x_n; \nabla) = \mathcal{D}(x_n; \nabla) - \frac{\Sigma}{2} \nabla \cdot \left( \nabla \frac{d\mathcal{D}}{dx} \right) + \nabla \sqrt{\mathcal{D}(x)} \tilde{\xi}(\mathbf{r}, t), \quad (2.63)$$



**Рисунок 2.2** — Залежності мінімального значення сили анізотропії  $u_{min}$  від ширини тераси багат шарових структур адсорбату  $\beta$ : область I визначає значення параметрів системи, коли концентрація адсорбату на рівні не перевищує значення  $x_{max}$ . На вставці наведено залежності  $u_{min}(\alpha)$  при  $\beta = 0.1$

де  $\mathcal{D}(x_n; \nabla)$  визначається рівнянням (2.22). Тут стохастичне джерело  $\xi$  є білим дельта-корельованим гаусовим шумом з нульовим середнім. При записі реакційної (2.62) та дифузійної (2.63) складових рівняння (2.20) використано числення Стратоновича [209].

### 2.7.3. Фізичні обмеження математичної моделі

Отримана модель еволюції концентрації адсорбату на проміжному шарі багат шарової системи має одне фізичне обмеження, пов'язане з граничним значенням концентрації адсорбату на попередньому  $(n - 1)$  шарі,  $x_{n-1} = 1$ , що відповідає підкладці. У такому разі граничне значення концентрації адсорбату на поточному (першому) шарі  $x_{max} = (1 - 1/2\beta)^2$  дозволяє визначити мінімальне значення сили анізотропії  $u$  або максимальне значення параметра  $\beta$  зі співвідношення  $f(x_{max}) = 0$ . На рис. 2.2 наведено залежності мінімального значення сили анізотропії  $u_{min}$  від параметра  $\beta$ . Тут залежність  $u_{min}(\beta)$  обмежує область I параметрів системи, коли концентрація

адсорбату на поточному шарі не перевищує значення  $x_{max}$ . З рис. 2.2 видно, що навіть нескінченно мале значення  $\beta$ , що визначає різницю в концентрації адсорбату на сусідніх шарах, вимагає ненульового значення сили анізотропії  $u_{min}$  для забезпечення виконання умови  $x_{n-1} \leq 1$ . При  $\beta \rightarrow 0$  концентрація адсорбату на будь-якому шарі залишається постійною, визначеною коефіцієнтом адсорбції  $\alpha$  та енергією взаємодії  $\varepsilon$ . У такому разі відсутність анізотропних переходів адатомів між сусідніми шарами приводить до пошарового росту товщини плівки. З рисунка 2.2 випливає, що збільшення коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  або енергії взаємодії  $\varepsilon$  приводить до зменшення області I, коли реалізується багат шаровий ріст. На вставці до рис. 2.2 наведено залежності  $u_{min}(\alpha)$  при фіксованому  $\beta = 0.1$ . Бачимо, що у випадку малого тиску ( $\alpha \rightarrow 0$ ) багат шарове зростання плівки з пірамідальними структурами можливе лише при ненульовій силі анізотропії  $u$  (перенесення адатомів між сусідніми шарами, спричинене електричним полем).



---

Розділ	3
--------	---

# МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДНИХ ДИНАМІЧНИХ СИСТЕМ

У цьому розділі здійснено короткий опис методів дослідження складних динамічних систем. Зокрема, приділено увагу аналізу однорідних систем з метою дослідження залежностей стаціонарних станів від керуючих параметрів системи та визначення їх стійкості. Також розглянуто метод дослідження стійкості однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень, який дозволяє встановити області значень керуючих параметрів системи, коли при просторово-часовій еволюції можливим є реалізація стаціонарних просторових структур. Окремо розглянуто основні аспекти числового моделювання просторово-часової еволюції складних систем, динаміка яких описується реакційно-дифузійними рівняннями.

### 3.1. Стаціонарні стани однорідної системи та їх стійкість

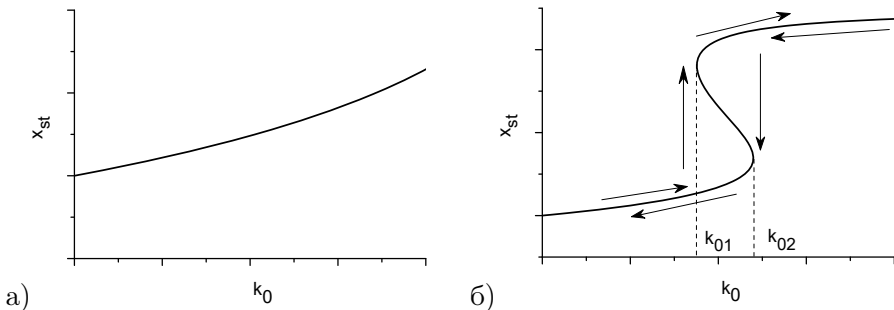
Однією із важливих властивостей відкритих однорідних динамічних систем є реалізація в них стаціонарних станів, на відміну від установалення термодинамічної рівноваги. У такому разі виникають питання щодо можливості існування однорідних стаціонарних станів та їх кількості; стійкості стаціонарних станів залежно від керуючих параметрів системи  $\{k_i\}$  та можливості переходів між такими станами. У цьому розділі розглянемо метод дослідження стійкості однорідних стаціонарних станів у моделях, що описуються одним диференціальним рівнянням.

Розглянемо найпростішу математичну модель, що описується одним диференціальним рівнянням першого порядку:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = f(x; \{k_i\}), \quad (3.1)$$

яке є аналогічним до рівняння (2.1), беручи  $\nabla x = 0$ . Відповідно до визначення стаціонарний стан реалізується за умови  $\partial x / \partial t = 0$ , що для рівняння (3.1) дає  $f(x; \{k_i\}) = 0$ . Розв'язок цього рівняння дає залежність стаціонарних станів  $x_{st}$  від параметрів системи  $\{k_i\}$ . Залежно від параметрів системи кількість стаціонарних станів може змінюватись. Типовим прикладом є переходи першого роду, наприклад газ-конденсат при конденсації чи осадженні. У такому разі, варіюючи один із параметрів системи, можна отримати один або декілька стаціонарних станів, як це наведено на рис. 3.1а та рис. 3.1б відповідно. Так, за певних умов, при зміні одного з керуючих параметрів системи реалізується один стаціонарний стан, залежний від цього параметра, як це показано на рис. 3.1а. За інших умов варіація того ж керуючого параметра приводить до реалізації декількох стаціонарних станів у певній області значень керуючого параметра, як це наведено на рис. 3.1б.

При цьому важливим є питання щодо стійкості як одного стаціонарного стану з рис. 3.1а, так і кожного стаціонарного стану з рис. 3.1б. Критерієм стійкості однорідного стаціонарного стану  $x_{st}$  за Ляпуновим є те, що будь-яке мале відхилення  $\delta x = x - x_{st}$  залишається малим упродовж еволюції системи. Записуючи рівняння



**Рисунок 3.1** — Типові залежності стаціонарних станів  $x_{st}$  від керуючого параметра  $k_0$ : а) реалізація одного стаціонарного стану; б) реалізація переходів першого роду при  $k_0 = k_{01}$  та  $k_0 = k_{02}$

(3.1) для відхилення  $\delta x \ll 1$ , розкладаючи функцію  $f(x)$  в точці  $x_{st}$  у ряд Тейлора за  $\delta x$  та враховуючи  $f(x_{st}) = 0$ ,  $(\delta x)^n = 0$  при  $n > 1$ , отримуємо рівняння еволюції відхилення  $\delta x$  у вигляді

$$\frac{d\delta x}{dt} = \lambda \delta x, \quad \lambda \equiv \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_{st}}. \quad (3.2)$$

Рівняння (3.2) допускає розв'язок у вигляді

$$\delta x(t) = C \exp(\lambda t), \quad C = \text{const}. \quad (3.3)$$

Таким чином, у випадку, коли  $\lambda < 0$ , у границі  $t \rightarrow \infty$  маємо  $\delta x \rightarrow 0$ , тобто початкове мале відхилення  $\delta x$  з часом експоненційно зменшується, а отже, стаціонарний стан  $x_{st}$  є стійким. Навпаки, якщо  $\lambda > 0$ , то у границі  $t \rightarrow \infty$  маємо  $\delta x \rightarrow \infty$  і відповідний стаціонарний стан є нестійким. Варто відзначити, що рівняння (3.1) може бути записане з використанням ефективного потенціалу  $V(x)$  у вигляді

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{dV}{dx}, \quad V(x) = -\int f(x; \{k_0\}) dx. \quad (3.4)$$

Тоді стійкі стаціонарні стани відповідають мінімумам ефективного потенціалу  $V(x)$ , тоді як нестійкі стани відповідають максимумам потенціалу. Таким чином, за наявності декількох стаціонарних станів стійкі та нестійкі стани мають чергуватися.

Так, для ситуації, наведеної на рис. 3.1б нижній та верхній стани є стійкими. У такому разі збільшення значення керуючого параметра при  $k_0 < k_{01}$  приводить до монотонного збільшення стаціонарного значення  $x_{st}$ ; при  $k_0 = k_{01}$  стаціонарне значення стрибком набуває підвищеного значення та продовжує монотонно збільшуватися з ростом керуючого параметра. Зменшення значення керуючого параметра приводить до зменшення стаціонарного значення стрибком при  $k_0 = k_{02}$ . На рис. 3.1б відповідні переходи показано стрілками. Отже, при  $k_0 \in (k_{01}, k_{02})$  система є бістабільною, а точки  $k_{01}$  та  $k_{02}$  називаються точками переходів першого роду.

### 3.2. Умови реалізації стійких просторових структур

Просторово-розподілені складні реакційно-дифузійні системи типу (2.20) за певних умов, що визначаються значеннями керуючих параметрів  $\{k_i\}$  як розв'язки допускають реалізацію просторових структур. Типовим прикладом є формування відокремлених структур адсорбату на підкладці або реалізація відокремлених отворів в матриці адсорбату при осадженні та конденсації. Для встановлення умов, коли такі розв'язки будуть стійкими упродовж еволюції системи, використовують лінійний аналіз стаціонарних однорідних станів  $x_{st}$ , визначених з умови  $f(x; \{k_i\}) = 0$ , на стійкість до неоднорідних збурень. У рамках цього методу мале відхилення  $\delta x = x - x_{st}$  від стаціонарного значення  $x_{st}$  поля  $x(\mathbf{r}, t)$  подається у вигляді  $\delta x \propto \exp(ikr + \lambda(k)t)$ , де  $k \in [0, 2\pi]$  – хвильове число, а  $\lambda(k)$  – показник стійкості. Тоді похідна за часом  $\partial_t \delta x(\mathbf{r}, t) = \lambda(k) \delta x$ , тоді як просторова похідна  $\nabla \delta x(\mathbf{r}, t) \equiv \partial_r \delta x(\mathbf{r}, t) = ik \delta x$ . Розкладаючи реакційну складову  $f(x)$  у точці  $x_{st}$  у ряд Тейлора та підставляючи отримані похідні у рівняння (2.20), отримуємо рівняння на еволюцію відхилення  $\delta x$  в такому вигляді:

$$\lambda(k) \delta x = \lambda(0) \delta x + \mathcal{D}(x_{st}; ik) \delta x, \quad (3.5)$$

де  $\lambda(0) = d_x f(x)|_{x=x_{st}}$  визначає стійкість стаціонарного однорідного стану до однорідних збурень. Використовуючи умови  $f(x_{st}) = 0$  та

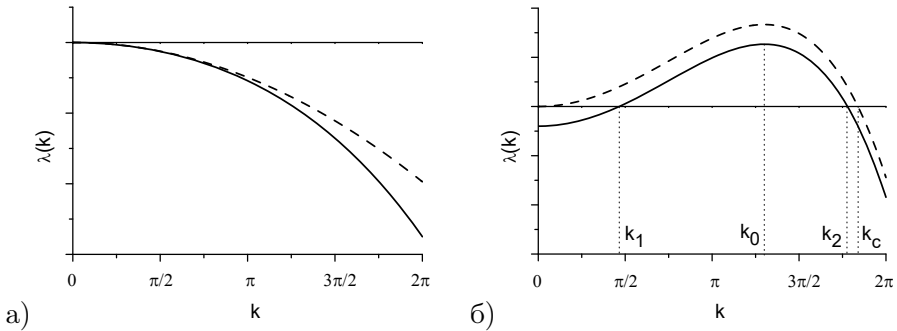
$\delta x \neq 0$ , отримуємо рівняння на показник стійкості  $\lambda(k)$  у вигляді

$$\lambda(k) = \lambda(0) + \mathcal{D}(x_{st}; ik). \quad (3.6)$$

Для систем зі збереженою динамікою (чисто дифузійних систем) з  $f(x) = 0$  маємо  $\lambda(0) = 0$ ; тоді як для реакційно-дифузійних рівнянь стійкий однорідний стаціонарний стан характеризується умовою  $\lambda(0) < 0$ , як це було показано у попередньому розділі. Стійкість системи визначається умовою  $\lambda(2\pi) < 0$ . Таким чином, відповідно до стандартної теорії маємо, що у випадку  $\lambda(k) < 0$  при  $k \in [0, 2\pi]$  всі неоднорідні збурення однорідного стану з часом експоненційно затухають і поле  $x(\mathbf{r})$  стане однорідним упродовж еволюції системи (2.20). Типовим прикладом є рівняння теплопровідності (2.30), для якого показник стійкості задається виразом  $\lambda(k) = -D_{\leftrightarrow} k^2$  з  $D_{\leftrightarrow} > 0$  та  $\lambda(k) < 0$  при  $\forall k > 0$ . Типову залежність показника стійкості  $\lambda(k)$  для рівняння теплопровідності наведено на рис. 3.2а штриховою кривою. Для реакційно-дифузійної моделі (2.20) з дифузійною складовою (2.22) рівняння на показник стійкості  $\lambda(k)$  є більш складним та набуває вигляду:

$$\lambda(k) = \lambda(0) - (1 - 2\varepsilon\gamma(x_{st}))k^2 - 2\varepsilon\gamma(x_{st})\rho_0^2 k^4. \quad (3.7)$$

З аналізу рівняння (3.7) випливає, що складова з  $k^4$  стабілізує систему, оскільки  $\gamma(x_{st}) > 0$ , тоді як коефіцієнт при  $k^2$  може змінювати знак залежно від керуючих параметрів системи. Так, для систем зі збереженою динамікою, коли  $\lambda(0) = 0$ , можливими є два випадки. Перший випадок характеризується  $\lambda(k) < 0$  при  $\forall k > 0$  і, як і у випадку рівняння теплопровідності, просторові збурення згасають з часом, приводячи до гомогенізації поля  $x(\mathbf{r})$ . Залежність показника стійкості  $\lambda(k)$  для такої системи наведено на рис.3.2а суцільною кривою. Другий випадок характеризується значеннями  $\lambda(k) > 0$  при  $k \in (0, k_c)$  та  $\lambda(k) < 0$  при  $k \in (k_c, 2\pi)$  (див. штрихову криву на рис.3.2б). Така ситуація характерна для процесу фазового розширення. Для реакційно-дифузійної системи з  $\lambda(0) < 0$  за певних значень параметрів системи реалізується ситуація, коли  $\lambda(k) > 0$  при  $k \in (k_1, k_2)$ , як показано суцільною кривою на рис.3.2б. У такому разі у стаціонарному режимі в системі будуть існувати стійкі



**Рисунок 3.2** — Типові залежності показника стійкості  $\lambda(k)$ : а) згасання просторових збурень з часом для рівняння теплопровідності (штрихова крива) та залежність (3.7) (суцільна крива) при  $\lambda(0) = 0$  та  $2\varepsilon\gamma(x_{st}) < 1$ ; б) реалізація процесів фазового розшарування (штрихова крива) та формування просторових структур (суцільна крива)

просторові структури, які характеризуються періодом  $k_0$ , що визначає середню відстань між структурами  $r \propto k_0^{-1}$  у декартовому просторі та задовольняє умові  $k_1 < k_0 < k_2$ .

Таким чином, необхідними та достатніми умовами для формування відокремлених просторових структур (відокремлених островів адсорбату на підкладці, або відокремлених отворів в матриці адсорбату) у моделі конденсації (2.20) є:

- 1) стійкість однорідного стаціонарного стану  $x_{st}$ , що досягається умовою  $\lambda(0) < 0$ ;
- 2) існування просторової нестійкості  $\lambda(k) > 0$  в певному обмеженому інтервалі хвильових чисел  $k > 0$ .

Аналіз залежностей  $\lambda(k)$  при різних значеннях керуючих параметрів системи дозволяє встановити вигляд діаграми стійкості, з реалізацією області, коли  $\lambda(k) > 0$  у певному інтервалі хвильових чисел.

Слід підкреслити, що аналіз стійкості однорідного стаціонарного стану до неоднорідних збурень дозволяє визначити умови (значення керуючих параметрів), коли просторова нестійкість приведе

до утворення стаціонарних просторових структур у досліджуваній системі. Водночас цей аналіз не дає жодної інформації про морфологію поверхні та тип поверхневих структур. Він дозволяє прогнозувати можливість формування просторових структур у стаціонарному режимі. Для проведення детального аналізу можливості контролювання морфологією поверхні, типом та розміром поверхневих структур у просторово-розподілених системах необхідним є проведення числових симуляцій.

### 3.3. Методи числового моделювання просторово-розподілених систем

У цьому розділі розглянуто основні аспекти числового моделювання просторово-часової еволюції поля  $x(\mathbf{r}, t)$  у декартовому двовимірному просторі. Для цього необхідно провести дискретизацію простору, розглядаючи реакційно-дифузійну модель (2.20) на квадратній двовимірній ґратці розміром  $L \times L$ , де лінійний розмір  $L = \ell N$  визначається кількістю комірок у кожному з напрямків  $N$  та лінійним розміром комірки  $\ell$ . У такому разі в кожній комірці  $(i, j)$  ґратки значення поля  $x(\mathbf{r}, t)$  у момент часу  $t' = t + \Delta t$ , де  $\Delta t$  – крок інтегрування за часом, визначається з рівняння:

$$x_{i,j}^{t'} = x_{i,j}^t + \Delta t (f(x_{i,j}^t) + \mathcal{D}(x_{i,j}^t; \nabla_{i,j})) + \sqrt{\sigma_0^2 \Delta t} \xi_0. \quad (3.8)$$

Розглянемо детально дифузійну складову  $\mathcal{D}$ , що визначається просторовими похідними. У найпростішому випадку рівняння теплопровідності (2.30) просторовий оператор  $\nabla_{i,j}^2 x_{i,j}$  на квадратній ґратці визначається за допомогою кінцево-різницевої схеми стандартним чином:

$$\nabla_{i,j}^2 x_{i,j} = \frac{x_{i+1,j} + x_{i-1,j} + x_{i,j+1} + x_{i,j-1} - 4x_{i,j}}{(\Delta x)^2}. \quad (3.9)$$

Для більш складних систем із дифузійною складовою виду (2.22) процедура взяття просторової похідної дещо ускладнюється за рахунок наявності складових  $\nabla_{i,j} \gamma(x_{i,j}) \nabla_{i,j} x_{i,j}$  та  $\nabla_{i,j} \gamma(x_{i,j}) \nabla_{i,j}^3 x_{i,j}$ . Оскільки  $\gamma$  залежить від польової змінної  $x_{i,j}$ , то математичну конструкцію  $\nabla_{i,j} \gamma(x_{i,j}) \nabla_{i,j} x_{i,j}$  не можна замінити на вираз  $\gamma(x_{i,j}) \nabla_{i,j}^2 x_{i,j}$ .

У такому разі просторова похідна вигляду  $\nabla_{i,j}\phi_{i,j}\nabla_{i,j}\psi_{i,j}$ , де  $\phi_{i,j} \equiv \phi(x_{i,j})$  та  $\psi_{i,j} \equiv \psi(x_{i,j})$  – деякі функції від польової змінної  $x_{i,j}$ , розраховується так:

$$\begin{aligned} \nabla_{i,j}\phi_{i,j}\nabla_{i,j}\psi_{i,j} &= \frac{\phi_{i+1,j} + \phi_{i,j}}{2} \frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i,j}}{(\Delta x)^2} \\ &\quad - \frac{\phi_{i,j} + \phi_{i-1,j}}{2} \frac{\psi_{i,j} - \psi_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} \\ &\quad + \frac{\phi_{i,j+1} + \phi_{i,j}}{2} \frac{\psi_{i,j+1} - \psi_{i,j}}{(\Delta x)^2} \\ &\quad - \frac{\phi_{i,j} + \phi_{i,j-1}}{2} \frac{\psi_{i,j} - \psi_{i,j-1}}{(\Delta x)^2}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

За такого підходу для складової  $\nabla_{i,j}\gamma(x_{i,j})\nabla_{i,j}x_{i,j}$  у рівнянні (3.10) маємо:  $\phi_{i,j} = \gamma(x_{i,j})$  та  $\psi_{i,j} = x_{i,j}$ ; для складової  $\nabla_{i,j}\gamma(x_{i,j})\nabla_{i,j}^3x_{i,j}$  отримуємо:  $\phi_{i,j} = \gamma(x_{i,j})$  та  $\psi_{i,j} = \nabla_{i,j}^2x_{i,j}$ . Оскільки система є скінченною, то при проведенні процедури числового моделювання доцільно використовувати періодичні граничні умови, замикаючи квадратну ґратку в тор.

При моделюванні двовимірних систем у декартовому просторі організація просторових структур буде періодичною, а самі структури матимуть вигляд окремих острівців або формуватимуть лабіринтову структуру. Так, у випадку малих значень енергії взаємодії частинок (адатомів) на ранніх стадіях будуть формуватися відокремлені острівки фази із високою щільністю (щільна фаза). З плином часу моделювання їх кількість буде збільшуватися, що приводитиме до взаємодії між ними. У рамках такого процесу острівки орієнтуються у такий спосіб, аби запобігти утворенню нових острівців в околі кожного існуючого. У роботі [215] було показано, що два острівці можуть взаємодіяти у випадку коли відстань між ними буде меншою за певну характеристичну довжину.

При моделюванні процесів структуроутворення на квадратній ґратці існує два хвильових вектори  $\mathbf{k}_1 = k\mathbf{e}_x$  та  $\mathbf{k}_2 = k\mathbf{e}_y$ ). Отже, орієнтація острівців адсорбату буде визначатися напрямками, пов'язаними із положеннями найближчих сусідів на ґратці, а саме  $x$  та  $y$ . Це означає, що при симуляціях на квадратній ґратці всі острівці намагатимуться бути розподілені у такий спосіб, аби забезпечити



еквівалентну відстань між ними в усіх можливих напрямках. Таким чином, форма острівців матиме відхилення від сферичної, що передбачається симетрією просторових операторів унаслідок їх представлення на квадратній двовимірній ґратці. Аналогічні результати були отримані та обговорені у роботах [182, 183, 215]. Збільшення впливу нелінійних ефектів буде приводити до сильної взаємодії між острівцями, та, як результат, до зміни форми острівців на квадратній ґратці для забезпечення однакової взаємодії (разом із еквівалентної відстанню) між острівцями в усіх можливих напрямках. Таким чином, найбільш сильна взаємодія між острівцями буде спостерігатися поблизу їх границь з максимальної кривизною. На пізніх стадіях така взаємодія буде приводити до формування лабіринтової структури із орієнтацією у напрямках діагоналей квадратної ґратки. Процедура представлення просторових операторів на квадратній двовимірній ґратці може бути використана для моделювання процесів формування поверхневих структур у процесах вирощування метала на металі для кристалічних систем із кубічною симетрією, наприклад  $Ag$  на  $Cu(110)$  (див. [37, 84, 187]).

Для моделювання процесів формування структур у системах, що мають гексагональну симетрію, необхідно використовувати відповідне представлення просторових операторів на трикутній ґратці. Це приведе до формування острівців з більш симетричною формою. У випадку трикутної/гексагональної симетрії маємо три хвильових вектори, розділені кутом  $2\pi/3$ . Таким чином, взаємодія острівців буде спостерігатися у напрямках цих хвильових векторів згідно із положеннями найближчих сусідів на трикутній ґратці і орієнтація структур буде слідувати гексагональній симетрії. Дискретне представлення просторових операторів на трикутній ґратці може бути застосовано для моделювання процесів формування структур у системах із гексагональною симетрією, наприклад,  $Zr$ ,  $Zn$ ,  $Ru$  у площині (0001) [169, 188, 190].

Розділ	<b>4</b>
--------	----------

# САМООРГАНІЗАЦІЯ АДСОРБАТУ НА ПЕРШОМУ ШАРІ СИСТЕМИ ГАЗ-КОНДЕНСАТ

У цьому розділі проведене теоретичне дослідження процесів формування структур адсорбату на поверхнях тонких плівок при конденсації з газової фази. Ми встановимо умови реалізації стійких просторових структур, умови реалізації процесів відбору структур, дослідимо вплив внутрішніх флуктуацій на динаміку структуроутворення та морфологію структур адсорбату, вивчимо вплив локальних змін температури поверхні при проходженні процесів адсорбції/десорбції, визначимо вплив основних керуючих параметрів системи на морфологію зростаючого шару та статистичні характеристики поверхневих структур.

Спочатку ми дослідимо детерміністичну систему, де покажемо, що врахування скінченності розповсюдження збурень приводить до реалізації процесів відбору структур. Далі розглянемо випадок сто-

частичної системи з внутрішніми флуктуаціями, де детально буде вивчено вплив шуму на динаміку структуроутворення. Ми покажемо, що збільшення інтенсивності шуму приводить до переходу між впорядкованими щільною та розрідженою фазами та з'ясуємо вплив шуму на тип та лінійний розмір структур. Детально досліджено статистичні властивості структур адсорбату та проаналізовано вплив основних параметрів системи на лінійний розмір структур адсорбату, розподіли структур за розмірами. Окремо досліджено модель одношарової конденсації з урахуванням локальних змін температури поверхні при проходженні процесів адсорбції та десорбції, де буде вивчено вплив варіацій температури на перехідний режим у процесі структуривання поверхні.

## 4.1. Процеси відбору структур у моделі одно-шарової конденсації

У цьому розділі дослідимо поведінку системи, динаміка якої задається рівнянням (2.32), взявши  $x \equiv x_n$ . Застосовуючи формалізм, запропонований у роботах [178, 179, 183], буде досліджено процеси відбору структур у реакційних системах Каттанео.

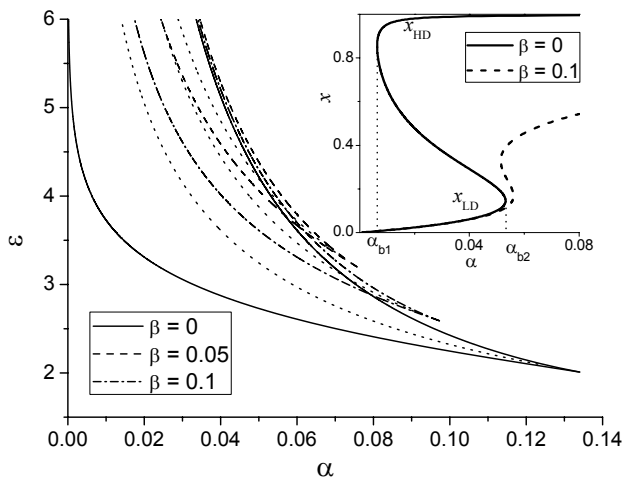
### 4.1.1. Реалізація просторових нестійкостей у системі газ-конденсат

Розглянемо однорідні стаціонарні стани детерміністичної системи (2.32) з реакційною складовою у вигляді (2.55), взявши  $\nu_0 = 0$ . Відомо, що за відсутності внеску нерівноважних реакцій, а саме при  $\beta = 0$ , система зазнає фазового переходу першого роду [182, 183]. При цьому її стаціонарні однорідні стани визначаються з алгебраїчного рівняння

$$\alpha(1 - x_{st}) = x_{st} \exp(-2\varepsilon x_{st}).$$

Критичні точки рівноважного фазового переходу для значення  $x_c = 1/2$  знаходяться при  $\varepsilon_c = 2$  та  $\alpha_c = \exp(-2)$ . Лінія співіснування розбавленої ( $x < 1/2$ ) та щільної ( $x > 1/2$ ) фаз визначається виразом  $\alpha = \exp(-\varepsilon)$ . Фазова діаграма однорідної системи при  $\beta = 0$

у площині параметрів  $(\alpha, \varepsilon)$  зображена на рис. 4.1 суцільними кривими. В середині клину система є бістабільною; за його межами — моностабільною. Залежність стаціонарного значення концентрації адсорбату  $x_{st}$  від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  при фіксованому значенні енергії взаємодії  $\varepsilon$  та  $\beta = 0$  подано на вставці до рис. 4.1 суцільною кривою. Так, при  $\alpha < \alpha_{b1}$  реалізується розбавлена фаза з  $x_{LD} < x_c$ , у той час як при  $\alpha > \alpha_{b2}$  система знаходиться в щільній фазі з  $x_{HD} > x_c$ . Урахування нерівноважних хімічних реакцій ( $\beta \neq 0$ ) зміщує всю фазову діаграму в бік підвищених значень  $\varepsilon$  та  $\alpha$  та зменшує область бістабільності системи (пор. криві при різних значеннях інтенсивності нерівноважних реакцій  $\beta$ ). Крім того, за умов наявності нерівноважних реакцій концентрація адсорбату  $x_{st}$  набуває менших стаціонарних значень (див. штрихову криву на вставці на рис. 4.1 при  $\beta = 0.1$ ). В узагальненій моделі з нерів-



**Рисунок 4.1** — Фазова діаграма однорідної системи у площині параметрів  $(\alpha, \varepsilon)$ . Залежності  $x_{st}(\alpha)$  на вставці отримані при  $\varepsilon = 4$

новажними реакціями аналітичні співвідношення між відповідними критичними значеннями величин  $\alpha_c$ ,  $\varepsilon_c$ ,  $x_c$  та  $\beta_c$  мають такий вигляд:  $\alpha_c = 2\varepsilon_c^2 x_c^3 \exp(-2\varepsilon_c x_c)$ ,  $\varepsilon_c = (1 + \sqrt{5 - 2x_c}) / (2x_c(2 - x_c))$ ,  $\beta_c = 2\varepsilon_c(1 - \varepsilon_c x_c) \exp(-2\varepsilon_c x_c)$ .

Відомо, що у системі з ефектами пам'яті при фіксованому наборі параметрів системи реалізуються процеси відбору структур [205–207], коли під час еволюції система обирає один тип структур серед усіх можливих. Ці процеси можуть спостерігатися на ранніх стадіях еволюції системи, де суттєвими є лінійні ефекти. Відбір структур можна вивчати, досліджуючи стійкість основних статистичних моментів, що зводяться до середнього та структурного фактора, який є Фур'є-перетворенням двочислової кореляційної функції. Усреднюючи рівняння (2.32) за початковими умовами та використовуючи метод аналізу однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень, описаний у розділі 3.2., отримуємо рівняння на показник стійкості  $\lambda(k)$  у вигляді

$$\lambda(k)_{\mp} = -\frac{i\gamma(x_{st})}{2\tau} \mp \left[ \frac{\Upsilon}{\tau} - \frac{\gamma^2(x_{st})}{4\tau^2} \right]^{1/2}, \quad (4.1)$$

де уведено позначення  $\Upsilon \equiv L_D^2 k^2 (1 - 2\varepsilon M(x_{st})(1 - r_0^2 k^2)) - f'(x_{st})$ . Бачимо, що  $\lambda(k)$  може мати дійсні та уявні частини:  $\lambda(k) = \Re\lambda(k) \pm i\Im\lambda(k)$ . Компонента  $\Im\lambda(k)$  відповідає за осциляторні розв'язки, тоді як  $\Re\lambda(k)$  описує стійкість розв'язку  $\langle \delta x_{\mathbf{k}} \rangle$ . Аналіз значень  $\Re\omega(k)$  та  $\Im\omega(k)$  дозволяє встановити умови, коли можливі стійкі осциляторні розв'язки. З отриманих дисперсійних співвідношень випливає, що за умови виконання рівності

$$k_0^2 (1 - 2\varepsilon M(x_{st})(1 - r_0^2 k_0^2)) = \frac{1}{L_D^2} \left[ f'(x_{st}) + \frac{\gamma^2(x_{st})}{4\tau} \right] \quad (4.2)$$

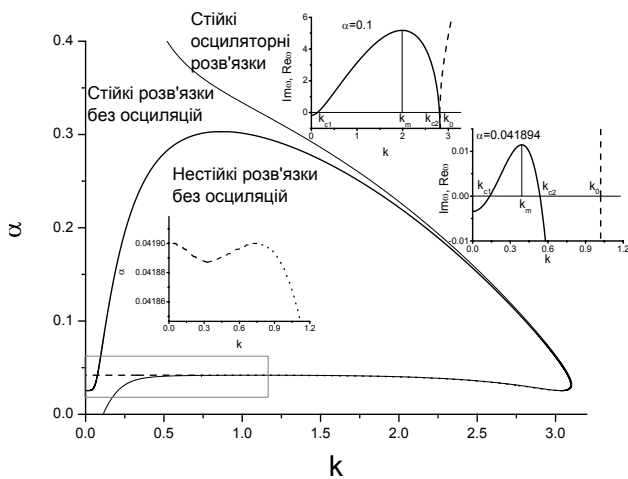
при  $k = k_0$  дві гілки дисперсійного співвідношення є виродженими. Нестійкі моди виникають при  $k = k_c$ , яке дається з розв'язку рівняння

$$L_D^2 k_c^2 (1 - 2\varepsilon M(x_{st})(1 - r_0^2 k_c^2)) = f'(x_{st}). \quad (4.3)$$

Із цього дисперсійного співвідношення можна знайти найбільш нестійку моду  $k_m$  як розв'язок рівняння  $d\Re\lambda/dk = 0$ .

Використовуючи отримані співвідношення, можна розрахувати діаграму, яка визначає просторову стійкість однорідних станів до неоднорідних збурень. Відповідні залежності наведено на рис. 4.2. Тут область нестійких мод по відношенню до неоднорідних збурень

обмежена суцільними та товстими штриховими лініями. Суцільною лінією позначено фазу з високою щільністю, тоді як штрихова лінія відповідає фазі з низькою щільністю; пунктирна лінія відповідає нестійким однорідним стаціонарним станам. При збільшенні



**Рисунок 4.2** — Діаграма стійкості при  $\varepsilon = 5$ ,  $\tau = 0.5$  та  $\beta = 0.1$ . Залежності  $\Re\lambda(k)$  та  $\Im\lambda(k)$  показані суцільною та штриховою лініями на вставці при  $\alpha = 0.1$  та  $\alpha = 0.041894$ , що відповідає щільній та розбавленій фазам

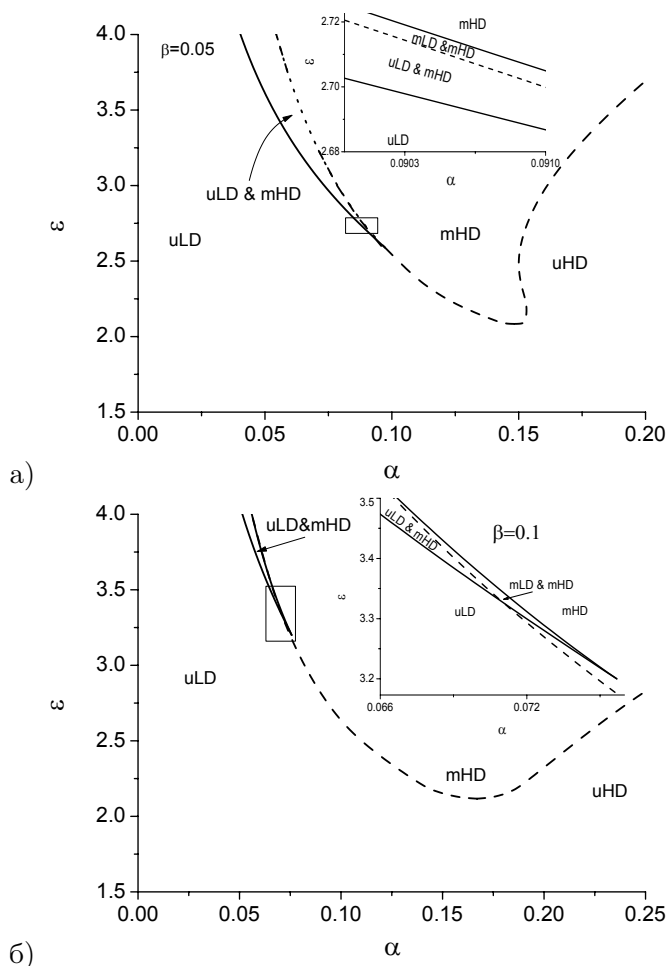
швидкості адсорбції  $\alpha$  від нуля перша нестійка мода виникає при великих  $k$  та реалізується лише для щільної фази. При цьому просторова нестійкість розбавленої фази можлива лише для вузького інтервалу значень коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  (див. збільшену частину вставки на рис. 4.2 для  $\alpha(k)$  при малих значеннях  $\alpha$  та  $k$ ). Слід зазначити, що як для щільної, так і для розбавленої фази, хвильові числа, пов'язані з цими нестійкими модами, реалізуються в інтервалі  $k \in [k_{c1}, k_{c2}]$ . Тонка суцільна лінія на рис. 4.2 відповідає критичним значенням  $k_o$ , за яких можливі осциляційні розв'язки  $\langle x(k, t) \rangle$ . Область нестійких мод по відношенню до неоднорідних збурень обмежується великими значеннями  $\alpha$ , що означає можливість реалізації нестійкості у щільній фазі лише при фіксованих значеннях швидкості адсорбції  $\alpha$ .

Відповідно до отриманих залежностей  $\alpha(k)$  на рис. 4.3 штри-

ховими кривими зображені критичні значення  $\alpha$  та  $\varepsilon$ , що визначають область реалізації просторово-модульованих фаз за різних значень інтенсивності нерівноважних реакцій  $\beta$ . Тут суцільними лініями позначено бінодалі для однорідної системи. У випадку рівноважної системи ( $\beta = 0$ ) всі просторові збурення будуть згасати з часом, а отже, існування стаціонарних просторово модульованих фаз є неможливим. Фазова діаграма буде містити лише бінодалі, які обмежують області однієї однорідної фази та область існування двох однорідних фаз. За умови врахування нерівноважних реакцій ( $\beta \neq 0$ ) та підвищених значень енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  маємо такі фази (див. рис. 4.3а). При малих значеннях  $\alpha$  реалізується лише однорідний стан з низькою щільністю адсорбату ( $uLD$ ); при великих значеннях  $\alpha$  отримуємо лише однорідний стан з високою щільністю адсорбату ( $uHD$ ). Всередині області, обмеженої штриховою кривою, залежно від значень  $\alpha$  маємо: при малих значеннях  $\alpha$  реалізується однорідний стан з низькою щільністю та модульована фаза з високою щільністю адсорбату ( $uLD&mHD$ ); при помірних значеннях  $\alpha$  отримуємо модульовану фазу з низькою щільністю та однорідну фазу з високою щільністю адсорбату ( $mLD&uHD$ ); при підвищених значеннях швидкості адсорбції можливе існування лише модульованих фаз з високою щільністю адсорбату ( $mHD$ ). Контролюючи швидкість  $\beta$ , можна впливати на розмір областей (доменів), в яких виникають модульовані фази як з низькою, так і з високою щільністю; при збільшенні  $\beta$  область реалізації модульованої фази з високою щільністю збільшується та може виникати навіть раніше першої бінодалі  $\alpha = \alpha_{b1}$  (див. рис. 4.3а).

#### 4.1.2. Моделювання росту поверхневих структур

У цьому підрозділі будемо досліджувати зміну морфології поверхні та динаміку утворення поверхневих структур шляхом числових симуляцій. Для цього будемо чисельно розв'язувати рівняння (2.32) на двовимірній квадратній ґратниці розміром  $L \times L$  з  $L = 256$  вузлами та періодичними граничними умовами за допомогою методу Верле з подвійною точністю. Для розрахунку просторових операторів будемо використовувати схему для квадратної ґратниці, описану в розділі 3.3. з кроком інтегрування за часом  $\Delta t = 2.5 \times 10^{-4}$ ,



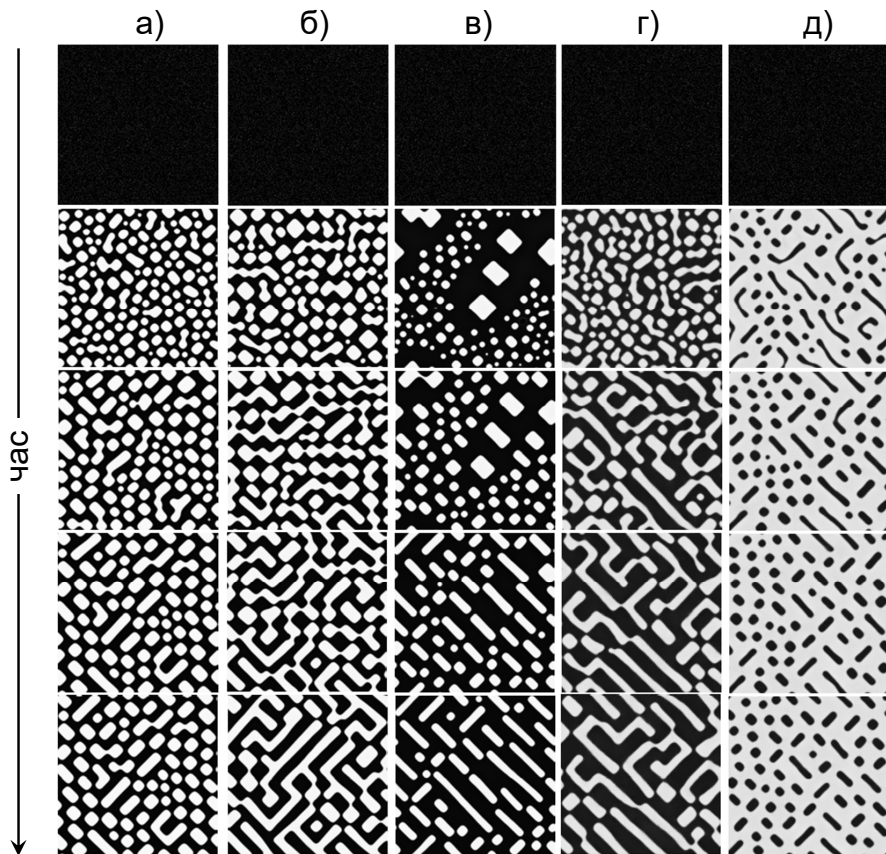
**Рисунок 4.3** — Критичні значення для  $\varepsilon$  та  $\alpha$ , що визначають область, коли можливе структуроутворення: а)  $\beta = 0.05$ ; б)  $\beta = 0.1$

та за простором  $\Delta x = 0.5$  при  $L_D = 40r_0$ . У такому разі повний розмір системи  $L = 12.8L_D$ . Як початкові умови для поля концентрації адатомів  $x(\mathbf{r}, t) \in [0, 1]$  було обрано  $\langle x(\mathbf{r}, 0) \rangle = 0$ ,  $\langle (\delta x(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0.1$ , що відповідає поверхні з малою шорсткістю.

Типову еволюцію системи при різних значеннях  $\tau$ ,  $\varepsilon$  та  $\alpha$  при



$\beta = 0.1$  показано на рис. 4.4. Тут значення концентрації адатомів подано у відтінках сірого кольору: білі області відповідають наявності адатомів, темні області — без адатомів. У випадку чи-

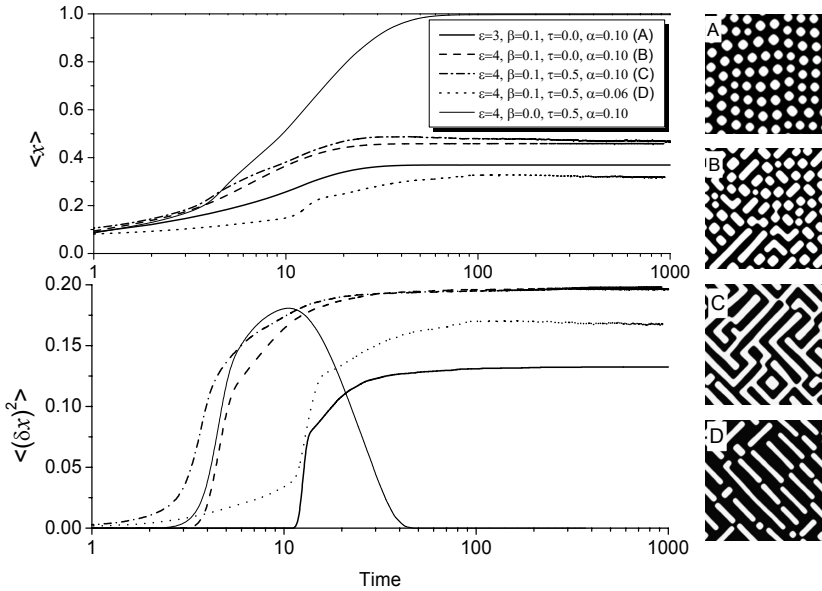


**Рисунок 4.4** — Типові структури при  $\beta = 0.1$  та: а)  $\tau = 0.0$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\alpha = 0.1$ ; б)  $\tau = 0.5$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\alpha = 0.1$ ; в)  $\tau = 0.5$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\alpha = 0.06$ ; г)  $\tau = 0.5$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\alpha = 0.1$ ; д)  $\tau = 0.5$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\alpha = 0.25$

сто дисипативної системи ( $\tau = 0$ ) при  $\alpha = 0.1$  адсорбат організується у відокремлені острівці, з майже однаковими розмірами (перша колонка). При  $\tau = 0.5$  (див. другу колонку) та тих самих інших параметрах системи отримуємо структуру, в якій всі острів-

ці на великому часовому інтервалі об'єднуються в один перколяційний кластер. Фіксуючи  $\tau = 0.5$  та вибираючи менші значення  $\alpha$ , отримуємо структуру з відокремленими острівцями адсорбату, які сильно відрізняються своїми лінійними розмірами (див. третю колонку). Зменшення енергії взаємодії адсорбату  $\epsilon$  приводить до зменшення кількості острівців адсорбату (пор. другу і четверту колонки). При підвищених значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  формуються відокремлені отвори в матриці адсорбату (острівці вакансій), що показано у п'ятій колонці. Ці острівці мають таку ж структуру, що й острівці адсорбату при невеликій швидкості адсорбції.

На рис. 4.5 зображено динаміку середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та дисперсії  $\langle (\delta x)^2 \rangle$ . Відомо, що при дослідженні процесів структуроутворення величина  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  відіграє роль параметра порядку: коли  $\langle (\delta x)^2 \rangle = 0$ , то величина  $x(\mathbf{r})$  рівномірно розподілена по системі, а отже, структуроутворення є неможливим; зростання величини  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  з часом (зростання флуктуацій поля  $x(\mathbf{r})$ ) є індикатором проходження процесів формування відокремлених структур; якщо  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  набуває стаціонарного ненульового значення, то процеси впорядкування є завершеними і у системі реалізуються стійкі просторові структури. З рис. 4.5 бачимо, що за відсутності нерівноважних реакцій ( $\beta = 0$ ) середнє прямує до свого однорідного стаціонарного значення  $x = x_{HD}$ , тоді як дисперсія зростає на ранніх стадіях (формування перехідних структур) та після досягнення максимального значення зменшується до нуля (відсутність дисперсії у полі концентрації адатомів). Отже, всі структури, які виникають на ранніх стадіях еволюції системи, є перехідними та на пізніх стадіях (у стаціонарному режимі) система переходить до рівноважного термодинамічного стану, в якому не можуть бути реалізовані стаціонарні структури і просторовий розподіл адсорбату стає повністю однорідним. Ситуація критичним чином змінюється при врахуванні нерівноважних хімічних реакцій. У цьому разі такі реакції заморожують структури, сформовані на ранніх стадіях, та далі структури розвиваються дуже повільно. У результаті конкуренції хімічних реакцій та процесів взаємодій між атомами такі структури є стійкими у часі та можуть вважатися стаціонарними (див. рис. 4.4). За наявності нерівноважних реакцій в системі середнє значення  $\langle x \rangle$  набуває

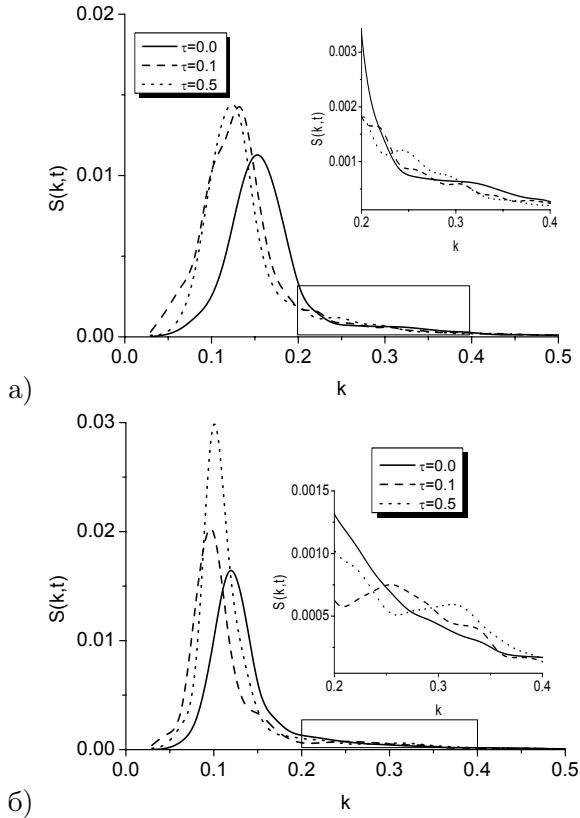


**Рисунок 4.5** — Еволюція  $\langle x \rangle$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  при різних значеннях параметрів системи

менших значень ніж у випадку  $\beta = 0$ , а дисперсія не зменшується у часі на пізніх стадіях та набуває стаціонарного ненульового значення. На рис. 4.5 видно, що при  $\beta \neq 0$  та високій швидкості адсорбції  $\alpha$  система перебуває у стані з високою щільністю, тоді як при збільшенні сили взаємодії адсорбату стає можливим формування невеликих острівців щільної фази; у такому разі завдяки значній взаємодії адсорбату процеси випаровування/десорбції є менш ймовірними. Порівнюючи криві для випадків  $\tau = 0$  та  $\tau \neq 0$ , бачимо, що в останньому випадку величини  $\langle x \rangle$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  характеризуються немонотонною поведінкою, тут реалізуються осциляції невеликої амплітуди. Цей результат добре узгоджується з результатами лінійного аналізу системи на стійкість. Більш того, необхідно зазначити, що у випадку  $\tau = 0$  більшість острівців щільної фази мають рівновісну симетрію, тоді як при  $\tau \neq 0$  такі острівці є видовженими в одному з двох можливих рівнозначних напрямів, що визначені симетрією ґратки.

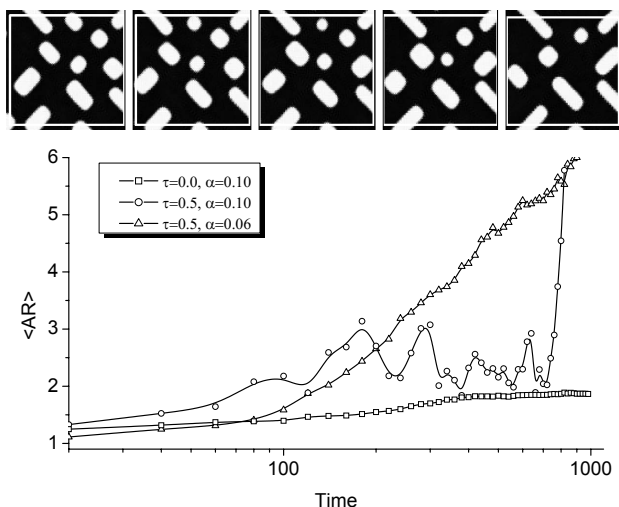
Далі проаналізуємо динаміку структурного фактора  $S(k, t)$ . Для його розрахунку було використано процедуру швидкого перетворення Фур'є для поля  $x(\mathbf{r}, t)$ . Залежність структурного фактора при різних значеннях  $\tau$  та різних часових інтервалах подано на рис. 4.6. Спочатку розглянемо випадок чисто дисипативної системи при  $\tau = 0$  (суцільні лінії на рис. 4.6а та 4.6б). Тут структурний фактор характеризується наявністю одного піку (максимуму), який пов'язаний з періодом острівців адсорбату, що формуються на поверхні при конденсації. При цьому на великих хвильових числах структурний фактор монотонно спадає до нуля. З плином часу максимум структурного фактора зміщується в область малих хвильових чисел; висота піку збільшується (острівці стають чітко окресленими, а границі між щільною та розбавленою фазами стають чітко вираженими). У випадку  $\tau \neq 0$ , отримуємо один головний максимум при невеликих значеннях хвильового числа та додаткові піки при більших  $k$  (див. вставки на рис. 4.6а та рис. 4.6б). Виникнення таких додаткових максимумів відображає утворення інших структур (структур з іншими періодами). Амплітуда цих супутніх піків зменшується з часом, що свідчить про процеси відбору структур, коли система вибирає одну найбільш нестійку моду, яка характеризується головним максимумом, висота якого збільшується. Така осциляційна поведінка структурного фактора при великих значеннях хвильового числа добре узгоджується з лінійним аналізом системи на стійкість. Слід зазначити, що зі збільшенням часу релаксації потоку адсорбату  $\tau$  амплітуда супутніх піків структурного фактора збільшується.

Далі проаналізуємо характер зміни середнього розміру структур адсорбату. Для цього використовувався метод перколяційного кластера для визначення площі кожної структури адсорбату. Припускаючи, що острів зі сферичною симетрією має таку ж площу як і квадрат, ми розраховали радіус  $\langle R \rangle$  відповідних сферичних острівців та визначили усереднене співвідношення радіусів структур (aspect ratio)  $\langle AR \rangle = \langle R_x / R_y \rangle$ , де  $R_x$  та  $R_y$  — розміри острівців у  $x$  та  $y$  напрямках відповідно. З отриманих залежностей усередненого співвідношення радіусів від часу, показаних на рис. 4.7 випливає, що для чисто дисипативної системи при  $\tau = 0$  (квадрати)



**Рисунок 4.6** — Динаміка структурного фактора при  $\alpha = 0.1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$  та різних значеннях часу релаксації дифузійного потоку  $\tau$  при: а)  $t = 20$ ; б)  $t = 200$

відхилення середнього співвідношення радіусів від монотонної залежності є малими і можуть розглядатися як флуктуації величин  $R_x$  та  $R_y$ . При  $\tau \neq 0$  осциляції  $\langle AR \rangle$  добре виражені. Ці осциляції поздовжнього та поперечного розмірів острівців означають, що на певних часових інтервалах більшість острівців росте в одному напрямку, тоді як їх розмір у іншому напрямку зменшується. У наступному часовому інтервалі ці два напрямки змінюються. При повторенні такого сценарію реалізується картина осциляторного росту розміру острівців. На рис. 4.7 наведено ілюстрації, що показують



**Рисунок 4.7** — Динаміка усередненого структурного співвідношення  $\langle AR \rangle = R_x/R_y$  при  $\varepsilon = 4$  та  $\beta = 0.1$  та ілюстрації структури при  $t = 200, 220, 240, 280, 300$  при  $\alpha = 0.1$

зміну напрямку росту острівців у процесі еволюції системи. Таким чином, ми показали, що врахування ефектів пам'яті, які пов'язані зі скінченністю швидкості передачі збурень в системі, приводить до реалізації процесів відбору структур на ранніх стадіях еволюції системи при формуванні структур адсорбату у процесах конденсації з газової фази.

## 4.2. Вплив внутрішніх флуктуацій на характер структуроутворення

У цьому розділі розглянемо вплив внутрішнього шуму, пов'язаного із процесами дисипації, на динаміку структуроутворення та зміну морфології структур адсорбату у реакційно-дифузійній системі, еволюція якої описується рівнянням Ланжевена (2.54). Тут нами буде розглянуто фазові переходи між щільною ( $\langle x \rangle > 1/2$ ) та розбавленою ( $\langle x \rangle < 1/2$ ) фазами, трактованими у термодинамічному сенсі. Для цього будемо розглядати поведінку середнього

$\langle x \rangle$ , дисперсію  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  та просторову кореляційну функцію  $C(r) = \langle x(0)x(r) \rangle$ .

### 4.2.1. Стойкість стаціонарного стану

Для проведення аналізу на стойкість стаціонарного однорідного стану до неоднорідних збурень усереднимо рівняння (2.54) та отримаємо рівняння для першого статистичного моменту в такому вигляді:

$$\partial_t \langle x \rangle = \left\langle \frac{\varphi(x, \nabla)}{\gamma(x; \tau)} \right\rangle - \sigma^2 \left\langle \frac{\partial_x \gamma(x; \tau)}{\gamma^2(x; \tau)} \right\rangle. \quad (4.4)$$

Використовуючи процедуру, описану у розділі 3.2., показник стойкості  $\lambda(\kappa)$  має вигляд

$$\lambda(\kappa) = \lambda(0) - \kappa^2 [1 - 2\varepsilon\mu(x_{st})(1 - \rho_0^2\kappa^2)], \quad (4.5)$$

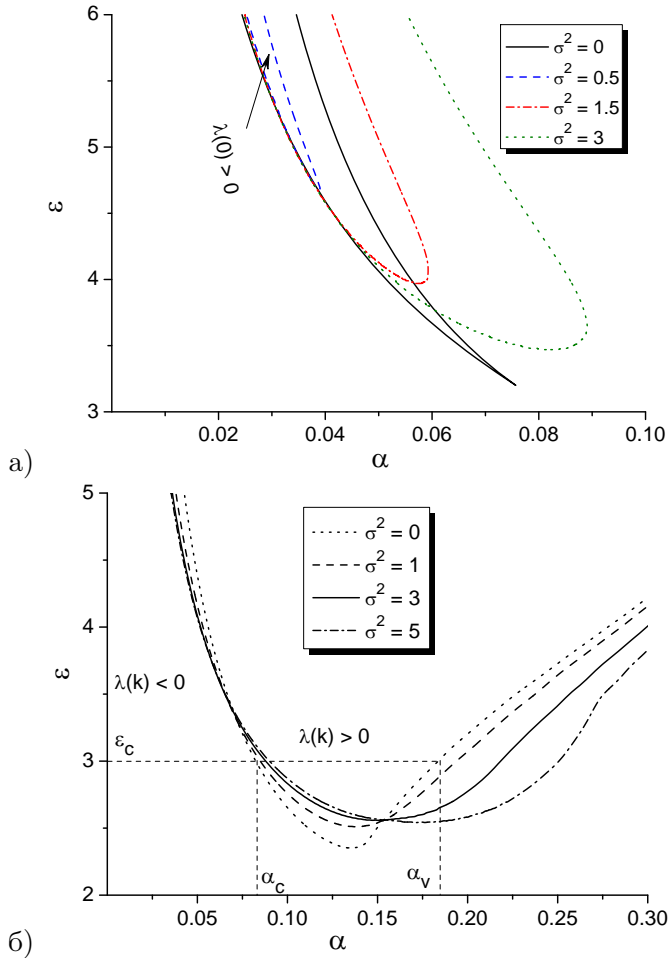
де

$$\lambda(0) = \partial_x f|_{x=x_{st}} + \frac{\tau\sigma^2}{\gamma(x_{st}; \tau)} \partial_{xxx}^3 f|_{x=x_{st}}. \quad (4.6)$$

На рис. 4.8а,б представлено фазові діаграми стойкості стаціонарного однорідного стану  $x_{st}$  до однорідних та неоднорідних збурень відповідно.

Із діаграми стойкості, наведеної на рис. 4.8а, бачимо, що врахування флуктуацій малої інтенсивності приводить до суттєвого звуження області бістабільності ( $\lambda(0) > 0$ ). При цьому, збільшення інтенсивності флуктуацій приводить до розширення цієї області. Діаграма стойкості стаціонарного стану до неоднорідних збурень показана на рис. 4.8б. В області з  $\lambda(k) > 0$  будуть реалізовуватись стійкі структури адсорбату. З рисунка видно, що область реалізації стійких структур адсорбату обмежена значенням енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon_c$  знизу; ця область реалізується при невеликих значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha \in (\alpha_c; \alpha_v)$ ; урахування флуктуацій приводить до розширення інтервалу області параметрів, коли можливим буде формування стійких структур адсорбату.

Для дослідження статистичних властивостей процесу формування структур будемо розглядати поведінку структурного фактора  $S(\kappa, t) = \langle \delta x_\kappa(t) \delta x_{-\kappa}(t) \rangle$ . Згідно із лінеаризованим диференціальним



**Рисунок 4.8** — Фазова діаграма стійкості стаціонарного стану до а) однорідних збурень при  $\tau = 0.1$  та  $\beta = 0.1$ ; б) неоднорідних збурень при різних значеннях параметрів системи

рівнянням для відхилення  $\delta x_{\pm\kappa}(t)$  динамічне рівняння на структурний фактор має вигляд

$$\frac{1}{2}\partial_t S(k, t) = \omega(\kappa; \sigma^2)S(\kappa, t) + \sigma^2, \quad (4.7)$$



де  $\omega(\kappa; \sigma^2) = \lambda(\kappa) - \tau\sigma^2 \partial_{xxx}^3 f|_{x=x_{st}} / 2\gamma(x_{st}; \tau)$  та враховано складові до першого порядку по  $\tau$ . Оскільки  $\omega(\kappa)$  залежить від інтенсивності шуму, то період модульованих структур, визначений як розв'язок рівняння  $\omega(\kappa; \sigma^2) = 0$ , залежатиме від інтенсивності шуму. Дійсно, залежно від  $\sigma^2$  маємо два випадки: довго-хвильовий розв'язок прямує до нуля при збільшенні  $\sigma^2$ , тоді як короткохвильовий розв'язок зростає (див. рис. 4.9а). Це означає, що при великих значеннях  $\sigma^2$ , коли можливий лише один ненульовий короткохвильовий розв'язок, дія шуму індукує формування добре виражених структур. В околі стану з високою щільністю  $x_{uHD}$  найбільш нестійка мода характеризується хвильовим числом:

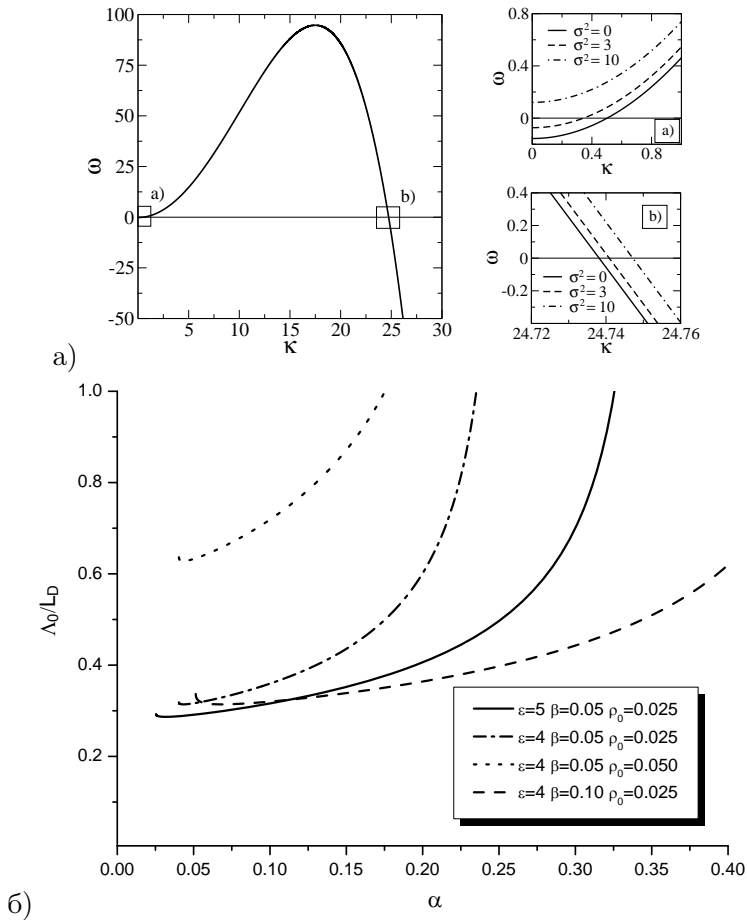
$$\kappa_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\varepsilon\mu(x_{st}) - 1}{\varepsilon\rho_0^2\mu(x_{st})}}. \quad (4.8)$$

Відповідна довжина хвилі  $\Lambda_0$ , виміряна у одиницях дифузійної довжини, показана на рис. 4.9б при різних значеннях керуючих параметрів. Бачимо, що найбільш нестійка мода має довжину хвилі  $\Lambda_0 < L_D$ ; вона зростає зі збільшенням швидкості адсорбції.

#### 4.2.2. Моделювання зміни морфології поверхні

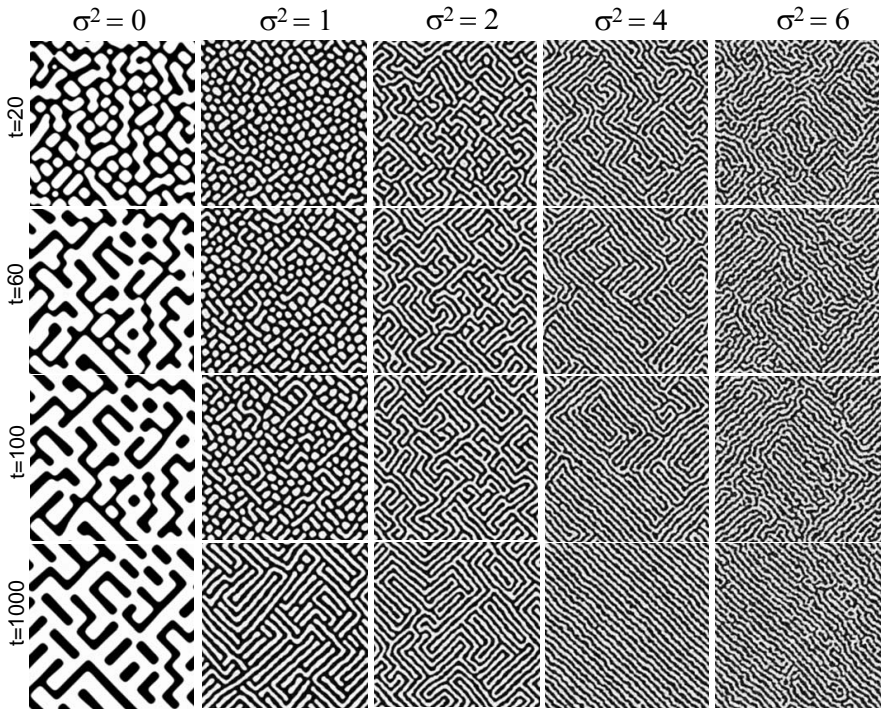
Далі дослідимо еволюцію системи в рамках схеми числового моделювання. Усі симуляції було виконано на квадратній ґратці розміром  $L = 256\Delta x$ . Початкові та граничні умови обиралися такими ж, як і у випадку детерміністичної системи. Отримані результати є топологічно ідентичними для різних реалізацій шуму. Для забезпечення інтерпретації рівняння Ланжевена (2.54) за Стратоновичем ми використовували алгоритм Мільштейна [216]. Для генерації випадкових чисел із гаусовим розподілом використовувався метод Бокса-Мюллера [217].

Типову еволюцію системи при різних значеннях інтенсивності шуму подано на рис. 4.10. З рисунка бачимо, що врахування внутрішнього мультиплікативного шуму приводить до структурного переходу: при  $\sigma^2 = 0$  маємо вакансійні структури в матриці адсорбату, тоді як вже при  $\sigma^2 = 1$  реалізується протилежна ситуація, коли формуються відокремлені острівці адсорбату. При збільшенні



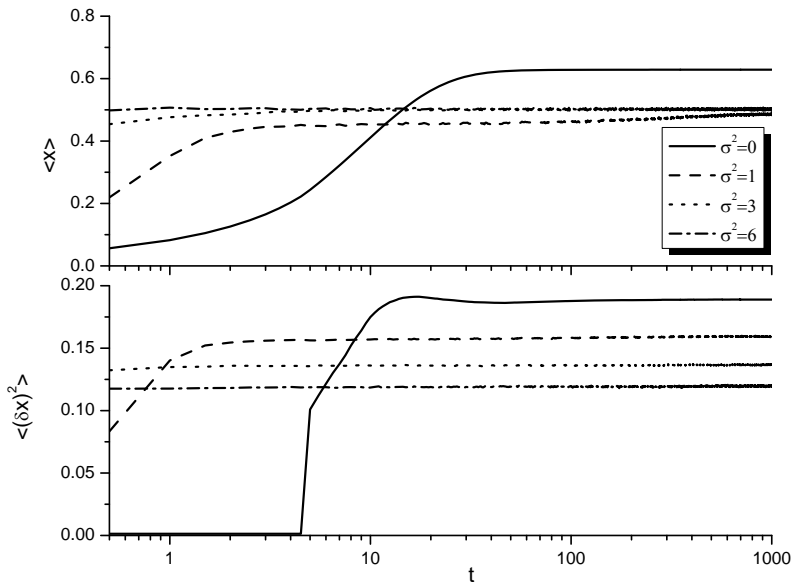
**Рисунок 4.9** — Показник зростання при різних інтенсивностях шуму (а) та довжина хвилі найбільш нестійкої моди в околі однорідного стану з високою щільністю  $x_{uHD}$  (б)

інтенсивності шуму реалізується структурний перехід від відокремлених структур адсорбату до страйпів (видовжених структур) через лабіринтову структуру (дивись колонки при  $\sigma^2 = 1$ ,  $\sigma^2 = 2$  та  $\sigma^2 = 4$  на рис. 4.10). Подальше збільшення інтенсивності шуму приводить до дезорганізації страйпів у острівці, що постійно змінюють свою форму. Такі структури є нестационарними (див. колонку при



**Рисунок 4.10** — Еволюція системи при різних параметрах системи при  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\beta = 0.05$  та різних значеннях інтенсивності шуму

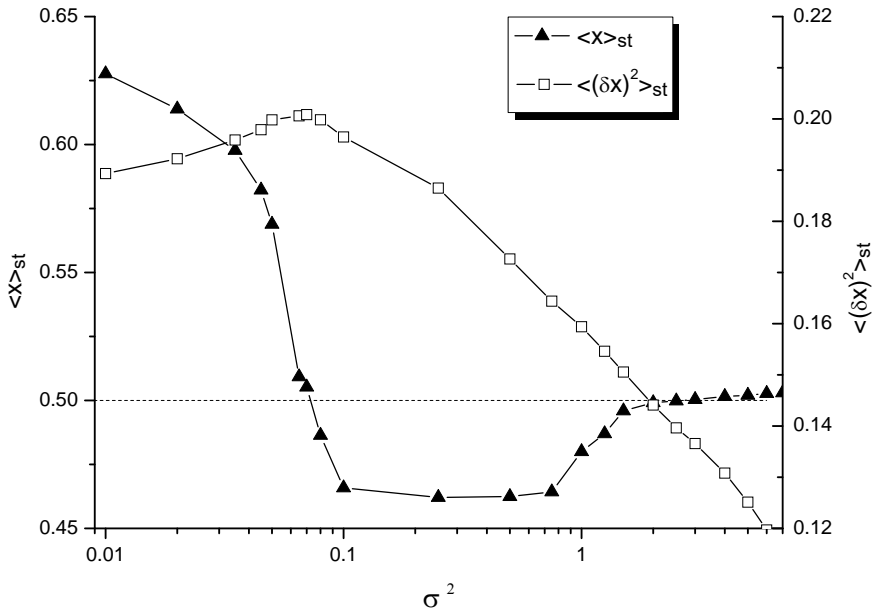
$\sigma^2 = 6$  на рис. 4.10). Оскільки  $\sigma^2$  пов'язано із температурою теплової бані, такі процеси можуть бути пояснені так. При малих  $\sigma^2$  флуктуації збільшують ефективну швидкість десорбції і замість великих острівців адсорбату маємо великий набір маленьких острівців. Збільшення інтенсивності шуму  $\sigma^2$  призводить до того, що процеси просторової взаємодії разом із флуктуаціями, що індукують процеси десорбції, продукують формування страйпів. При великих інтенсивностях шуму в околі адсорбату формується стохастичний шар, і, як наслідок, маємо структури, що постійно змінюють свою форму. Це означає формування перемішаного стану щільної та розбавленої фаз.



**Рисунок 4.11** — Еволюція середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та дисперсії  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  при різних значеннях інтенсивності шуму  $\sigma^2$  та  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.05$ ,  $\tau = 0.1$

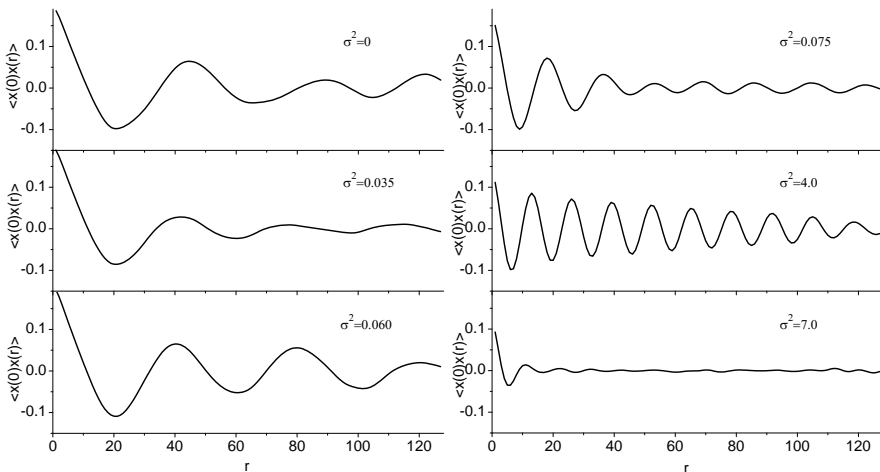
На рис. 4.11 показано еволюцію середніх значень  $\langle x \rangle$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle$ . Бачимо, що дія шуму приводить до того, що середнє  $\langle x \rangle$  швидко приходить до стаціонарного значення, а дисперсія  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  на початкових стадіях при  $\sigma^2 \neq 0$  зростає швидше, ніж у випадку детерміністичної системи. Це означає, що внутрішні флуктуації прискорюють дестабілізацію початкового стану  $x = 0$ .

Таким чином, зі збільшенням інтенсивності внутрішніх флуктуацій реалізуються два фазових переходи: перший з них пов'язаний з переходом між упорядкованими щільною та розбавленою фазами, а другий — із переходом від упорядкованої до хаотичної конфігурації. Для дослідження цих фазових переходів розглянемо стаціонарну картину. На рис. 4.12 наведено залежності стаціонарних значень  $\langle x \rangle_{st}$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  від інтенсивності шуму. Тут середнє значення  $\langle x \rangle_{st}$  спадає при малих  $\sigma^2$  та починає зростати з інтенсивністю шуму;



**Рисунок 4.12** — Стаціонарні значення середньої концентрації та дисперсії при  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.05$ ,  $\tau = 0.1$

при великих  $\sigma^2$  воно набуває критичного значення  $\langle x \rangle_{st} = 1/2$ , що розділяє щільну  $\langle x \rangle_{st} > 1/2$  та розбавлену  $\langle x \rangle_{st} < 1/2$  фази. Таким чином, можна стверджувати, що при малих значеннях інтенсивності шуму система із більшою імовірністю буде знаходитись у щільній фазі. Зі збільшенням інтенсивності флуктуацій зростає ефективна швидкість десорбції, завдяки чому реалізується розбавлена фаза. Слід відмітити, що в околі критичного значення інтенсивності шуму, коли  $\langle x \rangle_{st}$  переходить через значення  $1/2$ , дисперсія  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  має явно виражений пік. Цей пік означає зростання флуктуацій в околі точки фазового переходу. При великих  $\sigma^2$  величина  $\langle x \rangle_{st}$  монотонно досягає значення  $1/2$ . У такому разі ніяких принципових відмінностей у поведінці  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  не спостерігається, що свідчить про те, що система переходить у невпорядковану конфігурацію, коли атоми можуть бути адсорбовані або десорбовані з однаковою імовірністю.

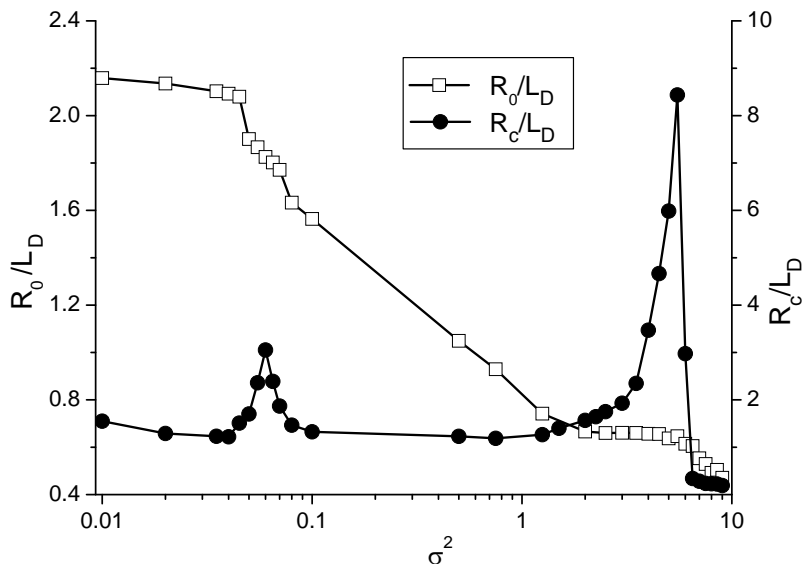


**Рисунок 4.13** — Двоточкова кореляційна функція  $C(r) = \langle x(0)x(r) \rangle$  при різних значеннях інтенсивності шуму  $\sigma^2$  та  $t = 1000$ . Інші параметри:  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.05$ ,  $\tau = 0.1$

Для проведення більш детального аналізу встановлених фазових переходів далі розглянемо стаціонарну двоточкову кореляційну функцію  $C(r) = \langle x(0)x(r) \rangle$  при різних значеннях інтенсивності шуму, поведінку якої показано на рис. 4.13. З рисунка бачимо, що період осциляцій  $C(r)$ , який визначає період структур, зменшується при збільшенні інтенсивності шуму. Крім того, швидкість затухання залежить від інтенсивності шуму: при  $\sigma^2 = 0.035$  осциляції затухають швидше, ніж при  $\sigma^2 = 0$  та  $\sigma^2 = 0.06$ ; подальше збільшення інтенсивності шуму призводить до швидкого затухання осциляцій; при  $\sigma^2 = 4$  таке затухання уповільнене порівняно з випадком  $\sigma^2 = 7$ . При таких досить великих інтенсивностях шуму формується просторова стохастична конфігурація адсорбату. Отримані дані можуть бути апроксимовані функціональною залежністю

$$C(r) = A \exp\left(-\frac{r}{R_c}\right) \cos\left(\frac{2\pi r}{R_0} + \phi_0\right), \quad (4.9)$$

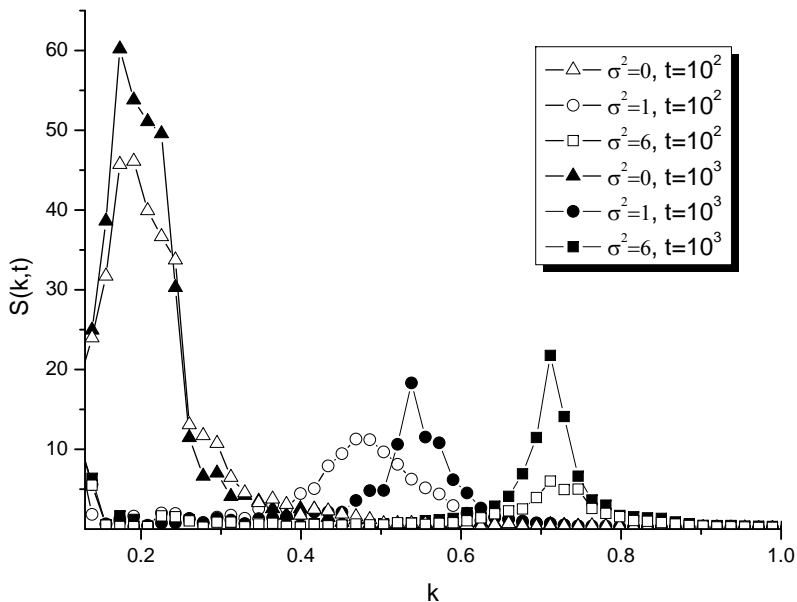
де  $R_0$  та  $R_c$  визначають період просторових збурень (середню відстань між структурами) та радіус кореляції відповідно. Залежності



**Рисунок 4.14** — Залежність середнього періоду структур  $R_0$  та радіуса кореляції  $R_c$  від інтенсивності шуму  $\sigma^2$  при  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.05$ ,  $\tau = 0.1$

$R_0$  та  $R_c$  від інтенсивності шуму подано на рис. 4.14. Бачимо, що  $R_0$  монотонно спадає з інтенсивністю шуму, тоді як радіус кореляції  $R_c$  залежить від інтенсивності шуму більш складним чином. Перш за все залежність  $R_c(\sigma^2)$  має явно виражений пік на малих інтенсивностях шуму  $\sigma^2$ , що означає збільшення флуктуацій в околі точки фазового переходу. При великих значеннях інтенсивності шуму величина  $\langle x \rangle$  монотонним чином досягає критичного значення  $1/2$ , а кореляційний радіус зростає до максимального значення, а потім стрімко набуває малих значень. Останнє свідчить про перехід до хаотичної конфігурації.

Таким чином, перший фазовий перехід, який відповідає переходу між просторово упорядкованими щільною та розбавленою фазами, має основні характеристики критичного фазового переходу: він характеризується збільшенням флуктуацій поля концентрації та кореляційного радіуса в околі точки фазового переходу. Другий фазовий перехід також є неперервним, але тут не спостерігається



**Рисунок 4.15** — Еволюція структурного фактора при різних значеннях інтенсивності шуму  $\sigma^2$  та  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.05$ ,  $\tau = 0.1$

збільшення флуктуацій в околі точки переходу, а реалізується аномальна поведінка радіуса кореляції. Цей фазовий перехід відповідає формуванню неупорядкованої фази з хаотичною просторовою конфігурацією адсорбату.

Далі розглянемо поведінку сферично усередненого структурного фактора, динаміку якого показано на рис. 4.15 для різних значень інтенсивності шуму. Бачимо, що у випадку детерміністичної системи просторові структури характеризуються великим періодом та у процесі еволюції системи розмір структур збільшується. У стохастичній системі ситуація є принципово іншою: сформовані спочатку великі острівці реорганізуються у острівці з меншим періодом. Отже, шум може змінювати ефективний розмір просторових структур. Детальний аналіз залежності розміру структур адсорбату при зміні інтенсивності внутрішнього шуму буде наведено у розділі 4.3..



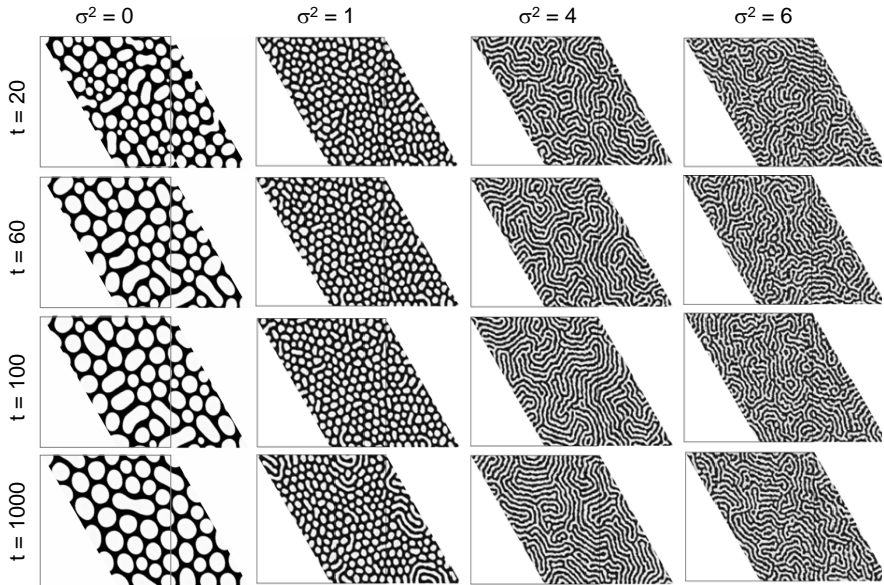


Рисунок 4.16 — Еволюція системи на трикутній ґратці при:  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\beta = 0.05$  та різних значеннях інтенсивності шуму

### 4.2.3. Залежність форми структур від симетрії ґратки

У цьому підрозділі проаналізуємо відмінність у формі просторових структур (острівців та лабиринтової структури) при симуляціях на ґратках з квадратною та трикутною симетріями. Для такого аналізу оберемо ідентичні значення параметрів системи для моделювання на обох ґратках. На рис. 4.16 наведено часові зрізи еволюції системи на трикутній ґратці, що відповідають часовим зрізам, наведеним на рис. 4.10. З рисунка бачимо, що при  $\sigma^2 = 0$  острівці мають сферичну форму порівняно із результатами моделювання на квадратній ґратці (див. першу колонку на рис. 4.10). При великих інтенсивностях шуму формуються лабиринтові структури, орієнтовані у трьох напрямках на пізніх стадіях еволюції. Зі збільшенням інтенсивності шуму період структур зменшується, як і було у випадку квадратної ґратки. Таким чином, результати, отримані на

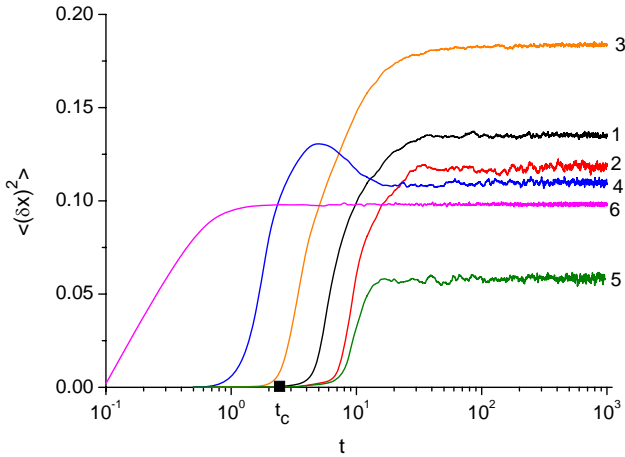
обох ґратках різної симетрії, є статистично незалежними. Сферична форма структур на трикутній ґратці забезпечується наявністю трьох хвильових чисел, на відміну від квадратної ґратки (див. обговорення у розділі 3.3.).

### 4.3. Статистичні властивості поверхневих структур

У цьому розділі буде проаналізовано статистичні властивості стаціонарних структур адсорбату та виявлено основні механізми контролю їх середнім розміром. Будемо розглядати систему в стаціонарному режимі. Основною метою розділу є детальне вивчення впливу коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , енергії взаємодії  $\varepsilon$  та швидкості нерівноважних реакцій  $\beta$  на середній розмір стаціонарних структур та їх розподіл за розмірами.

#### 4.3.1. Механізми контролю морфології поверхневих структур

Спершу проаналізуємо еволюцію параметра порядку  $\langle(\delta x(t))^2\rangle$  при різних значеннях параметрів системи, що показано на рис. 4.17. Порівнявши отримані результати, маємо, що врахування кінцевої швидкості передачі збурень  $\tau$  (пор. криві 1 та 2 на рис. 4.17) приводить до зниження значень параметра порядку. Крім того, у випадку  $\tau \neq 0$  та малій інтенсивності внутрішнього шуму маємо дещо затриману динаміку структуроутворення внаслідок впливу мобільності  $\gamma^{-1}$ , що залежить від концентрації адсорбату. Порівнюючи криві 2 та 3, бачимо, що при підвищених значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  система є більш упорядкованою. Більш того, у випадку підвищеної інтенсивності взаємодії адсорбату час  $t_c$ , що відповідає за початок процесу структуроутворення, є меншим, ніж у випадку малих  $\varepsilon$ . Отже, збільшення енергії взаємодії адсорбату приводить до прискорення процесів формування структур. Збільшення коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  також прискорює процеси структуроутворення (пор. криві 2 та 4). У випадку підвищених значень швидкості нерівноважних реакцій  $\beta$  маємо уповільнену динаміку параметра

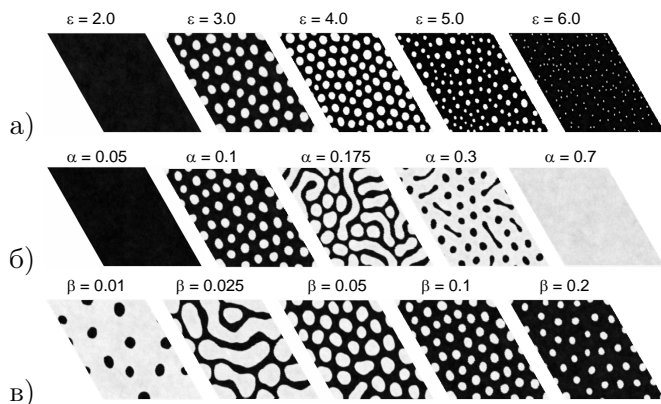


**Рисунок 4.17** — Еволюція параметра порядку при різних наборах параметрів системи при  $\rho_0 = 0.25$ . Криві 1–6 відповідають значенням: (1)  $\tau = 0.0$ ,  $\varepsilon = 3$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ; (2)  $\tau = 0.1$ ; (3)  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4$ ; (4)  $\tau = 0.1$ ,  $\alpha = 0.25$ ; (5)  $\tau = 0.1$ ,  $\beta = 0.25$ ; (6)  $\tau = 0.1$ ,  $\sigma^2 = 4$ . Тут ми зазначили лише ті параметри, значення яких відрізняються від параметрів кривої 1

порядку, який набуває менших значень (пор. криві 2 та 5). Суттєве збільшення інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  приводить до значного прискорення процесів формування острівців адсорбату та внаслідок стохастичності до меншої впорядкованості (пор. криві 2 та 6). Детальний аналіз впливу інтенсивності флуктуацій був проведений вище.

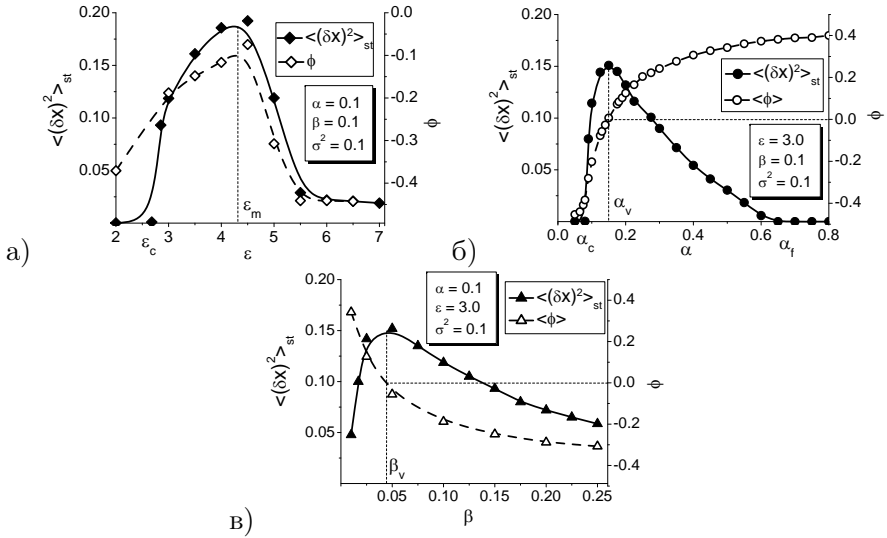
У попередніх розділах було показано, що при малих значеннях швидкості нерівноважних реакцій  $\beta$  та підвищених значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  можливою стає ситуація, коли на поверхні формуються відокремлені «вакансійні» структури в матриці адсорбату (див. останній стовпчик на рис. 4.4 та перший стовпчик на рис. 4.10 для детерміністичної системи). Тому для визначення зміни типу структур, а саме формування структури з острівцями адсорбату чи структури з вакансійними острівцями в матриці адсорбату, будемо використовувати такі критерії:  $\langle(\delta x)^2\rangle \neq 0$  та  $\phi \equiv \langle x \rangle - 1/2 \neq 0$ . Тоді

у випадку  $\phi > 0$  буде реалізовуватися щільна фаза, що характеризується наявністю відокремлених вакансійних структур (отворів) в матриці адсорбату. У протилежному випадку,  $\phi < 0$ , маємо розріджену фазу з відокремленими острівцями адсорбату. Якщо  $\phi = 0$ , то реалізується змішаний стан, який характеризується наявністю видовжених вакансійних структур та структур адсорбату (або лабіринтова структура, як при підвищених значеннях інтенсивності шуму на рис. 4.10), подібно до мікроструктури, яка реалізується у процесах спінодального розпаду бінарних систем [189].



**Рисунок 4.18** — Типові ілюстрації поверхневих структур адсорбату при  $t = 10^3$ ,  $\tau = 0.1$ ,  $\sigma^2 = 0.1$  та різних значеннях параметрів системи: (а)  $\alpha = 0.1$ ,  $\beta = 0.1$ ; (б)  $\beta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3$ ; (в)  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3$

Розглянемо детально вплив основних параметрів системи на зміну морфології поверхневих структур у стаціонарному режимі при  $t \rightarrow \infty$ . Типові ілюстрації поверхневих структур адсорбату в стаціонарному режимі при зміні основних параметрів системи показані на рис. 4.18. На рис. 4.19 зображено залежності  $\phi$  та стаціонарних значень параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  від параметрів системи. Спочатку проаналізуємо вплив енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  при сталих значеннях інших параметрів системи. Ілюстрації просторового перерозподілу адсорбату при різних значеннях  $\varepsilon$  наведено на рис. 4.18а. Залежності параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  та величини  $\phi$  від  $\varepsilon$  подано на рис. 4.19а. З рисунка 4.19а бачимо, що при обраних зна-



**Рисунок 4.19** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  від параметрів системи

ченнях інших параметрів системи, незалежно від  $\varepsilon > \varepsilon_c$ , величина  $\phi$  завжди набуває від’ємних значень. Це свідчить про те, що при  $\varepsilon > \varepsilon_c$  будуть формуватися відокремлені структури адсорбату. Зі збільшенням енергії взаємодії адсорбату маємо такі перетворення у морфології поверхневих структур.

1. При  $\varepsilon < \varepsilon_c(\alpha, \beta, \tau, \sigma^2)$  реалізується ненульова концентрація адсорбату на поверхні підкладки, однак її недостатньо для формування структур.
2. При збільшенні  $\varepsilon$  від  $\varepsilon_c$  концентрація адсорбату збільшується, що приводить до формування відокремлених структур адсорбату (див. ілюстрацію на рис. 4.18а при  $\varepsilon = 3$ ).
3. При подальшому збільшенні  $\varepsilon$  до  $\varepsilon_m$  концентрація адсорбату продовжує зростати до максимального значення, що приводить до збільшення кількості острівців адсорбату та до збільшення порядку в системі (див. ілюстрацію на рис. 4.18а при

$\varepsilon = 4$ ) відповідно.

4. При  $\varepsilon > \varepsilon_m$  концентрація адсорбату зменшується внаслідок збільшення ймовірності десорбції, і розмір структур адсорбату стає меншим (див. ілюстрацію на рис. 4.18а при  $\varepsilon = 5$ ).
5. При великих  $\varepsilon$  на підкладці, за рахунок сильної взаємодії адатомів, реалізується велика кількість острівців адсорбату, що характеризується дуже малим розміром (див. ілюстрацію на рис. 4.18а при  $\varepsilon = 6$ ).

Далі розглянемо характер самоорганізації адатомів у структури при варіюванні коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  при сталих значеннях інших параметрів системи, що показано на рис. 4.18б та рис. 4.19б. При збільшенні коефіцієнта адсорбції з нульового значення маємо такі перетворення у морфології поверхневих структур.

1. У випадку малих значень коефіцієнта адсорбції,  $\alpha < \alpha_c$ , система є однорідною, оскільки  $\langle (\delta x)^2 \rangle = 0$  (див. ілюстрацію на рис. 4.18б при  $\alpha = 0.05$ ).
2. При збільшенні коефіцієнта адсорбції в інтервалі  $\alpha \in (\alpha_c, \alpha_v)$  концентрація адсорбату зростає ( $\phi < 0$ ) і збільшуються значення параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle \neq 0$ , що свідчить про формування структур адсорбату на підкладці (див. ілюстрацію на рис. 4.18б при  $\alpha = 0.1$ ).
3. При  $\alpha \approx \alpha_v$  реалізується змішаний стан, що характеризується  $\phi = 0$  та максимальним значенням параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle$ . Тут формуються видовжені структури адсорбату, або лабіринтова структура (див. ілюстрацію на рис. 4.18б при  $\alpha = 0.175$ ).
4. При подальшому збільшенні  $\alpha$ , внаслідок того, що  $\phi > 0$ , реалізується ситуація, коли в матриці адсорбату формуються відокремлені вакансійні структури (див. ілюстрацію на рис. 4.18б при  $\alpha = 0.3$ ).
5. При великих значеннях коефіцієнта адсорбції,  $\alpha > \alpha_f$ , параметр порядку набуває нульового значення, що свідчить про

те, що адсорбат однорідно покриває всю підкладку (див. ілюстрацію на рис. 4.18б при  $\alpha = 0.7$ ).

Слід зазначити, що критичні значення  $\epsilon_c$ ,  $\alpha_c$  та  $\alpha_f$ , отримані з числового моделювання, добре узгоджуються з даними лінійного аналізу на стійкість системи, що показані на рис. 4.8; тоді як величина  $\alpha_v$  може бути отримана лише шляхом числового моделювання.

Залежності стаціонарних значень параметра порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle$  та величини  $\phi$  від швидкості нерівноважних реакцій  $\beta$  при фіксованих значеннях інших параметрів системи подані на рис. 4.19в. При  $\beta = 0$  система є рівноважною і будь-які просторові збурення згасають з часом (див. розділ 4.1.). При збільшенні  $\beta$  від нуля спочатку маємо  $\phi > 0$ , а отже будуть формуватися вакансійні структури. При  $\beta = \beta_v$  маємо  $\phi = 0$ , що визначає «фазовий перехід» від вакансійних структур у матриці адсорбату до відокремлених структур адсорбату. При  $\beta > \beta_v$  реалізується розріджена фаза з  $\phi < 0$ . Відповідні ілюстрації подані на рис. 4.18в.

### 4.3.2. Особливості зміни розподілу поверхневих структур за розмірами

Далі проведемо дослідження розподілів структур адсорбату за розмірами при варіюванні параметрів системи. Проведемо порівняння таких розподілів при моделюванні процесів конденсації з газової фази на трикутній та квадратній ґратках. При визначенні густини розподілу  $P_x$  структур адсорбату за розмірами (площею) будемо використовувати таку процедуру. Знайдемо площі всіх острівців адсорбату; визначимо середню площу острівців адсорбату  $\langle s_x \rangle$ ; розрахуємо  $P_x(s_x/\langle s_x \rangle)$ . Результати розрахунків для трикутної та квадратної ґраток подані на рис. 4.20а та 4.20б відповідно. Тут числові дані показано символами, апроксимаційні криві, що характеризуються максимальним коефіцієнтом детермінації, представлено відповідними кривими. З рисунків бачимо, що у детерміністичній системі при  $\tau = 0$  отримані числові дані добре апроксимуються Гаусіаном, центрованим в околі  $\langle s_x \rangle$  як для трикутної, так і для квадратної ґратки (див. криві 1 на рис. 4.20а та 4.20б для трикутної та квадратної ґраток відповідно). Для стохастичної системи випадок

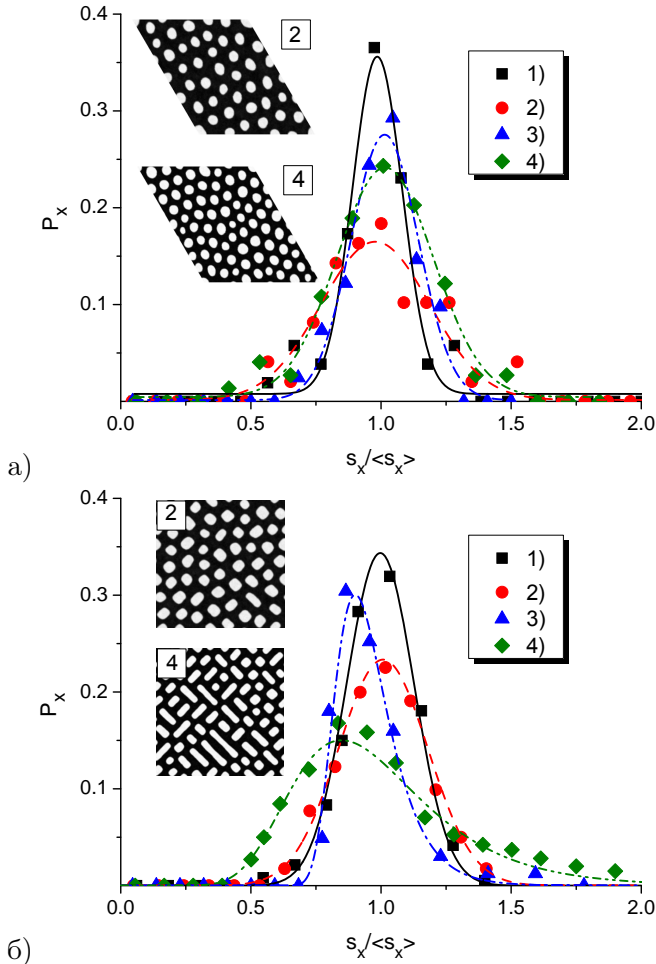
$\tau = 0$  відповідає наявності адитивного шуму. Врахування адитивних флуктуацій приводить до розмиття Гаусіану (пор. криві 1 та 2 на рис. 4.20а та 4.20б). Урахування ефектів пам'яті за рахунок  $\tau \neq 0$  у стохастичній системі (див. криві з трикутниками на рис. 4.20а та 4.20б) приводить до звуження густини розподілу структур за розмірами. У випадку трикутної ґратки відповідний розподіл дається Гаусіаном, тоді як для випадку квадратної ґратки форма розподілу змінюється і він стає асиметричним. Крім того, положення піку густини ймовірності зміщується в бік  $s_x > \langle s_x \rangle$  для випадку трикутної ґратки, тоді як для квадратної ґратки пік зміщується в бік  $s_x < \langle s_x \rangle$ . Збільшення енергії взаємодії адсорбату приводить до розмиття густини розподілу для обох типів ґраток (пор. криві 3 та 4 на рис. 4.20а та 4.20б). Числові дані для випадку квадратної ґратки при  $\tau \neq 0$  добре апроксимуються Узагальненим розподілом екстремальних значень (Generalized Extreme Value distribution) [188], що має вигляд

$$P_x(z) = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{z - \mu}{\theta}\right) \exp\left\{-\exp\left(-\frac{z - \mu}{\theta}\right)\right\}, \quad (4.10)$$

де  $z \equiv s_x / \langle s_x \rangle$ ;  $\mu$  та  $\theta$  — параметри апроксимації, що визначають положення піку та коефіцієнт масштабування відповідно [218].

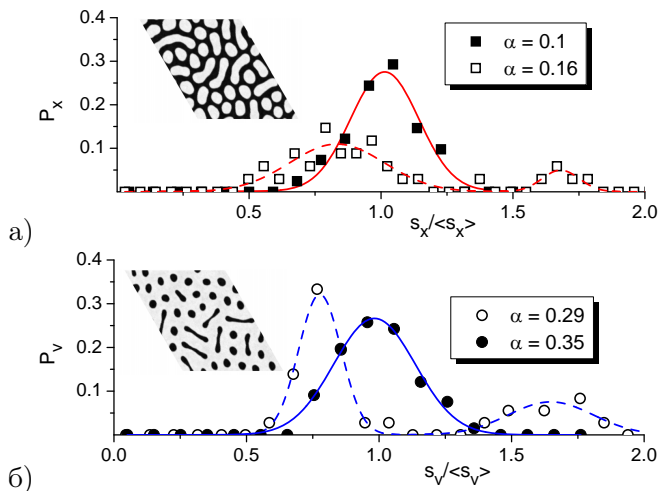
Тепер детально проаналізуємо вплив коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  на поведінку системи. Згідно із результатами, поданими на рис. 4.18б та 4.19б впливає, що середній розмір структур адсорбату буде зростати, тоді як сферичні структури матимуть розмір  $s_x < \langle s_x \rangle$ , а видовжені структури будуть характеризуватися розміром  $s_x > \langle s_x \rangle$  (див. ілюстрацію на рис. 4.18б при  $\alpha = 0.175$ ). Це зі свого боку має привести до зміни розподілу структур за розмірами. На рис. 4.21 та 4.22 подано розподіли структур за розмірами при різних значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  для трикутної та квадратної ґраток відповідно. У випадку невеликих  $\alpha$  (див. рис. 4.21а та 4.22а) наведено розподіли структур адсорбату ( $P_x$ ). Бачимо, що при підвищенні коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  від  $\alpha_c$  до  $\alpha_v$  розподіл структур адсорбату за розмірами стає бімодальним: перший пік при  $s_x < \langle s_x \rangle$  відповідає сферичним структурам; другий пік при  $s_x > \langle s_x \rangle$  характеризує видовжені структури (пор. криві при  $\alpha = 0.1$  та  $\alpha = 0.16$  на рис. 4.21а для трикутної ґратки; криві при  $\alpha = 0.1$  та  $\alpha = 0.125$  на





**Рисунок 4.20** — Стаціонарні залежності густини розподілу ( $P_x$ ) структур адсорбату за розмірами  $s_x / \langle s_x \rangle$  (площею), отримані на: а) *трикутній* та б) *квадратній* ґратках при  $\beta = 0.1$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\rho_0 = 0.25$  та: 1)  $\tau = 0.0$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\sigma^2 = 0.0$ ; 2)  $\tau = 0.0$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ; 3)  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ; 4)  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\sigma^2 = 0.1$

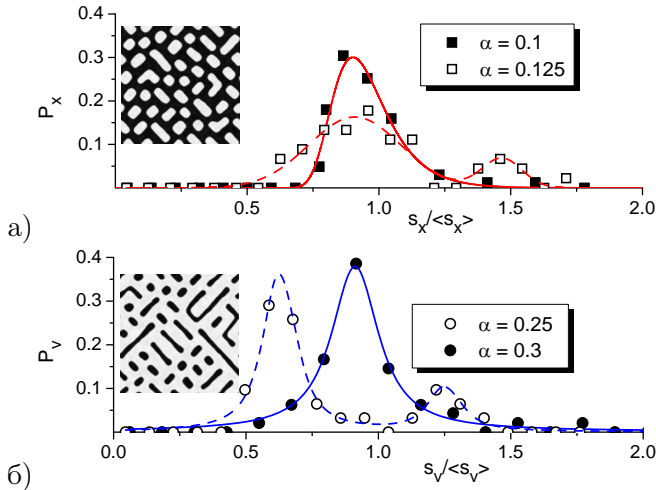
рис. 4.22а для квадратної ґратки). Числові дані щодо бімодального розподілу структур адсорбату за розмірами добре апроксимуються



**Рисунок 4.21** — Стаціонарні розподіли структур адсорбату  $P_x$  за площею  $s_x / \langle s_x \rangle$  (а) та розподіли вакансійних структур  $P_v$  за площею  $s_v / \langle s_v \rangle$  при  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\rho_0 = 0.25$  та різних  $\alpha$  на трикутній ґратці

сумою двох Гаусіанів як для трикутної, так і для квадратної ґраток. Відповідні ілюстрації структур адсорбату, що характеризуються бімодальним розподілом, наведено на вставках на рис. 4.21а при  $\alpha = 0.16$  для трикутної ґратки та на рис. 4.22а при  $\alpha = 0.125$  для квадратної ґратки.

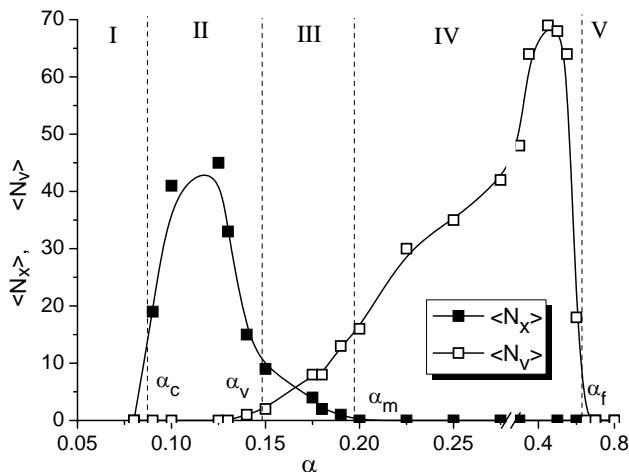
У випадку великих  $\alpha$ , при  $\alpha > \alpha_v$ , реалізується щільна фаза, що характеризується великою концентрацією адсорбату ( $\phi > 0$ ) та відповідно наявністю вакансійних структур (отворів) різних розмірів ( $s_v$ ) у матриці адсорбату. У такому разі розподіл вакансійних структур  $P_v$  за розмірами  $s_v / \langle s_v \rangle$  є бімодальним (див. криву при  $\alpha = 0.29$  на рис. 4.21б для трикутної ґратки та криву при  $\alpha = 0.25$  на рис. 4.22б для квадратної ґратки). Використання апроксимаційної процедури дозволило встановити, що на трикутній ґратці числові дані щодо бімодального розподілу вакансійних структур за розмірами характеризуються мультипиковим Гаусіаном, тоді як на квадратній ґратці такий розподіл відповідає мультипиковому Лоренціану. Відповідні ілюстрації вакансійних структур, що характе-



**Рисунок 4.22** — Стаціонарні розподіли структур адсорбату  $P_x$  за площею  $s_x / \langle s_x \rangle$  (а) та розподіли вакансійних структур  $P_v$  за площею  $s_v / \langle s_v \rangle$  при  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\rho_0 = 0.25$  та різних  $\alpha$  на квадратній ґратці

ризуються бімодальним розподілом, подано на рис. 4.21б та 4.22б, для трикутної та квадратної ґраток відповідно. Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  приводить до трансформації бімодальних розподілів в унімодальні (див. криву при  $\alpha = 0.35$  на рис. 4.21б для трикутної ґратки та криву при  $\alpha = 0.3$  на рис. 4.22б для квадратної ґратки). Подібні бімодальні розподіли структур за розмірами спостерігалися експериментально при адсорбції  $Rh(CO)_2$  на  $Al_2O_3/Ni_3Al(111)$  [219] та при формуванні нанокластерів  $Ag$  на  $TiO_2(110)$  [220].

Далі розглянемо залежність кількості структур адсорбату  $\langle N_x \rangle$  та вакансійних структур (отворів)  $\langle N_v \rangle$  від коефіцієнта адсорбції, що подано на рис. 4.23. При  $\alpha < \alpha_c$  (область *I*) маємо однорідний розподіл адсорбату на підкладці (див. рис. 4.18б при  $\alpha = 0.05$ ). При значеннях коефіцієнта адсорбції з області *II* на підкладці будуть формуватися відокремлені структури адсорбату (див. рис. 4.18б при  $\alpha = 0.1$ ). Тут із ростом  $\alpha$  кількість структур адсорбату спочатку збільшується. При наближенні  $\alpha$  до  $\alpha_v$ , що визначає реаліза-



**Рисунок 4.23** — Залежність середньої кількості острівців адсорбату  $\langle N_x \rangle$  та вакансійних острівців  $\langle N_v \rangle$  від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  при  $\tau = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\rho_0 = 0.25$

цію змішаного стану ( $\phi = 0$ ), середній розмір структур адсорбату зростає, що приводить до зменшення їх кількості (див. рис. 4.18б при  $\alpha = 0.175$ ). В області *III*, що характеризується значеннями  $\alpha_v < \alpha < \alpha_m$ , реалізується змішаний стан і збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до зменшення кількості відокремлених структур адсорбату та відповідно до збільшення кількості відокремлених вакансійних структур. В області *IV*, що відповідає значенням  $\alpha \in (\alpha_m, \alpha_f)$ , на підкладці в матриці адсорбату будуть формуватися відокремлені вакансійні структури (отвори), кількість яких буде збільшуватись з ростом  $\alpha$  (див. рис. 4.18б при  $\alpha = 0.3$ ). При наближенні  $\alpha$  до  $\alpha_f$  зліва концентрація адсорбату набуває великих значень, що приводить до зменшення кількості вакансійних структур. У випадку  $\alpha > \alpha_f$  (область *V*) процеси адсорбції переважають як десорбцію, так і нерівноважні реакції, що приводить до рівномірного розподілу адсорбату по всій підкладці (див. рис. 4.18б при  $\alpha = 0.7$ ).

### 4.3.3. Керування розміром поверхневих структур

Для визначення характерного розміру відокремлених структур за існуючими числовими даними щодо площі острівців розрахуємо середній радіус сферичних острівців  $\langle R \rangle$  за стандартною формулою. Еволюцію середнього радіуса  $\langle R \rangle$  в одиницях дифузійної довжини  $L_D$  показано на рис. 4.24 при різних значеннях параметрів системи. З отриманих результатів випливає, що ця залежність умовно можна розділити на дві фази: зростання середнього розміру структур та стаціонарний режим. Закон росту середнього розміру острівців дається складною залежністю, що визначається конкуренцією процесів адсорбції, десорбції та нерівноважних реакцій. Порівнюючи криві при  $\tau = 0$ , що відповідають наявності адитивних флуктуацій в системі, та  $\tau \neq 0$  (мультиплікативний шум), на ранніх стадіях маємо, що мультиплікативні флуктуації дещо затримують процеси росту острівців адсорбату. Підвищення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  приводить до суттєвої затримки процесу росту острівців та зменшення стаціонарного значення середнього розміру (пор. криві з кружками та квадратами на рис. 4.24). Зменшення швидкості нерівноважних реакцій  $\beta$  приводить до прискореного росту острів-

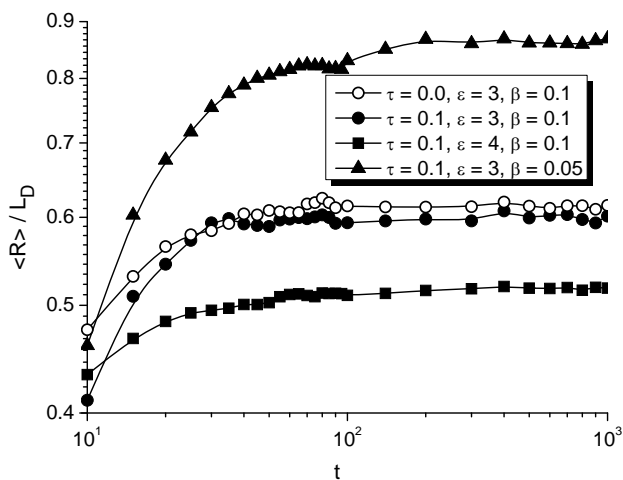
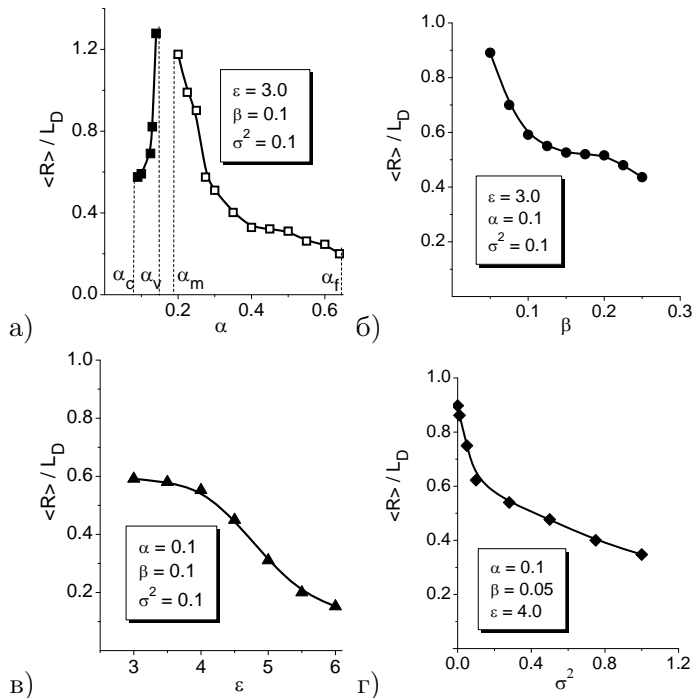


Рисунок 4.24 — Еволюція середнього радіуса сферичних структур адсорбату при  $\alpha = 0.1$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ,  $\rho_0 = 0.25$



**Рисунок 4.25** — Залежності радіуса відокремлених структур адсорбату/вакансій від: а)  $\alpha$  при  $\beta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ; б)  $\beta$  при  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ; в)  $\varepsilon$  при  $\alpha = 0.1$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ ; г)  $\sigma^2 = 0.1$  при  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\beta = 0.05$ . Інші параметри:  $\rho_0 = 0.25$ ,  $\tau = 0.1$

ців адсорбату та підвищених значень середнього розміру структур (пор. криві з кружками та трикутниками на рис. 4.24).

Залежності стаціонарних значень середнього радіуса  $\langle R \rangle$  сферичних структур адсорбату від основних параметрів системи та у випадку варіювання коефіцієнта адсорбції, вакансійних острівців показані на рис. 4.25. З рис. 4.25а бачимо, що збільшення коефіцієнту адсорбції (тиску газової фази) приводить до росту середнього розміру острівців адсорбату при  $\alpha \in (\alpha_c, \alpha_v)$  та до зменшення середнього розміру вакансійних структур при  $\alpha \in (\alpha_m, \alpha_f)$ . Збільшення як енергії взаємодії адсорбату, так і швидкості (ймовірності) не-

рівноважних реакції приводить до зменшення середнього розміру структур адсорбату (див. рис. 4.25б та 4.25в); збільшення інтенсивності флуктуацій діє аналогічним чином (див. рис. 4.25г). З рисунків випливає, що середній розмір стаціонарних структур адсорбату та стаціонарних вакансійних структур набуває значень, менших за дифузійну довжину.

#### 4.4. Температурні ефекти на ранніх стадіях конденсації

При вивченні процесів формування нанорозмірних структур у процесах конденсації з газової фази зазвичай вважають, що температура поверхні залишається незмінною. Такий підхід є певною ідеалізацією, бо означає, що температура поверхні релаксує нескінченно швидко до температури бані, а отже, жодні локальні зміни температури у процесах адсорбції/десорбції неможливі. З фізичної точки зору, коли атом з газової фази досягає підкладки та стає адатомом, температура поверхні локально зростає. З іншого боку, якщо адатом десорбується з поверхні, то температура локально зменшується. Отже, конкуренція таких процесів, навіть на мезоскопічному рівні, приводить до локальної зміни температури поверхні [171,194].

У цьому розділі нами проведено дослідження динаміки формування та росту поверхневих структур адсорбату з урахуванням локальної зміни температури поверхні. Буде виявлено вплив коефіцієнта теплопровідності, швидкості перегріву поверхні та часу релаксації поля температури на перехідну динаміку системи.

Динаміка просторово-часової еволюції поля концентрації адсорбату  $x(\mathbf{r}, t)$  та поля температури  $\theta(\mathbf{r}, t)$  визначається рівняннями (2.20) та (2.27) відповідно, які об'єднуються в одну систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \partial_t x = f(x, \theta) + \mathcal{D}(x; \nabla) + \xi_0(\mathbf{r}, t), \\ \nu \partial_t \theta = (1 - \theta) + \chi \Delta \theta + \eta \partial_t x. \end{cases} \quad (4.11)$$

Тут доданок, що відповідає за десорбцію у реакційній складовій  $f(x, \theta)$  у рівнянні на концентрацію адсорбату у вигляді (2.55), уза-

гальнюється відповідно до (2.28) та набуває вигляду

$$f(x, \theta) = \alpha(1 - x - \beta x^2) - x e^{-2\epsilon x/\theta} - \beta x^2, \quad (4.12)$$

де нами враховано, що димери, які формуються з імовірністю  $\beta$ , є стійкими і приводять до зменшення кількості вільних місць для адсорбції (взяли  $\nu_0 = 1$ ).

Дифузійна складова  $\mathcal{D}(x; \nabla)$  у рівнянні на еволюцію адсорбату в системі (4.11) задається виразом (2.29). Система рівнянь (4.11) є узагальненою моделлю для опису процесу формування нанорозмірних структур адсорбату при конденсації з газової фази, що враховує локальні зміни температури поверхні при проходженні процесів адсорбції та десорбції.

#### 4.4.1. Вплив зміни температури поверхні на стійкість поверхневих структур

Цей підрозділ присвячено з'ясуванню впливу локальних змін температури поверхні на стійкість системи. Для цього спочатку знайдемо стаціонарні однорідні стани системи (4.11), нехтуючи просторовими кореляціями. Легко побачити, що стаціонарне значення температури поверхні  $\theta_{st} = 1$ . При цьому стаціонарне значення концентрації адсорбату  $x_{st}$  можна отримати як розв'язок рівняння  $f(x_{st})|_{\theta=1} = 0$ . Згідно зі стандартним підходом усереднимо систему рівнянь (2.27) за шумом та лінеаризуємо її в околі однорідних стаціонарних станів. Далі будуємо матрицю стійкості та знаходимо показники Ляпунова  $\lambda = \lambda_0 + \lambda(\kappa)$ , де  $\kappa \equiv \kappa L_D$ ,  $\lambda_0 = \partial_x f(x, \theta = 1)$  та  $\lambda(\kappa) = -\kappa^2 \{1 - \epsilon \mu(x_{st})(1 - \rho_0^2 \kappa^2)^2\}$ . У результаті отримуємо фазову діаграму  $\epsilon(\alpha)$ , що ілюструє область параметрів системи, коли на поверхні виникатимуть стійкі структури адсорбату ( $\lambda(\kappa) > 0$ ). Результати розрахунків подано на рис. 4.26а. Тут в області  $A$  у процесі конденсації з газової фази будуть формуватися відокремлені структури адсорбату на підкладці. Типова залежність показника стійкості  $\lambda(\kappa)$  в області  $A$  наведена на вставці до рис. 4.26а суцільною кривою. Тут показник Ляпунова набуває максимального значення при  $\kappa = \kappa_0$ , яке визначає період структур. Поза обмеженою областю (область  $B$ ) маємо однорідний розподіл адсорбату без структур; показник стійкості є негативним при всіх значеннях хвильового числа

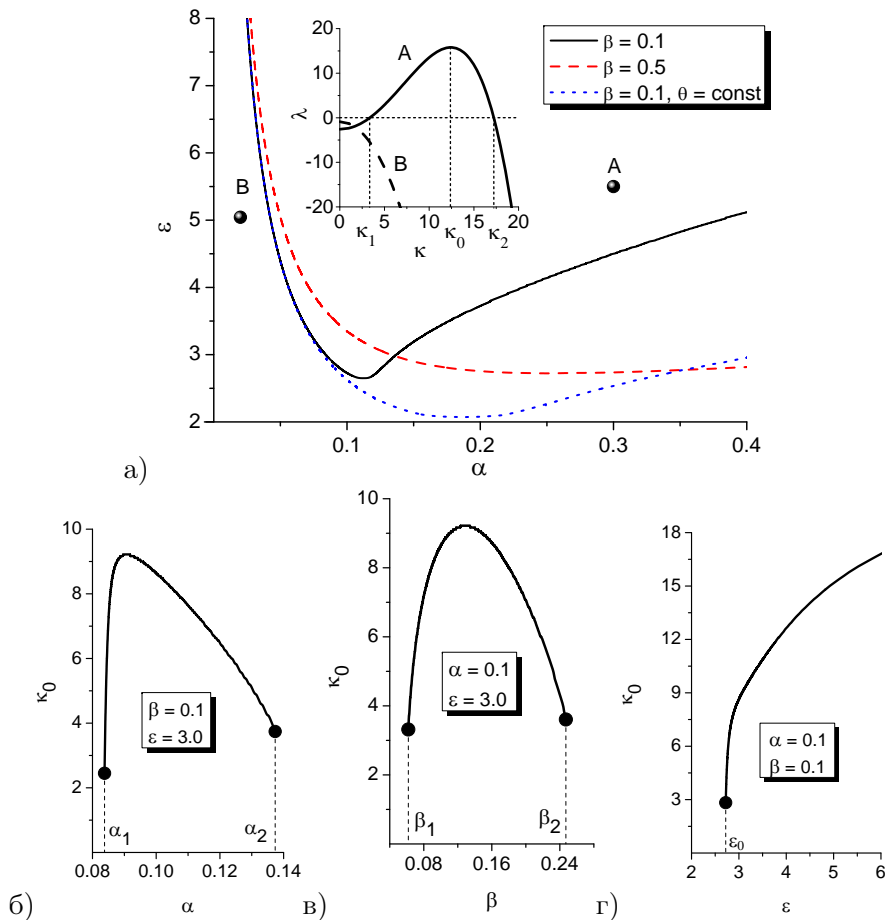


$\kappa$  (див. штрихову криву на вставці до рис. 4.26а). Варто відмітити, що врахування локальних змін температури поверхні приводить до звуження області параметрів (область  $A$ ), коли формуються стійкі структури адсорбату (пор. суцільну та пунктирну криві). Збільшення інтенсивності нерівноважних реакцій  $\beta$  приводить до розширення області  $A$  (пор. суцільну та штрихову криві).

Період просторових збурень  $\kappa_0$  суттєво залежить від основних параметрів системи, що показано на рис. 4.26б, 4.26в та 4.26г. Так, при фіксованих  $\beta$  та  $\varepsilon$  збільшення  $\alpha$  приводить до немонотонної залежності періоду структур  $\kappa_0$  (див. рис. 4.26б): починаючи зі значення  $\alpha_1$  (нижня границя області  $A$ ) він зростає, досягає максимального значення, а потім спадає. Аналогічна залежність періоду структур спостерігається при зміні  $\beta$  та фіксованих значеннях  $\varepsilon$  та  $\alpha$  (див. рис. 4.26в). Збільшення енергії взаємодії  $\varepsilon$ , починаючи з  $\varepsilon_0$ , приводить до монотонного збільшення періоду структур при постійних  $\alpha$  та  $\beta$  (див. рис. 4.26г).

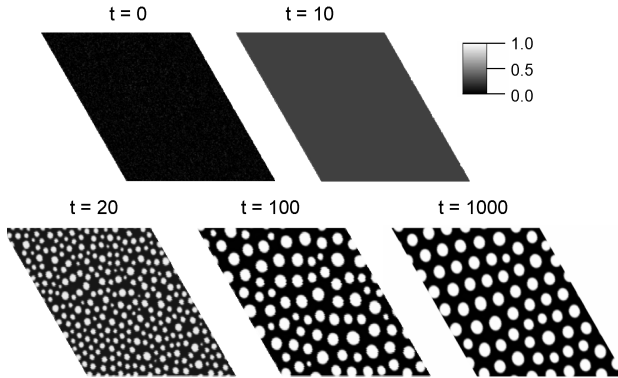
#### 4.4.2. Просторове упорядкування температури зростаючої поверхні

У цьому розділі використано метод числових симуляцій для дослідження впливу локальних змін температури адсорбату на динаміку формування острівців адсорбату та виявлення умов структурування поля температури. Для цього будемо чисельно розв'язувати систему рівнянь (2.27) на двовимірній трикутній ґратці  $L \times L$  з лінійним розміром  $L = 256\Delta x$  та періодичними граничними умовами. При проведенні числових симуляцій зафіксуємо основні параметри системи, взявши  $\alpha = 0.1$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\sigma^2 = 0.1$ , та сконцентруємо нашу увагу на дослідженні впливу зміни коефіцієнта теплопровідності  $\chi$ , часу релаксації поля температури  $\nu$  та коефіцієнта перегріву поверхні  $\eta$  на динаміку та статистичні властивості процесу росту острівців адсорбату та характер структурування поля температури. Інтегрування системи рівнянь (2.27), як і у попередніх розділах, будемо проводити з просторовим кроком  $\Delta x = 0.5$  та кроком за часом  $\Delta t = 0.00025$ . За початкові умови для поля концентрації адсорбату  $x(\mathbf{r}, t)$  виберемо  $\langle x(\mathbf{r}, 0) \rangle = 0$ ,  $\langle (\delta x(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0.1$ ; для поля температури  $\theta(\mathbf{r}, t)$  візьмемо  $\langle \theta(\mathbf{r}, 0) \rangle = 1.0$ ,  $\langle (\delta \theta(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle =$

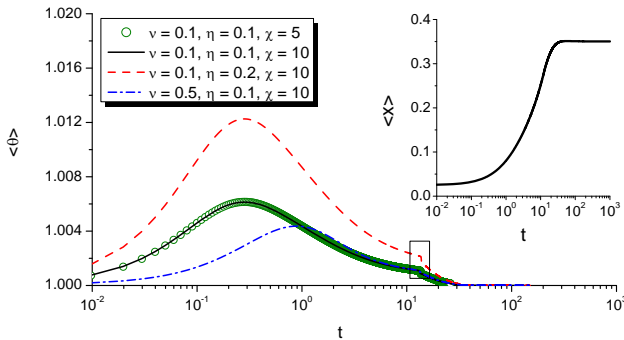


**Рисунок 4.26** — Фазова діаграма стійкості системи до неоднорідних збурень (а). В області А на поверхні будуть формуватися відокремлені стійкі структури адсорбату. Залежності показника стійкості від хвильового числа в областях А та В подано на вставці. Залежності періоду структур від параметрів системи подано на рисунках б), в) та г)

$\eta \langle (\delta x(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle$ . Моделювання будемо проводити на ґратниці з гексагональною симетрією. Типову ілюстрацію динаміки поля концентрації адсорбату подано на рис. 4.27.



**Рисунок 4.27** — Типові ілюстрації поля концентрації адсорбату  $x(\mathbf{r}, t)$  при  $\chi = 5.0$ ,  $\nu = 0.1$ ,  $\eta = 0.1$  та різних моментах часу



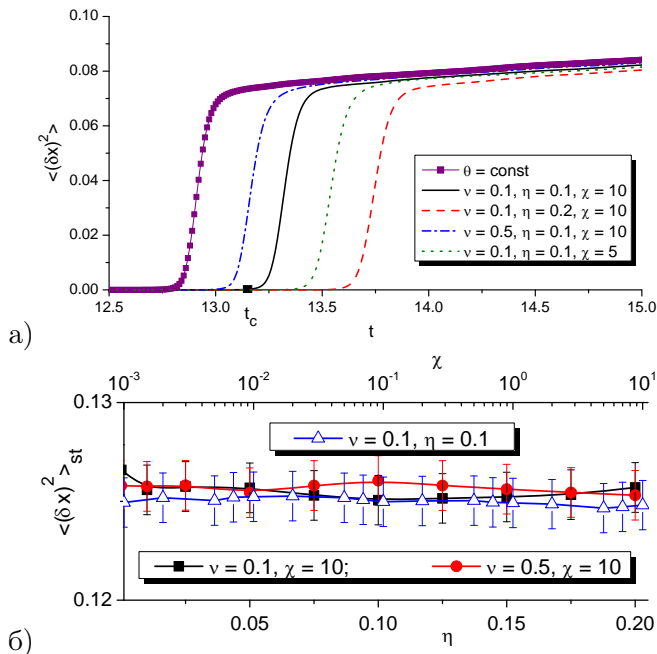
**Рисунок 4.28** — Еволюція середньої температури поверхні  $\langle \theta \rangle$  при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності  $\chi$ , часу релаксації поля температури  $\nu$  та коефіцієнта перегріву поверхні  $\eta$ . Часова залежність середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  подана на вставці; вона є інваріантною до зміни як  $\chi$ , так і  $\eta$  і  $\nu$

Для детального дослідження динаміки формування острівців адсорбату будемо аналізувати часову залежність середньої концентрації адсорбату  $\langle x(\mathbf{r}, t) \rangle$ , середньої температури поверхні  $\langle \theta(\mathbf{r}, t) \rangle$  та відповідних дисперсій  $\langle (\delta x(\mathbf{r}, t))^2 \rangle$  і  $\langle (\delta \theta(\mathbf{r}, t))^2 \rangle$ . Спочатку детально розглянемо динаміку середніх  $\langle x(\mathbf{r}, t) \rangle$  та  $\langle \theta(\mathbf{r}, t) \rangle$ , що подано на рис. 4.28 при різних значеннях  $\chi$ ,  $\eta$  та  $\nu$ . Спочатку розглянемо зале-

жність  $\langle x(t) \rangle$ , що подано на вставці до рис. 4.28 для випадку  $\chi = 5.0$ ,  $\nu = 0.1$ ,  $\eta = 0.1$ . З результатів числового моделювання бачимо, що ні  $\chi$ , ні  $\eta$ , ні  $\nu$  не впливають на часову залежність середньої концентрації адсорбату  $\langle x(t) \rangle$ . Вона зростає з часом до стаціонарного значення, яке визначається швидкостями квазіхімічних реакцій та енергією взаємодії адсорбату.

Середня температура поверхні на ранніх часах еволюції системи монотонно зростає та після досягнення максимального значення починає спадати. З рис. 4.28 бачимо, що середня температура підкладки залежить від  $\nu$  та  $\eta$  і не залежить від  $\chi$ . Розглянемо детально еволюцію  $\langle \theta(t) \rangle$ . Зі збільшенням коефіцієнта перегріву поверхні  $\eta$  максимальне значення середньої температури поверхні збільшується (пор. суцільну та штрихову криві). Збільшення часу релаксації поля температури  $\nu$  приводить до зменшення максимального значення  $\langle \theta \rangle$  (пор. суцільну та штрихпунктирну криві). До того ж при великих  $\nu$  температура поверхні досягає максимального значення пізніше, ніж при малих  $\nu$ . Варто відмітити, що у певний момент часу, коли середня концентрація адсорбату продовжує монотонно зростати, середня температура адсорбату різко зменшується (див. виділений фрагмент на рис. 4.28). Після стрибка температура поверхні монотонно спадає до значення температури зовнішнього середовища  $\theta_{st} = 1$ . Швидкість такого спадання визначається коефіцієнтом перегріву поверхні  $\eta$  та не залежить ні від часу релаксації поля температури  $\nu$ , ні від коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  [190]. У такому разі зі зменшенням коефіцієнта теплопровідності така стрибкоподібна поведінка середньої температури поверхні спостерігається на більш пізніх часах еволюції системи [191]. З фізичної точки зору ефект такого різкого зменшення середньої температури пов'язаний з різким збільшенням розсіювання тепла. Причина цього, можливо, пов'язана з виникненням нелінійних структур, що і веде до якісного збільшення розсіювання тепла.

Для більш детального аналізу цього перехідного режиму розглянемо залежності дисперсій полів концентрації та температури. Спочатку детально проаналізуємо еволюцію дисперсії поля концентрації адсорбату  $\langle (\delta x)^2 \rangle$ , що подано на рис. 4.29. З рис. 4.29а бачимо, що збільшення коефіцієнта перегріву поверхні  $\eta$  приводить до збіль-

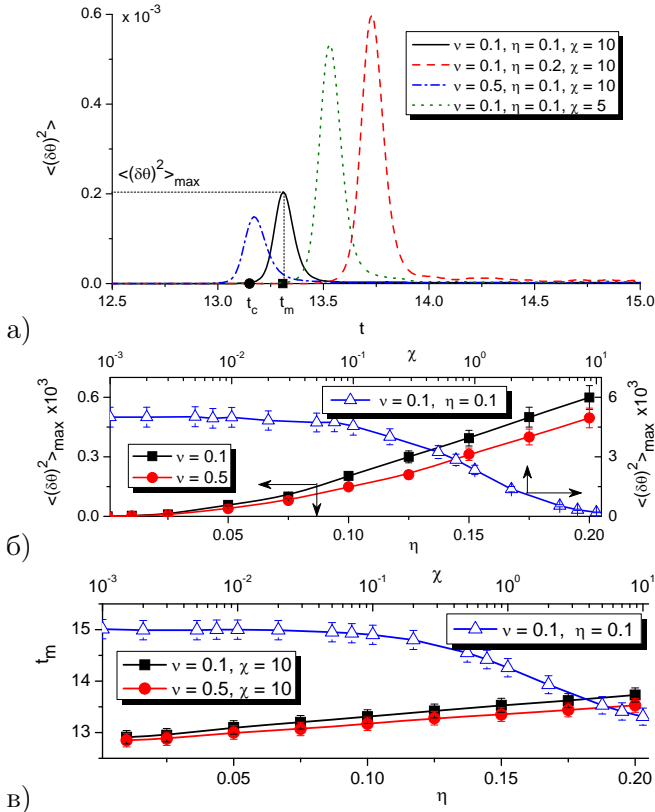


**Рисунок 4.29** — Залежності параметра порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle$  на ранніх стадіях еволюції системи при різних значеннях  $\chi$ ,  $\eta$  та  $\nu$  (а). Залежності стаціонарного значення параметра порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$  від параметрів системи (б)

шення часу  $t_c$ , що позначає початок упорядкування поля концентрації адсорбату, а отже, до затримки процесів структуроутворення (див. суцільну та штрихову криві). Збільшення часу релаксації поля температури  $\nu$  приводить до прискорення процесів упорядкування (див. суцільну та штрихпунктирну криві). Зменшення коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  приводить до збільшення часу  $t_c$  (пор. суцільну та пунктирну криві). У такому разі стаціонарне значення дисперсії поля концентрації в рамках похибки обчислень не залежить ні від часу релаксації поля температури  $\nu$ , ні від коефіцієнта перегріву поверхні  $\eta$ , ні від коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  (див. рис. 4.29б).

Далі проаналізуємо часові залежності дисперсії поля температури  $\langle(\delta\theta)^2\rangle$ , подані на рис. 4.30а. Розглянемо випадок  $\chi = 10.0$ ,  $\eta = 0.1$  та  $\nu = 0.1$ , що показано суцільною кривою на рис. 4.30а.

З отриманих результатів випливає, що на часових інтервалах  $t \in [0, t_c)$  параметр порядку  $\langle(\delta\theta)^2\rangle \simeq 0$ . Таким чином температура в кожній точці поверхні суттєво не відрізняється від середньої. Починаючи з моменту часу  $t = t_c$ , параметр порядку починає зростати. Це означає, що на поверхні можна виділити області з підвищеним та зниженим значенням температури. У момент часу  $t = t_m$  параметр порядку  $\langle(\delta\theta)^2\rangle$  досягає максимального значення  $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{max}$ . При подальшій еволюції системи він спадає до нуля. Таким чином, можна стверджувати, що процеси упорядкування поля температури проходять реверсивно. Вони спостерігаються у вузькому часовому інтервалі, коли на поверхні починають формуватися відокремлені острівці адсорбату. З аналізу часових залежностей параметра порядку поля температури  $\langle(\delta\theta)^2\rangle$  випливає, що: а) збільшення коефіцієнта перегріву поверхні  $\eta$  приводить до збільшення часу  $t_m$  та максимального значення дисперсії поля температури  $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{max}$  (пор. суцільну та штрихову криві); б) збільшення часу релаксації поля температури діє протилежним чином, зменшуючи як  $t_m$ , так і  $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{max}$  (пор. суцільну та штрихпунктирну криві); зменшення коефіцієнту теплопровідності приводить до збільшення  $t_m$  та  $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{max}$  (пор. суцільну та пунктирну криві). Початок структурування поля температури та часовий інтервал існування таких структур добре узгоджено з ефектом різкого зниження середньої температури поверхні. Залежності максимального значення дисперсії поля температури  $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{max}$  від параметрів  $\chi$ ,  $\eta$  та  $\nu$  подано на рис. 4.30б. З рисунка бачимо, що максимальне значення дисперсії поля температури повільно зростає з коефіцієнтом перегріву поверхні  $\eta$ ; зміна часу релаксації поля температури суттєво не впливає на  $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{max}$  (див. криві з кружечками та квадратами на рис. 4.30б). У такому разі зменшення коефіцієнта теплопровідності збільшує максимальне значення дисперсії поля температури на порядок (див. криву з трикутниками на рис. 4.30б). Отже, при малих але скінченних значеннях коефіцієнта теплопровідності в обмеженому часовому інтервалі матимуть місце добре виражені процеси структуроутворення поля температури. Залежності моменту часу  $t_m$  подано на рис. 4.30в при різних  $\nu$  від  $\eta$  (див. криві з кружечками та квадратами на рис. 4.30в) та від  $\chi$  (див. криву з трикутниками



**Рисунок 4.30** — Залежності: дисперсії поля температури  $\langle(\delta\theta)^2\rangle$  на ранніх стадіях еволюції системи (а); максимального значення дисперсії поля температури  $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{max}$  (б); та відповідного моменту часу  $t_m$  (в) при різних значеннях  $\chi$ ,  $\eta$  та  $\nu$

на рис. 4.30в).

На рис. 4.31 подано ілюстрації часової еволюції поля концентрації адсорбату (зліва) та температури поверхні (справа) при  $\nu = 0.1$ ,  $\eta = 0.2$  та  $\chi = 1.0$  у часовому інтервалі реверсивної поведінки дисперсії поля температури. З рисунка бачимо, що при  $t < t_c$  як поле концентрації адсорбату, так і поле температури характеризуються однорідним розподілом без будь-яких структур (див рис. 4.31 при

$t = 15.0$ ). При подальшій еволюції системи процеси самоорганізації починають відігравати важливу роль, і при  $t = t_c$ , де  $t_c \approx 15.3$  для фіксованих параметрів системи, на підкладці починають формуватися острівці адсорбату (див. ліву колонку на рис. 4.31 при  $t = 15.6$ ). Такі малі кластери адсорбату є більш гарячими, ніж підкладка (див. розподіл поля температури на рис. 4.31 при  $t = 15.6$ ). У момент часу  $t = t_m$ , де  $t_m \approx 15.7$ , середній розмір структур адсорбату зростає, різниця температур острівців адсорбату та підкладки стає максимальною. На наступних стадіях еволюції системи відбувається перебудова острівців адсорбату згідно із схемою, поданою на рис. 4.27, а поле температури поверхні стає рівномірно розподіленим (див. ілюстрації при  $t = 15.9$  та  $t = 17.0$ ).

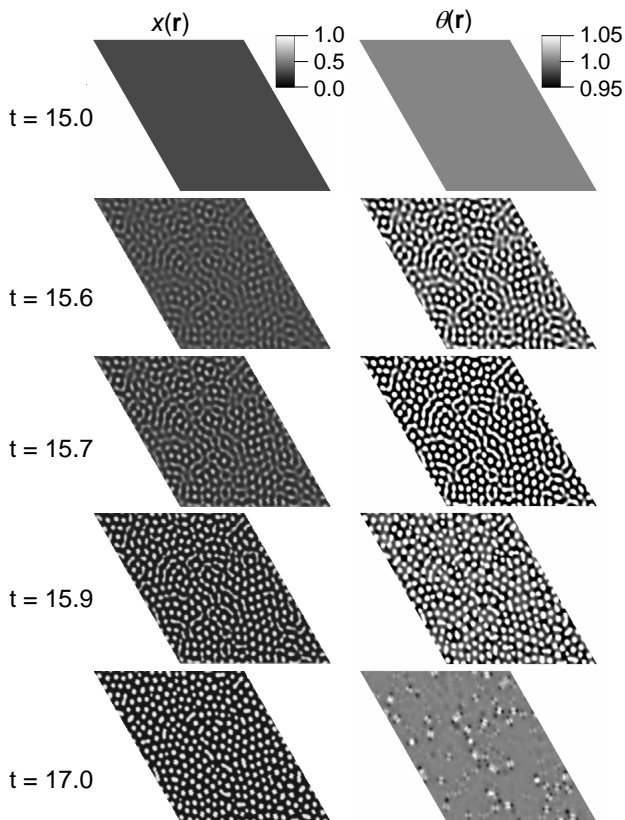
Таким чином, із проведених розрахунків випливає, що врахування локальних змін температури поверхні при проходженні процесів адсорбції/десорбції визначає перехідні процеси формування структур адсорбату при конденсації з газової фази. Крім того встановлено, що різке зменшення середньої температури поверхні може бути ознакою структування поля температури. Такі ефекти є перехідними, і при тривалій конденсації температура поверхні зрівнюється з температурою зовнішнього середовища, а поведінка системи визначається швидкостями нерівноважних реакцій та енергією взаємодії адсорбату.

#### 4.4.3. Статистичні властивості структур адсорбату

У цьому підрозділі ми проаналізуємо вплив коефіцієнта теплопровідності  $\chi$ , інтенсивності локальної зміни температури при зміні концентрації адсорбату у процесах адсорбції/десорбції  $\eta$  та часу релаксації поля температури  $\nu$  на середній розмір острівця адсорбату та розподіл структур адсорбату за розмірами. Еволюцію середнього лінійного розміру структур  $\langle R \rangle$  адсорбату в одиницях дифузійної довжини та середньої кількості кластерів адсорбату  $\langle N \rangle$  при різних значеннях  $\eta$  та  $\nu$  наведено на рис. 4.32а та 4.32б відповідно.

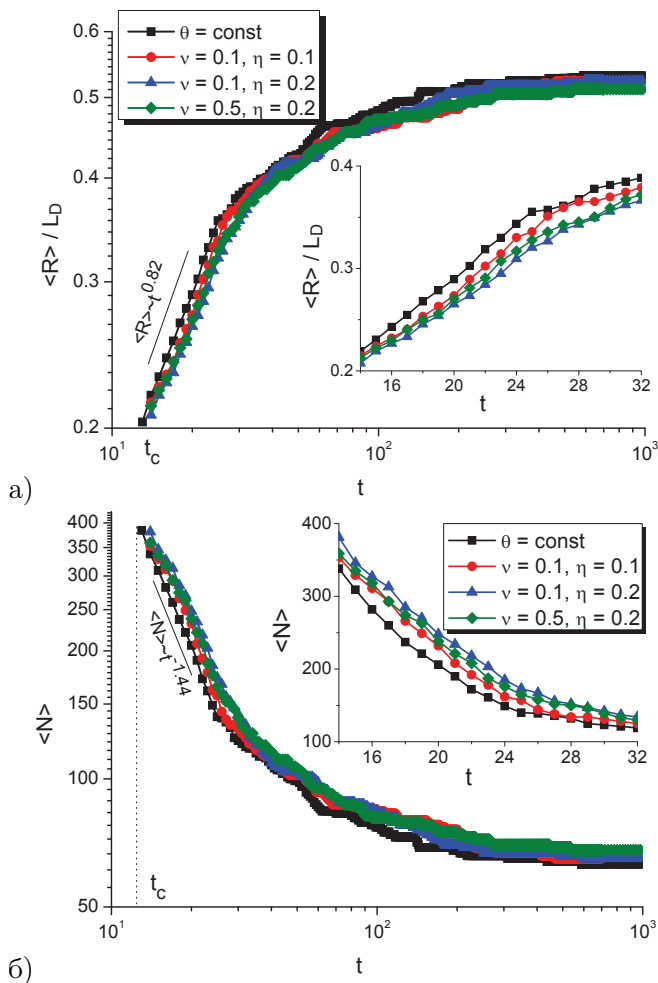
Як було зазначено вище, відповідно до залежностей параметра порядку процеси формування структур починаються з моменту часу  $t_c$ , значення якого слабо залежить як від інтенсивності локальної зміни температури при зміні концентрації адсорбату у процесах





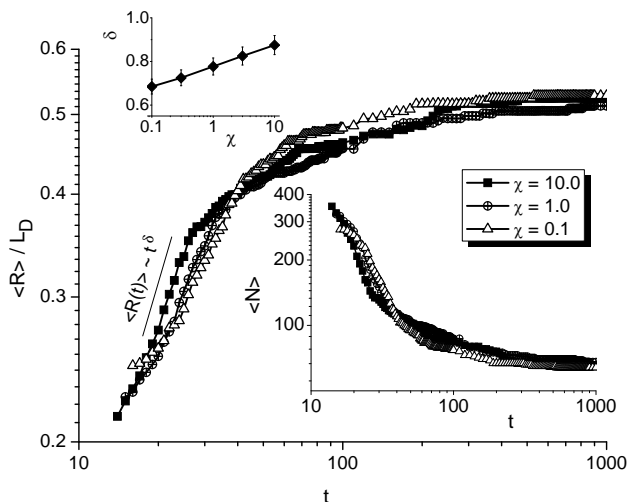
**Рисунок 4.31** — Еволюція поля концентрації адсорбату  $x(\mathbf{r}, t)$  (лівий стовпчик) та поля температури  $\theta(\mathbf{r}, t)$  (правий стовпчик) при  $\nu = 0.1$ ,  $\eta = 0.2$  та  $\chi = 1.0$

адсорбції/десорбції  $\eta$ , так і від часу релаксації поля температури  $\nu$ . Отже, часові залежності усередненого лінійного розміру структур адсорбату та їх середнього числа наведено з моменту часу з  $t > t_c$ . З отриманих результатів випливає, що на обох залежностях  $\langle R \rangle(t)$  та  $\langle N \rangle(t)$  можна виділити дві стадії: 1) стадія росту острівців та 2) огрубіння. Видно, що стадія росту характеризується степеневу залежністю  $\langle R \rangle \sim t^{0.82}$  незалежно як від  $\eta$ , так від  $\nu$ . У такому разі середня кількість кластерів адсорбату спадає з часом за степеневим законом  $\langle N \rangle \sim t^{-1.44}$ . Детальне вивчення цієї стадії показує,



**Рисунок 4.32** — Еволюція а) середнього лінійного розміру структур  $\langle R \rangle$  адсорбату в одиницях дифузійної довжини та б) середньої кількості кластерів адсорбату  $\langle N \rangle$  при  $\chi = 1.0$  та різних значеннях  $\eta$  та  $\nu$

що в граничному випадку незмінної температури середній лінійний розмір кластерів адсорбату є більшим, ніж у випадку, коли температура може бути локально змінена. До того ж збільшення  $\eta$  призводить до зменшення лінійного розміру та збільшення кілько-

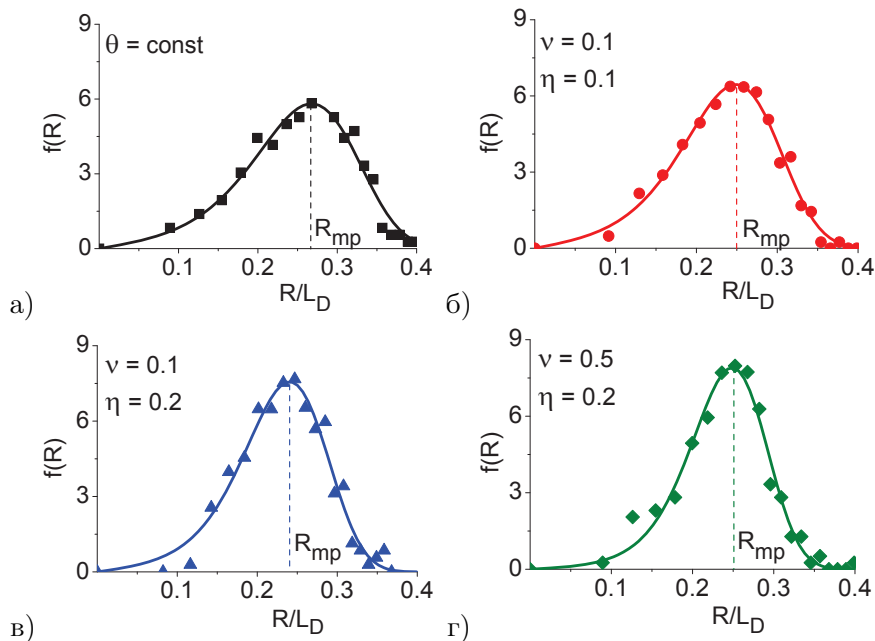


**Рисунок 4.33** — Еволюція середнього лінійного розміру структур адсорбату  $\langle R \rangle$  в одиницях дифузійної довжини та середньої кількості кластерів адсорбату  $\langle N \rangle$  (нижня вставка) при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності  $\chi$

сті острівців;  $\nu$  діє протилежним чином. У стаціонарному режимі обидва ці параметри не впливають кардинально на середній розмір острівців адсорбату  $\langle R \rangle \simeq 0.53L_D$  та кількість структур  $\langle N \rangle \simeq 70$ .

Еволюцію середнього лінійного розміру структур адсорбату в одиницях дифузійної довжини при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  наведено на рис. 4.33. Еволюція кількості острівців адсорбату показана на вставці до рис. 4.33. Тут на стадії росту острівців середній розмір структур зростає з часом за степеневу залежністю  $\langle R \rangle \sim t^\delta$ . Показник росту  $\delta$  логарифмічним чином зростає зі збільшенням коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  (див. верхню вставку на рис. 4.33). Кількість острівців адсорбату падає з часом унаслідок їх перебудови, і у стаціонарному режимі на підкладці буде формуватися близько 70 структур адсорбату, лінійний розмір яких становитиме приблизно половину дифузійної довжини.

Далі розглянемо функції розподілу розмірів острівців при різних значеннях інтенсивності локальної зміни температури  $\eta$  і часу

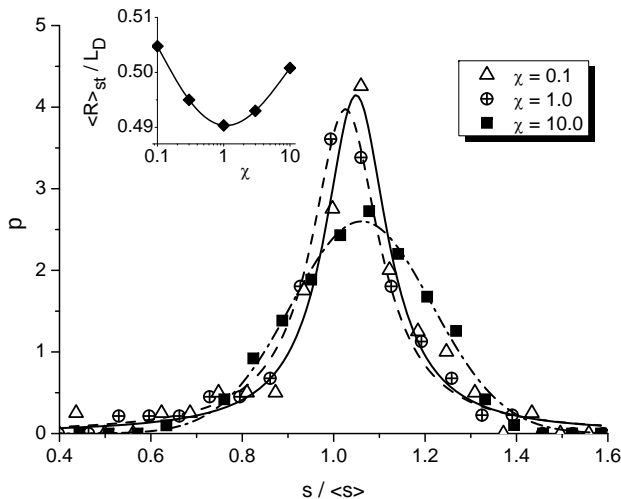


**Рисунок 4.34** — (Розподіли структур адсорбату за лінійними розмірами при  $t = 20$ ,  $\chi = 1.0$  та різних значеннях параметрів  $\eta$  та  $\nu$ )

релаксації поля температури  $\nu$  в момент часу  $t = 20$ , що відповідає стадії утворення острівців. З наших розрахунків випливає, що на стадії утворення острівців адсорбату числові дані добре узгоджуються із Гаусовим розподілом. Отже, використовуючи співвідношення  $p(S, t)dS = f(R, t)dR$  та умову  $S = \pi R^2$ , розподіл острівців адсорбату за лінійними розмірами  $f(R)$  набуває вигляду

$$f(R) = \frac{2A\sqrt{2\pi}}{w} R \exp\left(-\frac{2\pi^2}{w^2} (R^2 - \langle R \rangle^2)^2\right). \quad (4.13)$$

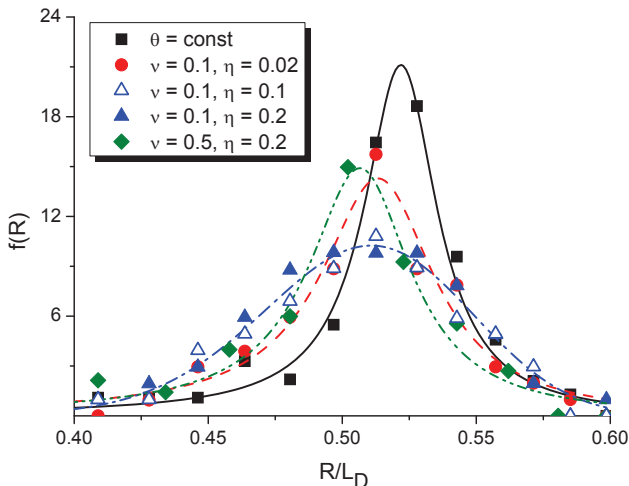
Розподіли  $f(R)$  при  $t = 20$  та різних значеннях параметрів  $\eta$  та  $\nu$  наведено на рис. 4.34. З отриманих результатів випливає, що обидва параметри  $\eta$  та  $\nu$  не впливають суттєво на вигляд розподілу  $f(R)$  на стадії формування острівців адсорбату. Вони визначають найбільш імовірне значення лінійного розміру структур адсорбату  $R_{mp}$ . Ба-



**Рисунок 4.35** — Стаціонарний розподіл структур адсорбату за розмірами (площею) при  $t = 1000$  та різних значеннях коефіцієнту теплопровідності  $\chi$

чимо, що у граничному випадку постійної температури (див. рис. 4.34а)  $R_{mp}$  набуває більших значень порівняно із випадком, коли температура зростаючої поверхні може локально змінюватись. Крім того,  $R_{mp}$  спадає з ростом інтенсивності локальної зміни температури  $\eta$  (пор. рис. 4.34б та 4.34в) та набуває більших значень при підвищених значеннях часу релаксації поля температури  $\nu$  (пор. рис. 4.34в та 4.34г).

Наприкінці розділу проаналізуємо вплив параметрів  $\chi$ ,  $\eta$  та  $\nu$  на розподіли структур адсорбату за розмірами у стаціонарному режимі. Спочатку проаналізуємо вплив коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  на стаціонарний розподіл структур адсорбату за розмірами, що подано на рис. 4.35. З рисунка бачимо, що розподіл структур за розмірами (за площею, відрахованою від середньої площі структур) є унімодальним, симетричним та центрованим в околі середнього розміру. До того ж при малих значеннях коефіцієнта теплопровідності числові дані (трикутники та кружечки) добре узгоджуються із Лог-нормальним розподілом (див. відповідні апроксимації), тоді як при великих значеннях коефіцієнта теплопровідності розподіл



**Рисунок 4.36** — Стаціонарні розподіли структур адсорбату за розмірами при  $t = 1000$ ,  $\chi = 1.0$  та різних значеннях  $\eta$  та  $\nu$

структур за розмірами стає гаусовим (див. квадратики та відповідну апроксимаційну криву). Такий ефект може бути пояснений так, що при збільшенні дифузійного вкладу в рівнянні еволюції температури поверхні всі острівці прагнуть набути однакового розміру. При цьому стаціонарний середній розмір острівців адсорбату слабо залежить від коефіцієнта теплопровідності (див. вставку на рис. 4.35).

Далі проаналізуємо розподіли структур адсорбату за лінійними розмірами при різних значеннях параметрів  $\eta$  та  $\nu$  у стаціонарному режимі, що подано на рис. 4.36. Тут за допомогою затушованих квадратів наведено результати, отримані у граничному випадку моделі з постійною температурою. Використовуючи результати для розподілу острівців адсорбату за площею  $p(S)$  для випадку невеликих значень коефіцієнта теплопровідності (при  $\chi \rightarrow 0$  маємо випадок  $\theta = const$ ) для відповідного розподілу  $f(R)$ , маємо:

$$f(R) = \frac{4AwR}{4\pi^2 (R^2 - \langle R \rangle^2)^2 + w^2}. \quad (4.14)$$

З отриманих результатів випливає, що у випадку  $\eta/\nu < 1$  розподіл

структур адсорбату за розмірами (4.14) стає ширшим порівняно із випадком постійної температури (див. затушовані кружки та ромби). У зворотному випадку,  $\eta/\nu \geq 1$ , розподіл структур адсорбату за лінійними розмірами узгоджується з розподілом (4.13) (див. пусті та затушовані трикутники).

Для пояснення такої зміни форми розподілу  $f(R)$  при різних співвідношеннях  $\eta/\nu$  повернемося до еволюційного рівняння температури поверхні (2.27). Звідси випливає, що якщо розділити це рівняння на  $\nu$ , то параметр, який визначає локальні зміни поля температури внаслідок процесів адсорбції/десорбції, дорівнює  $\eta/\nu$ . Отже, якщо  $\eta/\nu < 1$ , то процеси адсорбції/десорбції слабо впливають на температуру поверхні та у стаціонарному режимі морфологія поверхні є аналогічною до граничного випадку постійної температури. У протилежному разі, коли  $\eta/\nu \geq 1$ , локальні зміни температури при зміні концентрації адсорбату у процесах адсорбції/десорбції приводять до перебудови острівців адсорбату, які характеризуються Гаусовим профілем розподілу острівців за розмірами.

# Розділ 5

## СТРУКТУРУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК У СИСТЕМІ ПЛАЗМА-КОНДЕНСАТ

Метою цього розділу є встановлення умов реалізації відокремлених структур адсорбату в багат шаровій моделі системи плазма-конденсат та проведення теоретичних досліджень динаміки перерозподілу концентрації адсорбату на одному з шарів багат шарової системи плазма-конденсат із урахуванням анізотропії в переходах адатомів між шарами, викликаної дією підведеного до підкладки зовнішнього електричного поля. Буде побудовано узагальнену теоретичну модель для опису процесів формування просторових відокремлених поверхневих структур на одному з шарів багат шарової системи. У припущенні, що сила анізотропії, яка визначається напруженістю електричного поля, змінюється у часі періодичним та стохастичним чином, досліджено однорідну систему з метою встановлення залежності часу переходу системи від стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою густиною адсорбату від параметрів зовнішнього навантаження. Виявлено умови оптимізації



цього часу. Встановлення умов та режимів контролювання динамікою структурування поверхні, морфологією поверхні, типом та розміром поверхневих структур проведено в рамках числових симуляцій просторово-розподіленої системи зі стаціонарним значенням напруженості електричного поля. Встановлено вплив тиску всередині камери, енергії взаємодії адсорбату та напруженості електричного поля на статистичні властивості наноструктурованих тонких плівок у системах плазма-конденсат. Проведено узагальнення моделі з урахуванням флуктуацій поверхневого потоку адсорбату та виявлено вплив їх інтенсивності на морфологічні перетворення у структурі поверхні шару, тип та лінійний розмір поверхневих структур, їх кількість та розподіл структур за розмірами. Вивчено вплив флуктуацій напруженості підведеного до підкладки електричного поля на динаміку упорядкування адсорбату на поверхні та статистичні властивості поверхневих структур при конденсації. Досліджено конкуруючий вплив регулярної та стохастичної частин зовнішнього потоку на динаміку системи. Проаналізовано здатність флуктуацій індукувати процеси формування поверхневих структур та керувати динамікою й статистичними властивостями поверхні.

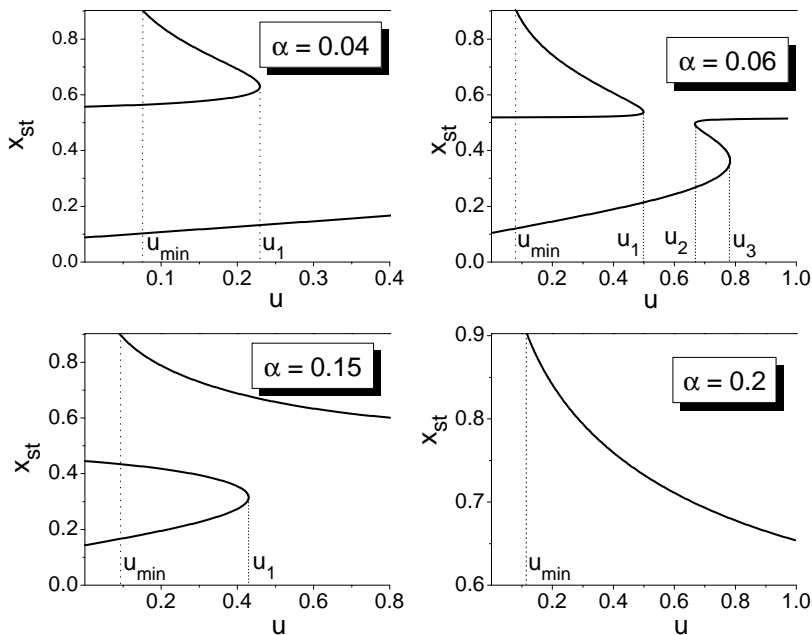
## 5.1. Стаціонарні стани та переходи першого роду

Основною метою цього розділу є дослідження залежності стаціонарної концентрації адсорбату на виділеному шарі від основних керуючих параметрів системи та встановлення умов реалізації переходів першого роду в системі плазма-конденсат, еволюція якої задається рівнянням (2.20) з реакційною складовою у вигляді (2.62) та дифузійною складовою у вигляді (2.63). Для цього розглянемо випадок однорідної системи, взявши  $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ . Стаціонарні стани однорідної системи одержимо з умови  $\partial_t x = 0$ . Отже, залежність стаціонарної концентрації адсорбату від керуючих параметрів системи, що зводяться до коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  та сили анізотропії вертикального переходу атомів між шарами  $u$ , викликані дією підведеного до підкладки електричного поля, визначається з розв'язків рівняння  $f(x) = 0$ .

### 5.1.1. Вістабільність детерміністичної системи

Спочатку сконцентруємо нашу увагу на детерміністичній моделі з  $\sigma^2 = 0$  та  $\Sigma = 0$  без наявності осциляцій сили анізотропії  $u$ , взявши  $A = 0$  та  $\omega = 0$ . У подальших розрахунках зафіксуємо  $\beta = 0.1$ .

Розглянемо залежність стаціонарного значення концентрації адсорбату  $x_{st}$  на досліджуваному шарі багатошарової системи від сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів  $u$  при зміні коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  та фіксованих інших параметрах системи. Результати відповідних розрахунків подано на рис. 5.1. Тут при малих значен-

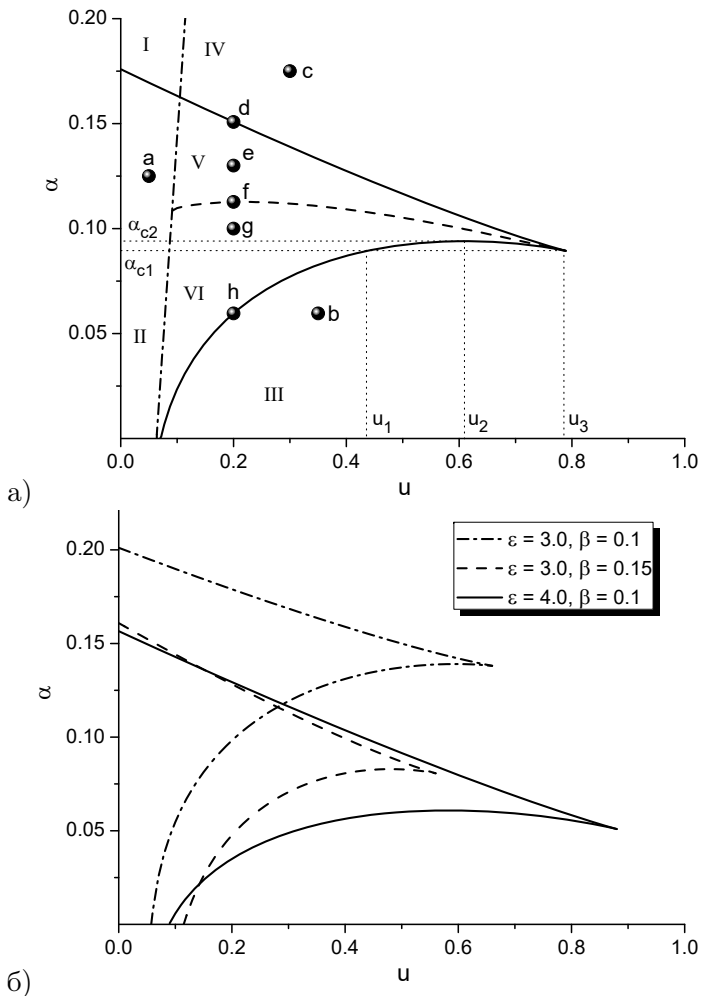


**Рисунок 5.1** — Залежність стаціонарної концентрації адсорбату  $x_{st}$  від сили анізотропії вертикального переходу адатомів між шарами  $u$  при різних значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  при фіксованих  $\varepsilon = 4.0$  та  $\beta = 0.1$

нях коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  (див. панель  $\alpha = 0.04$  на рис. 5.1) та малих значеннях сили анізотропії вертикальної дифузії  $u_{min} < u < u_1$  у системі реалізуються три стаціонарні стани. При цьому один стан

характеризується малим значенням концентрації (розбавлений стан або фаза плазми), а два інші стани характеризуються великим значенням концентрації: проміжний стан є нестійким. При  $u = u_1$  відбувається перехід першого роду і при  $u > u_1$  реалізується лише одне стаціонарне значення незалежно від  $u$ . При збільшенні коефіцієнта адсорбції маємо більш складну залежність стаціонарної концентрації від сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів  $u$  (див. панель  $\alpha = 0.06$  на рис. 5.1). Тут три стаціонарні стани реалізуються як при малих  $u < u_1$ , так і при підвищених значеннях сили анізотропії  $u_2 < u < u_3$ . У такому разі збільшення  $\alpha$  приводить до збільшення значення  $u_1$ . Таким чином, маємо три точки фазового переходу:  $u_1$ ,  $u_2$  та  $u_3$ . Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  приводить до трансформації залежності  $x_{st}(u)$ , коли один стан характеризується великим значенням концентрації адсорбату (щільна фаза), а два інших відповідають малій концентрації адсорбату (див. панель  $\alpha = 0.15$  на рис. 5.1). Нарешті, при досить великих значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  маємо однозначну залежність  $x_{st}(u)$  (див. панель  $\alpha = 0.2$  на рис. 5.1) з  $x_{st}(u) > 0.5$  (щільна фаза). Як і у випадку залежності  $x_{st}(\alpha)$ , тут стаціонарне значення концентрації адсорбату обмежене значенням  $x_{max}(\beta)$ , тоді як мінімальне значення сили анізотропії, коли формуватимуться багаточастикові структури з фіксованою шириною тераси, визначеною через  $\beta$ , дається величиною  $u_{min}(\alpha)$  (див. рис.2.2).

Отримані залежності стаціонарної концентрації від коефіцієнта адсорбції  $x_{st}(\alpha)$  та сили анізотропії вертикальної дифузії  $x_{st}(u)$  дають можливість встановити вигляд фазової діаграми, що обмежує область існування трьох стаціонарних станів (область бістабільності). Для розрахунку відповідної фазової діаграми  $\alpha(u)$  для кожного значення сили анізотропії вертикальної дифузії  $u$  визначалися критичні значення параметра адсорбції  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  із відповідної залежності  $x_{st}(\alpha)$  при фіксованих значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\epsilon$ . Відповідні результати подано на рис. 5.2а. Звідси випливає, що вся площина  $(\alpha, u)$  розділена на шість різних областей чотирма кривими. Тут суцільні криві (бінодалі) визначають параметри системи  $(\alpha_1(u)$  та  $\alpha_2(u))$ , коли досліджувана система є бістабільною, що реалізується між ними. Штрихпунктирна крива відповідає залежності



**Рисунок 5.2** — Фазові діаграми  $\alpha(u)$  існування області бістабільності: а) при  $\varepsilon = 3.0$  та  $\beta = 0.1$ ; б) при різних значеннях  $\beta$  та  $\varepsilon$

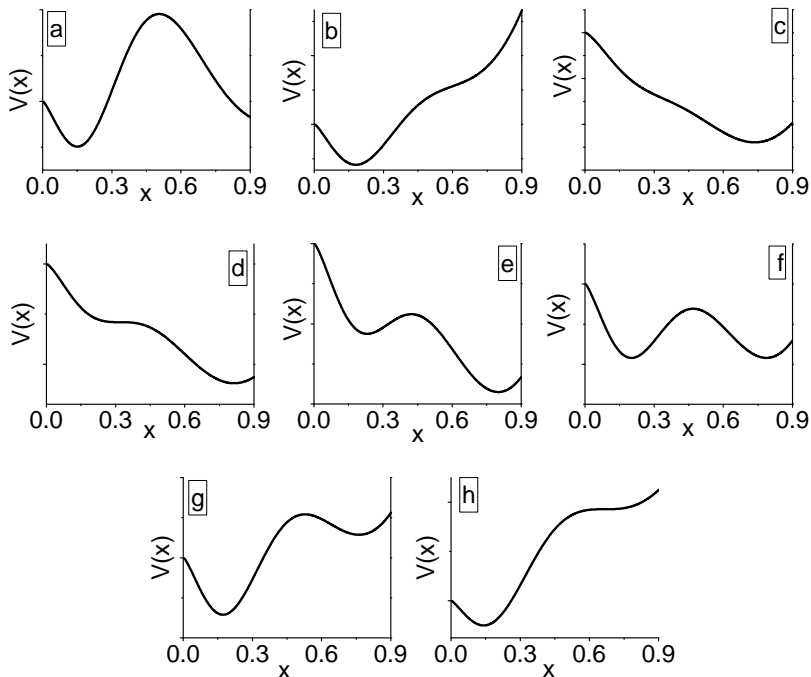
$u_{min}(\alpha)$  (див. рис. 2.2). Вона обмежує область бістабільності зліва значеннями параметрів системи, коли виконується співвідношення  $x \leq x_{max}$ . У середині області I співвідношення  $x_{st} \leq x_{max}$  не виконується і фізично реалізованого стаціонарного значення концентрації адсорбату не існує. В областях III та IV фазової діаграми  $\alpha(u)$  си-

стема є моностабільною, з одним стаціонарним станом незалежно від значень параметрів системи; в областях II, V та VI реалізується більше ніж один стаціонарний стан.

Варто відзначити, що область бістабільності системи, обмежена суцільними кривими (знизу та зверху) та штрих-пунктирною кривою (зліва), обмежена справа значенням  $u_3$ . Крім того, детальний аналіз нижньої бінодалі дозволяє визначити характерні значення коефіцієнта адсорбції:  $\alpha_{c1} = \alpha(u_1) = \alpha(u_3)$  та  $\alpha_{c2} = \alpha(u_2)$ , де значення  $u_2$  може бути визначене з рівняння  $\partial_u \alpha = 0$ . При фіксованому  $\alpha$ , взятому з інтервалу  $\alpha_{c1} < \alpha < \alpha_{c2}$ , збільшення сили анізотропії  $u$  приводить до реверсивної картини фазових переходів першого роду (див. залежність  $x_{st}(u)$  при  $\alpha = 0.06$  на рис. 5.1).

На рис. 5.2б показано характер зміни області бістабільності шляхом варіювання енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  та ширини тераси багаточастичастих структур  $\beta$ . З отриманих даних випливає, що зі збільшенням  $\beta$  область бістабільності звужується як за значеннями коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , так і за значеннями сили анізотропії  $u$  (пор. штрихпунктирні та штрихові криві на рис. 5.2б). Збільшення енергії взаємодії приводить до розширення області бістабільності за значеннями сили анізотропії, звуження за коефіцієнтом адсорбції та появи інтервалу  $(\alpha_{c1}, \alpha_{c2})$  реалізації реверсивних фазових переходів першого роду (пор. суцільну та штрихпунктирні криві на рис. 5.2б).

Для детального аналізу станів системи проаналізуємо характер зміни ефективного потенціалу  $V(x) = -\int f(x)dx$  у кожній області фазової діаграми  $\alpha(u)$  з рис. 5.2а, а також при значеннях  $\alpha$  та  $u$ , що відповідають бінодалям (суцільні криві на рис. 5.2а). У такому разі положення екстремумів потенціалу  $V(x)$  відповідають стаціонарним станам: мінімуми  $V(x)$  відповідають стійким станам, максимуми – нестійким. Розраховані потенціали в точках  $a$ – $h$  з рис. 5.2а показано на рис. 5.3. Так, в області II система характеризується одним стійким і одним нестійким станами (один мінімум і один максимум залежності  $V(x)$  в точці  $a$  на рис. 5.3а). Области III і IV відповідають параметрам системи, коли система характеризується єдиним стаціонарним станом з низькою та високою густиною адсорбату відповідно (див. панелі b та c на рис. 5.3 для точок  $b$  та  $c$  на



**Рисунок 5.3** — Вигляд ефективного потенціалу  $V(x)$  при  $\varepsilon = 3.5$ ,  $\beta = 0.1$  та різних значеннях параметрів  $\alpha$  та  $u$

рис. 5.2а). Фіксуючи силу анізотропії  $u < u_3$  зі зменшенням коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , ми переходимо з області IV одного стану високої щільності (точка  $c$ ) до області бістабільності V (точка  $e$ ) через бінодаль (точка  $d$ ). У такому разі з'являється додатковий мінімум потенціалу  $V(x)$  і система перебуває у стані високої щільності (мінімум при великих  $x$  глибше). Два мінімуми потенціалу  $V(x)$  стають еквівалентними при значеннях параметрів системи, що відповідають спінодалі (штрихова крива на рис. 5.2а), що подано на панелі  $f$  на рис. 5.3. Подальше зниження коефіцієнта адсорбції приводить до переходу бістабільної системи у стан низької щільності (див. панель  $g$  на рис. 5.3). Перехід від області бістабільності VI до області існування єдиного стаціонарного значення III відбувається через перетин бінодалі (точка  $h$ ), коли вироджується мінімум потенціалу при великих  $x$  (див. панель  $h$  на рис. 5.3).

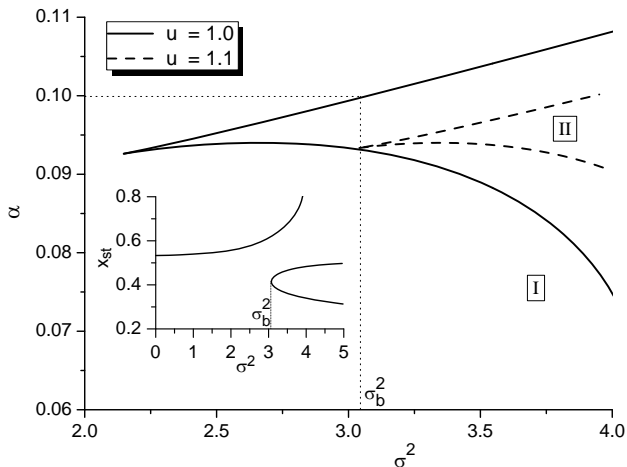
### 5.1.2. Переходи від розрідженої до щільної фази у бістабільній системі

Відомо, що як внутрішні флуктуації, які задовольняють флуктуаційно-дисипативну теорему, так і зовнішні флуктуації можуть індукувати фазові переходи в складних системах (див., наприклад, [209, 223, 224]). У цьому розділі ми встановимо вплив уведених зовнішніх флуктуацій напруженості електричного поля з інтенсивністю  $\sigma^2$  на стійкість однорідного стану  $x_{st}$ , який визначається з рівняння

$$f(x_{st}) + \sigma^2 g(x_{st}) \left. \frac{dg(x)}{dx} \right|_{x=x_{st}} = 0, \quad (5.1)$$

де  $f(x)$  та  $g(x)$  визначаються рівняннями (2.59) та (2.60) відповідно. Біфуркаційну діаграму  $x_{st}(\sigma^2)$  при  $\varepsilon = 3.5$ ,  $u = 1.0$  та  $\alpha = 0.1$  наведено на вставці на рис. 5.4. З отриманої залежності випливає, що при збільшенні інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  відбувається перехід першого роду при  $\sigma^2 = \sigma_b^2$ . Варіюючи коефіцієнт адсорбції  $\alpha$ , можна встановити критичне значення інтенсивності шуму, що відповідає умові реалізації такої біфуркації. Відповідна фазова діаграма  $\alpha(\sigma^2)$  показана як основний графік на рис. 5.4 для різних значень сили анізотропії  $u$ . Тут в області I система характеризується єдиним стаціонарним станом  $x_{st}$ ; в області II (всередині відповідної обмеженої області) система є бістабільною. Бачимо, що збільшення сили анізотропії  $u$  вимагає підвищених значень інтенсивності її флуктуацій  $\sigma^2$  для реалізації переходу першого роду. Отже, конкуренція детермінованої та стохастичної частин зовнішнього потоку, індукованого електричним полем поблизу підкладки, керує фазовими переходами першого роду в цій системі.

Далі нами буде досліджено переходи від стану з низькою густиною адсорбату до стану з високою концентрацією адсорбату в бістабільних системах плазма-конденсат з урахуванням анізотропії у переходах адатомів між сусідніми шарами, викликаной дією підведеного до підкладки електричного поля. У рамках узагальненої одношарової моделі буде досліджено ефекти, пов'язані з періодичними коливаннями та флуктуаціями напруженості електричного поля. Буде встановлено особливості зовнішнього впливу на середній час переходу від стану з низькою густиною адсорбату до стану



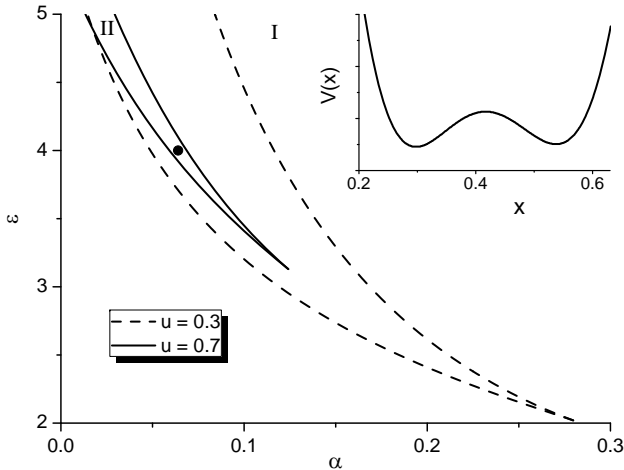
**Рисунок 5.4** — Фазова діаграма однорідної системи при  $\varepsilon = 3.5$  та різних значеннях сили анізотропії  $u$ . На вставці наведено біфуркаційну діаграму  $x_{st}(\sigma^2)$  при  $u = 1.0$  та  $\alpha = 0.1$

з високою концентрацією адсорбату у моделі, що описується потенціалом  $V(x) = -\int f(x)dx$ .

Фазову діаграму, що ілюструє вплив напруженості електричного поля на стани системи, наведено на рис. 5.5. В середині області II система є бістабільною. З рисунка видно, що збільшення напруженості електричного поля звужує область бістабільності по коефіцієнту адсорбції  $\alpha$  та потребує більших значень енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  для її реалізації. Потенціал  $V(x) = -\int f(x)dx$ , показаний на вставці, відповідає спінодалі та отриманий при  $\alpha = 0.064$ ,  $\varepsilon = 4.0$  та  $u = 0.7$  (чорна точка всередині клину на рис. 5.5). З аналізу однорідного рівняння (2.20) з (2.62) випливає, що при  $x = x_0$ , коли  $\gamma(x_0) = 0$  вплив електричного поля біля підкладки на концентрацію адсорбату зникає, рівноважна система описується лише адсорбцією, десорбцією та ізотропною вертикальною дифузією. При цьому  $x_0$  не є поглинаючою точкою (границею), оскільки  $f(x_0) \neq 0$ .

Зазвичай комбінований ефект впливу періодичної та стохастичної сили у бістабільних потенціалах приводить до стохастичного резонансу. Згідно з цим ефектом слабка періодична сила рухає ефективну броунівську частинку, що знаходиться в одному мінімумі

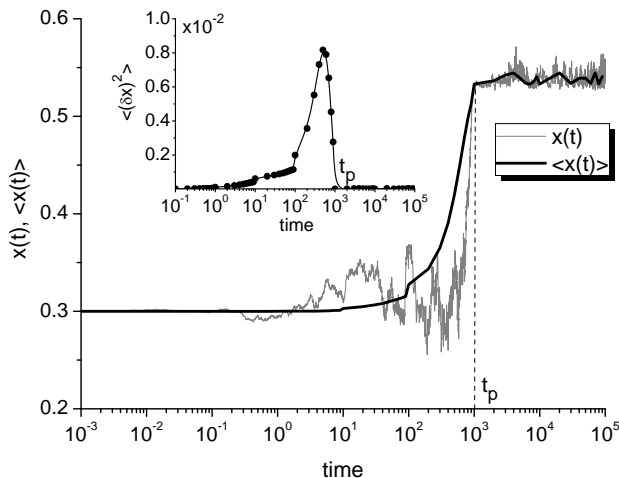




**Рисунок 5.5** — Фазова діаграма системи плазма-конденсат, що описується рівнянням  $\partial_t x = f(x)$ : I – область моностабільності, II – область бістабільності

потенціалу  $V$ , до максимуму потенціалу, і у разі, коли періодична сила синхронізується зі стохастичною, остання перекидає броунівську частинку через потенціальний бар'єр та відбувається перехід між двома стаціонарними станами. Далі досліджено переходи системи плазма-конденсат зі стану з малою густиною адсорбату до стану з високою густиною адсорбату. Для цього зафіксуємо основні параметри системи, взявши  $\alpha = 0.064$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $u = 0.7$  (чорна точка всередині клину на рис. 5.5) та будемо розраховувати середній час, необхідний для такого переходу залежно від параметрів періодичного та стохастичного навантаження. Для цього будемо проводити числове моделювання однорідної системи для  $10^4$  точок із використанням методів розрахунків на графічних картах, розв'язуючи рівняння Ланжевена (2.20) з (2.62) та  $\nabla x = 0$  з кроком інтегрування за часом  $\Delta t = 0.001$ . Такі розрахунки дають суттєве прискорення (порядку 500 разів) в отриманні результатів порівняно із відповідними розрахунками на процесорі для конкретної задачі.

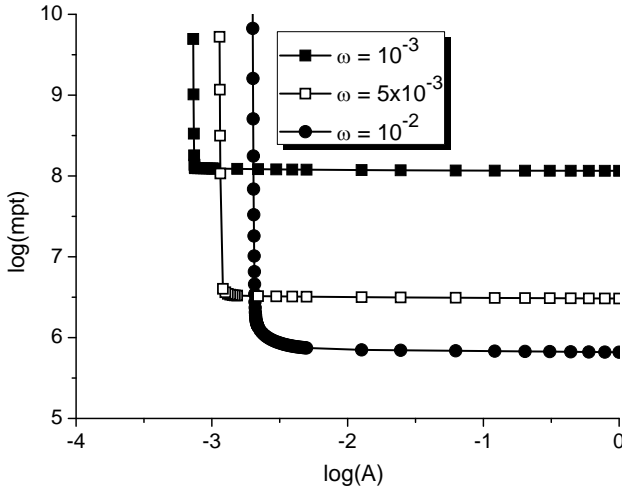
На рис. 5.6 наведено еволюцію концентрації адсорбату (одна реалізація представлена сірим кольором) та середньої концентрації



**Рисунок 5.6** — Еволюція концентрації адсорбату (одна реалізація представлена сірим кольором) та середньої концентрації, усередненої за  $10^4$  реалізаціями (чорна крива). На вставці наведено залежність дисперсії. Результати отримано при  $A = 0.06$  та  $\omega = 10^{-3}$ ,  $\sigma^2 = 0.05$

адсорбату, усередненої за  $10^4$  реалізаціями (чорна крива). В усіх симуляціях як початкові умови для концентрації адсорбату було обрано мінімум потенціалу  $V(x)$ , що відповідає стаціонарному стану з низькою густиною. З отриманих результатів випливає, що протягом еволюції системи комбінований ефект впливу періодичної та стохастичної сил приводить до переходу системи у стаціонарний стан з високою концентрацією адсорбату. Цей перехід відбувається в середньому за час  $t_p$ , коли дисперсія  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  для ансамблю траєкторій спадає до нуля після максимального значення (див. вставку на рис. 5.6).

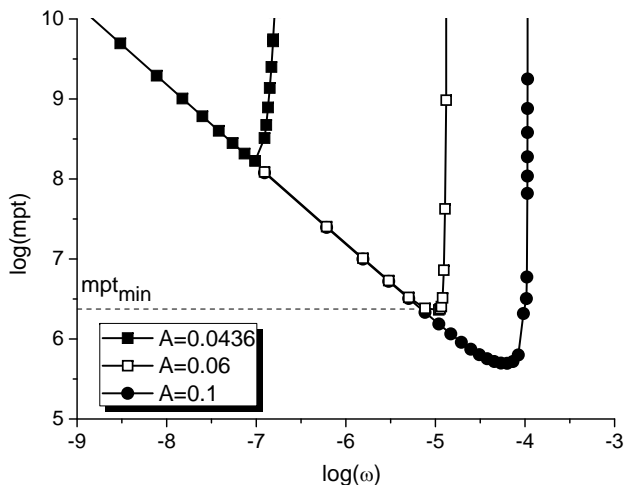
Далі будемо досліджувати вплив періодичного навантаження (амплітуди періодичних коливань  $A$  та їх частоти  $\omega$ ) та флуктуацій інтенсивності  $\sigma^2$  на середній час ( $mpt$ ) переходу зі стану з низькою густиною адсорбату (розріджена фаза), що відповідає мінімуму потенціалу  $V(x)$  з малим значенням  $x$ , до стану з високою густиною адсорбату (щільна фаза), що відповідає мінімуму



**Рисунок 5.7** — Залежності середнього часу переходу  $mpt$  з розрідженої до щільної фази при  $\sigma^2 = 10^{-5}$  від амплітуди періодичної сили  $A$  та різних значеннях частоти коливань  $\omega$

$V(x)$  з великим значенням  $x$ , який визначається наступним чином:  $mpt = N^{-1} \sum_{i=1}^N t_p$  з  $N = 10^4$  реалізацій. Спершу ми сконцентруємо нашу увагу на дослідженні впливу періодичного навантаження у границі малих флуктуацій з  $\sigma^2 = 10^{-5}$ . Залежності середнього часу переходу  $mpt$  з розрідженої до щільної фази від амплітуди періодичної сили  $A$  та різних значеннях частоти коливань  $\omega$  наведено на рис. 5.7.

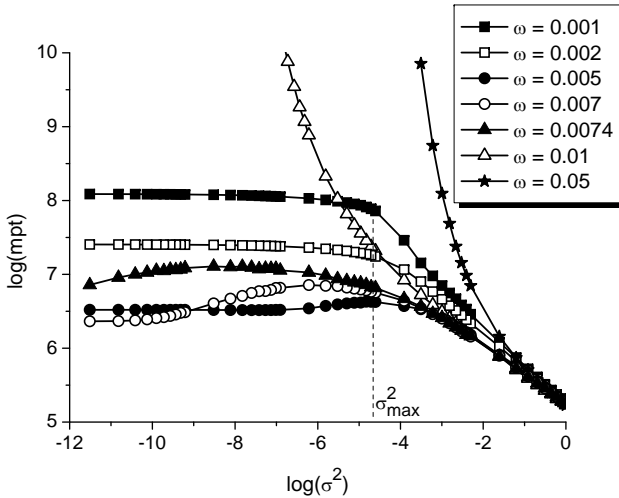
З рис. 5.7 випливає, що при малих значеннях амплітуди періодичної сили  $A$  перехід із розрідженої до щільної фази стає неможливим у зв'язку з тим, що  $\log(mpt) \rightarrow \infty$  незалежно від частоти  $\omega$ . Зі збільшенням амплітуди  $A$  значення часу переходу  $mpt$  різко зменшується та набуває незмінних значень при великих значеннях  $A$ . Збільшення частоти періодичної сили  $\omega$  потребує підвищених значень амплітуди  $A$  для переходу до щільної фази, з одного боку, та приводить до зменшення часу переходу при великих значеннях амплітуди  $A$ , з іншого боку. Залежності  $mpt$  від частоти  $\omega$  при різних значеннях амплітуди  $A$  показані на рис. 5.8. Тут спостерігається



**Рисунок 5.8** — Залежності середнього часу переходу  $mpt$  з розрідженої до щільної фази при  $\sigma^2 = 10^{-5}$  від частоти  $\omega$  при різних значеннях амплітуди  $A$

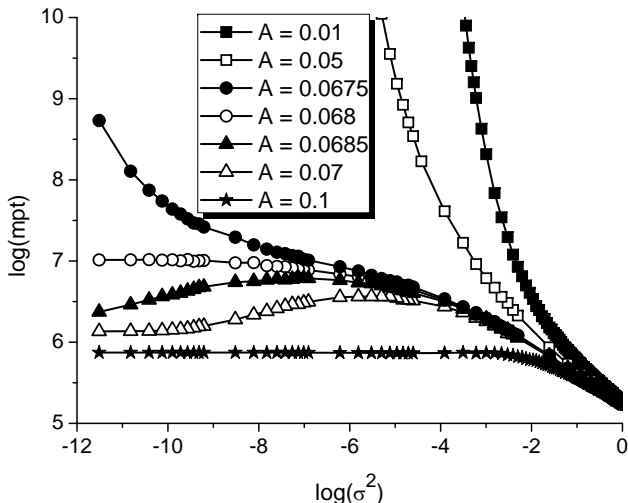
певний випадок синхронізації: при фіксованому значенні амплітуди періодичної сили  $A$  збільшення частоти осциляцій приводить до зменшення часу переходу до щільної фази, поки не досягається мінімальне значення  $mpt_{min}$ ; з подальшим ростом частоти  $\omega$  середній час  $mpt$  збільшується. Крім того, це мінімальне значення часу переходу до щільної фази  $mpt_{min}$  зменшується з ростом амплітуди періодичної сили  $A$ . Таким чином, час, необхідний для переходу системи з розбавленої до щільної фази  $mpt$ , оптимізується з частотою періодичної сили у неадіабатичному режимі.

Далі проаналізуємо зміну в значенні часу переходу  $mpt$  при зміні інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  та різних значень амплітуди  $A$  та частоти  $\omega$  періодичної сили. Відповідні залежності  $mpt(\sigma^2)$  при  $A = 0.06$  та різних значеннях частоти  $\omega$  наведено на рис. 5.9. З рисунка бачимо, що при малих значеннях частоти періодичної сили  $\omega$  збільшення інтенсивності флуктуацій дещо зменшує час переходу (див. криву з затушованими квадратами при  $\omega = 0.001$  на рис. 5.9). Коли  $\sigma^2$  стає достатньо великим,  $\sigma^2 > \sigma_{max}^2$ , то стохастична сила



**Рисунок 5.9** — Залежності середнього часу переходу  $mpt$  з розрідженої до щільної фази від інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  при  $A = 0.06$  та різних значень частоти коливань  $\omega$

починає відігравати домінуючу роль в динаміці системи і подальше збільшення інтенсивності шуму приводить до суттєвого зменшення часу переходу з розбавленої до щільної фази. Збільшення частоти періодичної сили при малих  $\sigma^2$  діє у спосіб, наведений на рис. 5.8:  $mpt$  зменшується, досягає мінімального значення  $mpt_{min}$  і потім збільшується. При  $\sigma^2 < \sigma_{max}^2$  значення  $mpt_{min}$  слабо збільшується з  $\sigma^2$ . При великих значеннях частоти періодичної сили перехід від розбавленої до щільної фази відбувається при підвищених значеннях інтенсивності флуктуацій. У вузькому інтервалі значень частоти залежність середнього часу переходу системи з розбавленого до щільного стану від інтенсивності флуктуацій напруженості електричного поля проявляє немонотонну поведінку (див. криві з зашумованими та пустими кружками при  $\omega = 0.005$  та  $0.007$  та криву з зашумованими трикутниками при  $\omega = 0.0074$ ). Тут зі збільшенням інтенсивності шуму час переходу до щільної фази збільшується, досягає максимального значення, а потім зменшується. Таким чином, при малих значеннях інтенсивності шуму її збільшення приводить



**Рисунок 5.10** — Залежності середнього часу переходу  $mpt$  з розрідженої до щільної фази від інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  при  $\omega = 0.01$  та різних значень амплітуди  $A$

до затримки в динаміці переходів з розбавленої до щільної фази. Іншими словами, за таких умов комбінованого зовнішнього навантаження реалізується асинхронізація періодичної та стохастичної сили: поки періодична сила рухає броунівську частинку до максимуму бістабільного потенціалу, флуктуації повертають її назад в мінімум потенціалу, що відповідає розбавленій фазі. З подальшим збільшенням інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  шум починає відігравати визначальну роль в динаміці системи та переводить систему до щільної фази через потенціальний бар'єр.

На рис. 5.10 показано залежності середнього часу переходу від інтенсивності флуктуацій при фіксованому значенні частоти періодичної сили  $\omega = 0.01$  та різних значеннях амплітуди періодичної сили  $A$ . З рисунка бачимо, що зі збільшенням амплітуди  $A$  перехід із розбавленої до щільної фази відбувається швидше. Збільшення інтенсивності флуктуацій приводить до: а) зменшення часу переходу від розбавленої до щільної фази при малих значеннях амплітуди періодичної сили; б) затримки у динаміці переходу при підвищених

значеннях амплітуди періодичної сили  $A$ ; в) при підвищених значеннях  $A$  флуктуації визначають динаміку системи при великих значеннях їх інтенсивності.

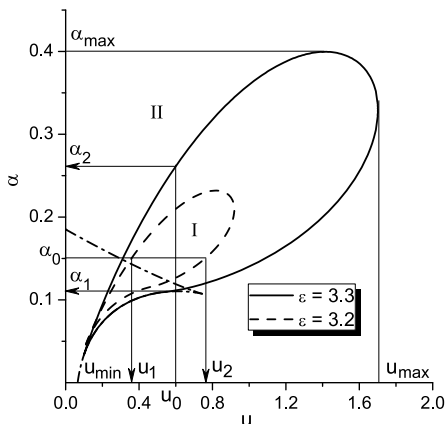
## 5.2. Умови формування стійких відокремлених поверхневих структур

Метою цього розділу є встановлення умов формування відокремлених структур адсорбату на виділеному шарі багаточислової системи при конденсації в системі плазма-конденсат. Для цього нами проведено лінійний аналіз на стійкість однорідного стаціонарного стану  $x_{st}$  до неоднорідних збурень з метою визначення області значень основних параметрів системи, коли просторові збурення приведуть до нестійкості однорідного стану. Будемо розглядати випадок відсутності періодичних змін у напруженості підведеного до підкладки електричного поля, взявши  $A = 0$ .

Для проведення аналізу стаціонарного однорідного стану  $x_{st}$ , визначеного з рівняння (2.62) за умови  $f_p(x) = 0$ , до неоднорідних збурень, скористаємося процедурою, описаною у розділі 3.2.. Для системи плазма-конденсат, що описується реакційно-дифузійним рівнянням (2.20) з реакційною складовою (2.62) та дифузійною складовою (2.63,) показник стійкості  $\lambda(\kappa)$  визначається з рівняння

$$\lambda(\kappa) = \left. \frac{df_p(x)}{dx} \right|_{x=x_{st}} - \kappa^2 [1 - 2\varepsilon\gamma(x_{st}) (1 - \rho_0^2\kappa^2)] + \varepsilon \frac{\Sigma}{2} \left. \frac{d^2\gamma(x_{st})}{dx^2} \right|_{x=x_{st}} \kappa^2, \quad (5.2)$$

де використано позначення  $\gamma(x_{st}) = \mu(x_{st}) (\sqrt{x_{st}} + \beta/2)^2$ . Отже, варіюючи параметри системи та розраховуючи залежність показника стійкості від хвильового числа (5.2), можна знайти умови виникнення просторових нестійкостей. Такий підхід дозволяє отримати фазову діаграму, що ілюструватиме область параметрів системи, коли можливим буде формування відокремлених поверхневих структур на досліджуваному шарі багаточислової системи плазма-конденсат.



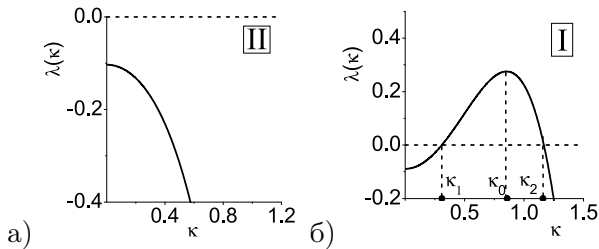
**Рисунок 5.11** — Діаграма стійкості однорідного стаціонарного стану до неоднорідних збурень: при значеннях параметрів системи з області I будуть формуватися відокремлені просторові структури; область II характеризується однорідним розподілом адсорбату на досліджуваному шарі

### 5.2.1. Структурування поверхні в детерміністичній системі

Для дослідження детерміністичної моделі будемо вважати, що інтенсивність флуктуацій напруженості електричного поля  $\sigma^2$  є малою величиною. У такому разі вплив зовнішнього електричного поля опишемо середнім значенням, взявши у подальшому розгляді в рівнянні (2.62)  $\sigma^2 = 0$ . Розглянемо чисто детерміністичну систему, враховуючи флуктуації потоку адсорбату малими, беручи  $\Sigma = 0$ .

Область реалізації відокремлених поверхневих структур подано на рис. 5.11 у площині сила анізотропії вертикальної дифузії — коефіцієнт адсорбції  $(u, \alpha)$ . При значеннях параметрів системи ззовні обмеженої області (область II) з плином часу адсорбат однорідно покриє досліджуваний шар. Типову залежність показника стійкості в області реалізації однорідного розподілу адсорбату (в області II діаграми рис. 5.11) подано на рис. 5.12а. Бачимо, що при всіх значеннях хвильового числа  $\kappa$  показник стійкості набуває від'ємних значень. При значеннях параметрів у середині обмеженої області





**Рисунок 5.12** — Залежності показника стійкості від хвильового числа: а) в області II на діаграмі 5.11; б) в області I на діаграмі 5.11

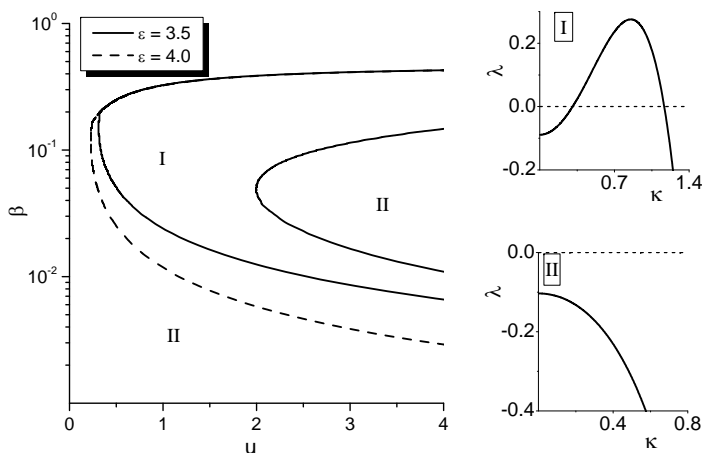
(область I) з плином часу на досліджуваному шарі будуть формуватися відокремлені поверхневі структури. Типову залежність показника стійкості в області I діаграми рис. 5.11 показано на рис. 5.12б. Тут показник стійкості  $\lambda(\kappa)$  набуває позитивних значень в обмеженому інтервалі хвильових чисел  $(\kappa_1, \kappa_2)$ . Це свідчить про те, що в системі будуть формуватися просторові збурення (структури), період розташування яких у  $r$ -просторі прийматиме значення від  $r_1 \propto 1/\kappa_2$  до  $r_2 \propto 1/\kappa_1$ . Аналізуючи отримані залежності  $(u, \alpha)$  при різних  $\varepsilon$  перш за все слід зазначити, що у випадку ізотропної вертикальної дифузії (відсутності електричного поля біля підкладки, що задовольняється умовою  $u = 0$ ) незалежно від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  та енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  реалізація відокремлених структур є неможливою.

Проаналізуємо детально залежність  $(u, \alpha)$  при  $\varepsilon = 3.3$  (див. суцільну криву на рис. 5.11). Область реалізації просторових структур (область I) є обмеженою так, що мінімальне можливе значення коефіцієнта адсорбції  $\alpha_{min}$  прямує до нуля при прямуванні до нуля сили анізотропії вертикальної дифузії. При цьому також існує верхня межа в значеннях як коефіцієнта адсорбції, що визначається значенням  $\alpha_{max}$ , так і сили анізотропії  $u_{max}$ . Отже, фіксуючи значення сили анізотропії вертикальної дифузії (напруженість підведеного до підкладки електричного поля) значенням  $u = u_0$  та збільшуючи коефіцієнт адсорбції (тиск всередині камери)  $\alpha$ , маємо такі структурні перетворення в морфології досліджуваного шару.

При низькому тискові ( $\alpha < \alpha_1$ ) адсорбат одно покриває шар з малою концентрацією (область II нижче суцільної кривої). Тут слабкий тиск у камері не здатен продукувати необхідну концентрацію адсорбату на досліджуваному шарі для кластеризації адатомів з формуванням відокремлених структур. У такому разі адсорбат десорбується з шару або з малою концентрацією рівномірно покриває підкладку. При  $\alpha > \alpha_1$  в області I адатоми здатні формувати відокремлені структури. Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до переходу з області I в область II при  $\alpha = \alpha_2$ , і на поверхні шару реалізується однорідний розподіл адсорбату високої концентрації. Це означає, що інтенсивність процесів адсорбції суттєво переважає процеси десорбції та подавляє анізотропію вертикальної дифузії адатомів. При великих значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha > \alpha_2$  реалізується процес росту поверхні шар за шаром без можливості структурування адсорбату. Таким чином, збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до реверсивного характеру упорядкування (структурування) на досліджуваному шарі.

Аналогічний ефект реверсивності спостерігається і при збільшенні/зменшенні напруженості підведеного до підкладки електричного поля  $u$  при сталому значенні коефіцієнта адсорбції  $\alpha = \alpha_0$ . Тут при малих значеннях сили анізотропії ( $u < u_1$ ) її недостатньо для того, щоб ініціювати процеси формування структур, а при великих  $u > u_2$  сильна анізотропія приводить до суттєвого зменшення концентрації адсорбату на цьому шарі, а отже, неможливим є досягання необхідного пересичення шару адсорбатом, щоб формувалися відокремлені структури. Порівнюючи суцільну та штрихову криві на рис. 5.11 можна побачити, що зменшення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  приводить до звуження області реалізації стійких просторових структур.

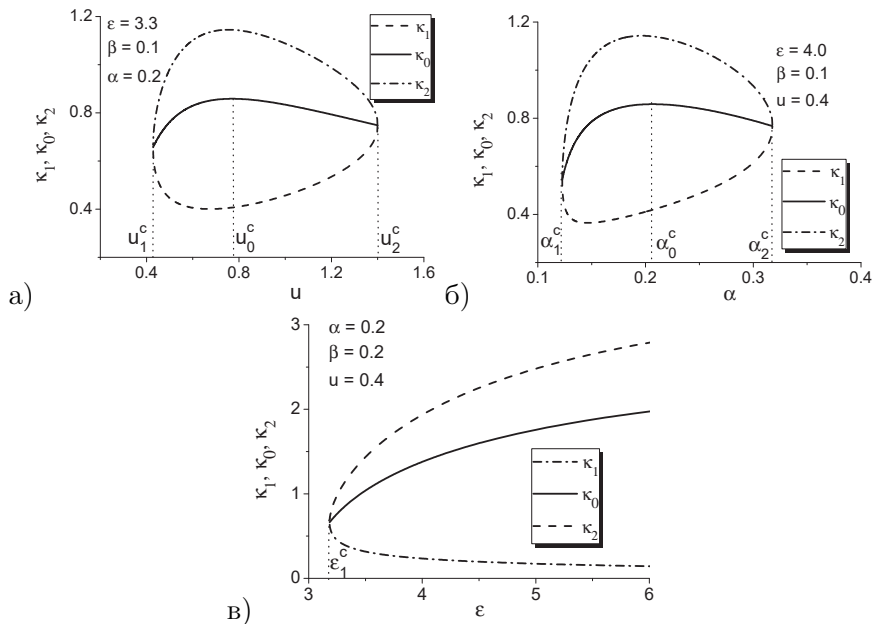
На рис. 5.13 показано зміну критичних значень параметра  $\beta$ , що визначає ширину тераси пірамідальних багатошарових структур при зміні сили анізотропії  $u$ , коли можливим є формування відокремлених просторових структур. З рисунка випливає, що досліджувана модель дозволяє проводити опис процесів формування багатошарових поверхневих структур з різним значенням ширини тераси  $\beta$ . У такому разі для формування більш гладких структур з



**Рисунок 5.13** — Діаграма стійкості  $\alpha = 0.2$ . в області I формуються стаціонарні просторові структури; в області II адсорбат однорідно покриває поверхню

малим значенням ширини тераси необхідним є висока напруженість електричного поля біля підкладки.

Далі розглянемо залежності хвильових чисел  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$ , які визначають границі інтервалу позитивних значень коефіцієнта стійкості  $\lambda$  (див. рис. 5.12), та  $\kappa_0$ , який визначає середній період розташування просторових збурень (відокремлених поверхневих структур) від сили анізотропії вертикальної дифузії  $u$ , коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  та енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$ . Відповідні залежності подано на рис. 5.14а,б,в відповідно. Спочатку розглянемо детально залежність хвильових чисел від сили анізотропії вертикальної дифузії при фіксованих інших параметрах системи (див. рис. 5.14а). Звідси випливає, що при  $u < u_1^c$  вся залежність  $\lambda(\kappa)$  лежить нижче рівня  $\lambda = 0$ . При  $u > u_1^c$  показник стійкості стає позитивним в інтервалі  $(\kappa_1, \kappa_2)$ , який збільшується зі зростанням  $u$ . Тут  $\kappa_0$  збільшується з  $u$ , означаючи утворення нових острівців адсорбату на шарі, що приводить до зменшення середньої відстані між ними в  $r$ -просторі. При  $u > u_0^c$  відстань між поверхневими структурами починає зменшуватися, що означає утворення меншої кількості просторових структур із більшим періодом їх розташування за рахунок анізотропії в



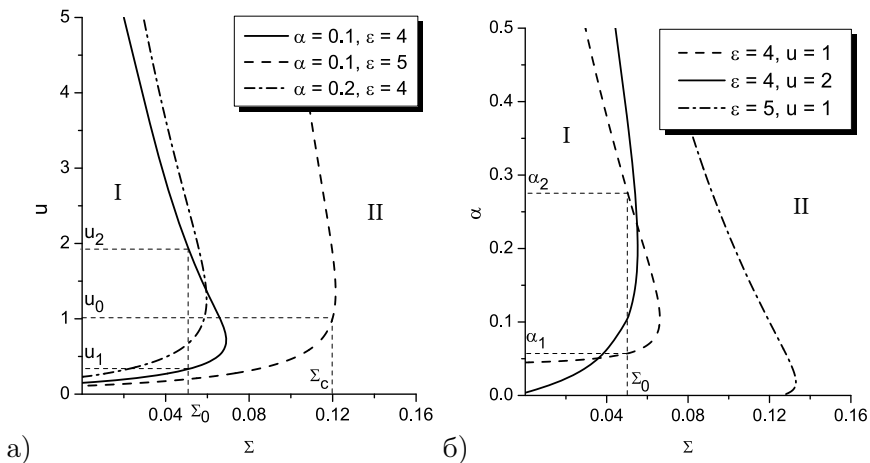
**Рисунок 5.14** — Залежності хвильових чисел  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$ , які визначають границі інтервалу позитивних значень коефіцієнта стійкості  $\lambda$ , та  $\kappa_0$ , який визначає середній період розташування просторових збурень (відокремлених поверхневих структур) від а) сили анізотропії вертикальної дифузії  $u$ ; б) коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ ; в) енергії взаємодії  $\varepsilon$

реакціях перенесення адсорбату між шарами. У випадку  $u > u_2^c$  показник стійкості стає негативним, а сильна анізотропія приводить до того, що у стаціонарному режимі реалізація структур адсорбату є неможливою. Залежності хвильових чисел  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  та  $\kappa_0$  від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , подані на рис. 5.14б, є аналогічними. Реалізація відокремлених структур можлива лише при значеннях  $\alpha$  з інтервалу  $(\alpha_1, \alpha_2)$ . Зменшення залежності  $\kappa_0(\alpha)$  тут означає збільшення лінійного розміру острівців адсорбату. Залежність хвильових чисел від енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  (див. рис. 5.14в) відрізняється топологічно від попередніх двох тим, що тут існує єдине крити-

чне значення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon_1$ , так що при  $\varepsilon > \varepsilon_1$  на поверхні шару будуть формуватися відокремлені структури адсорбату. При цьому збільшення  $\varepsilon$  приводить до зменшення середньої відстані між структурами; розширює інтервал  $(\kappa_1, \kappa_2)$  та приводить до зростання  $\kappa_0$ .

### 5.2.2. Стабілізація системи за рахунок флуктуацій потоку адсорбату

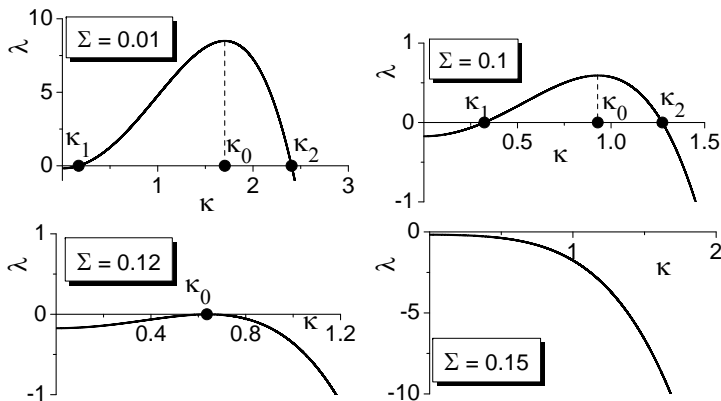
Далі проведемо детальний аналіз впливу флуктуацій поверхневого потоку адсорбату на умови реалізації стаціонарних поверхневих структур, взявши  $\Sigma \neq 0$ . З рівняння на показник стійкості (5.2) випливає, що флуктуації поверхневого потоку адсорбату сприятимуть стабілізації системи внаслідок  $d_{xx}^2 \gamma(x)|_{x=x_{st}} < 0$ . Аналізуючи



**Рисунок 5.15** — Діаграми стійкості: в області I формуються відокремлені поверхневі структури; в області II адсорбат однорідно покриває шар

показник стійкості  $\lambda(\kappa)$  при варіюванні основних керуючих параметрів системи та інтенсивності флуктуацій потоку адсорбату, було отримано діаграми стійкості, наведені на рис. 5.15.

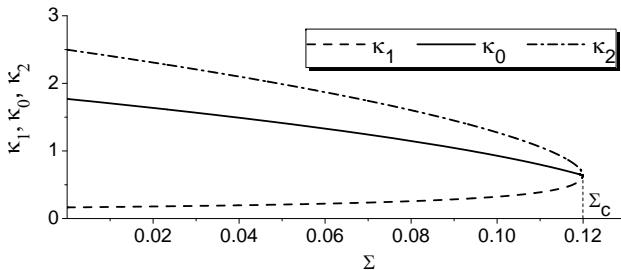
З отриманих результатів випливає, що збільшення інтенсивно-



**Рисунок 5.16** — Залежності показника стійкості  $\lambda$  від перенормованого хвильового числа  $\kappa$  при різних значеннях інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$  при  $\varepsilon = 5$ ,  $u = 1$ ,  $\alpha = 0.1$

сті флуктуацій потоку адсорбату приводить до переходу системи з області формування стаціонарних відокремлених просторових структур до області однорідного розподілу адсорбату на шарі при критичному значенні інтенсивності флуктуацій  $\Sigma_c$  (див. рис. 5.15а). При фіксованих значеннях інтенсивності шуму потоку адсорбату  $\Sigma$  збільшення сили анізотропії  $u$  або коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  приводить до реверсивного процесу упорядкування поверхні, що супроводжується формуванням стаціонарних просторових структур (див. рис. 5.15а,б відповідно).

Типові залежності показника стійкості  $\lambda(\kappa)$  при різних значеннях інтенсивності флуктуацій потоку адсорбату наведено на рис. 5.16. З рисунка випливає, що з ростом інтенсивності флуктуацій потоку адсорбату вся залежність  $\lambda(\kappa)$  зміщується в бік негативних значень, означаючи перехід від структурування до однорідного стану. Залежності перенормованих хвильових чисел  $\kappa_1$ ,  $\kappa_0$  та  $\kappa_2$  від інтенсивності шуму  $\Sigma$  при інших фіксованих параметрах системи подано на рис. 5.17. Спадаюча залежність періоду просторових збурень  $\kappa_0$  означає збільшення середньої відстані між відокремленими поверхневими структурами. Принциповим є той факт, що при

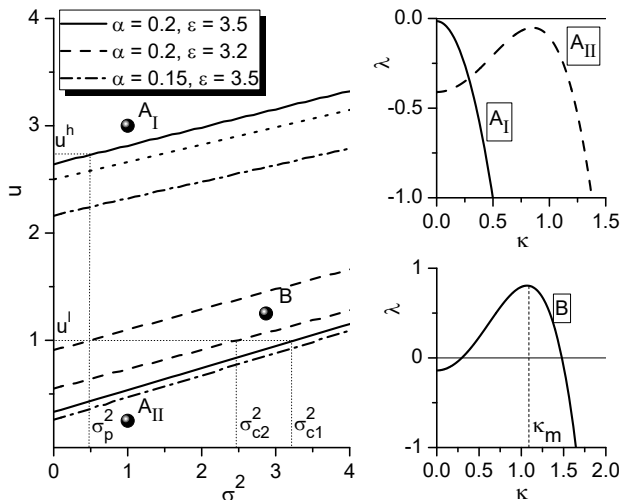


**Рисунок 5.17** — Залежності хвильових чисел  $\kappa_1$ ,  $\kappa_0$ ,  $\kappa_2$  від інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$  при:  $\varepsilon = 5$ ,  $u = 1$ ,  $\alpha = 0.1$

$\Sigma = \Sigma_c$  маємо  $\kappa_0 \neq 0$ . Це означає, що у границі  $\Sigma \rightarrow \Sigma_c - 0$  поверхня шару характеризується скінченною кількістю поверхневих структур з фіксованою середньою відстанню між ними.

### 5.2.3. Структурування, індуковане флуктуаціями зовнішнього поля

Проведемо аналіз впливу флуктуацій напруженості підведеного до підкладки зовнішнього електричного поля, що характеризується інтенсивністю  $\sigma^2$ , на можливість реалізації стійких поверхневих структур, взявши  $\Sigma = 0$ . Розрахована діаграма стійкості в координатах  $(\sigma^2, u)$  при різних значеннях  $\alpha$  і  $\varepsilon$  показана на лівій панелі на рис. 5.18. Тут, усередині областей  $A_I$  та  $A_{II}$  показник стійкості набуває від'ємних значень при всіх  $\kappa > 0$  (див. типову залежність  $\lambda(\kappa)$  на правій панелі вгорі на рис. 5.18). В області  $B$ , обмеженій кривими однакового типу, показник стійкості  $\lambda(\kappa)$  набуває позитивних значень в інтервалі  $(\kappa_1, \kappa_2)$ . Типова залежність показника стійкості  $\lambda$  від хвильового числа  $\kappa$  усередині області  $B$  показана на правій панелі внизу на рис. 5.18. Розглянемо спочатку вплив конкуренції регулярної та стохастичної частин зовнішнього потоку  $u$  та  $\sigma^2$  на стійкість стаціонарного однорідного стану  $x_{st}$  до неоднорідних збурень при  $\alpha = 0.2$  та  $\varepsilon = 3.5$ , що зображено суцільними кривими на лівій панелі на рис. 5.18. З цього випливає, що в разі сильної анізотропії ( $u = u^h$ ) у квазідетермінованій системі ( $\sigma^2 \rightarrow 0$ ) швид-

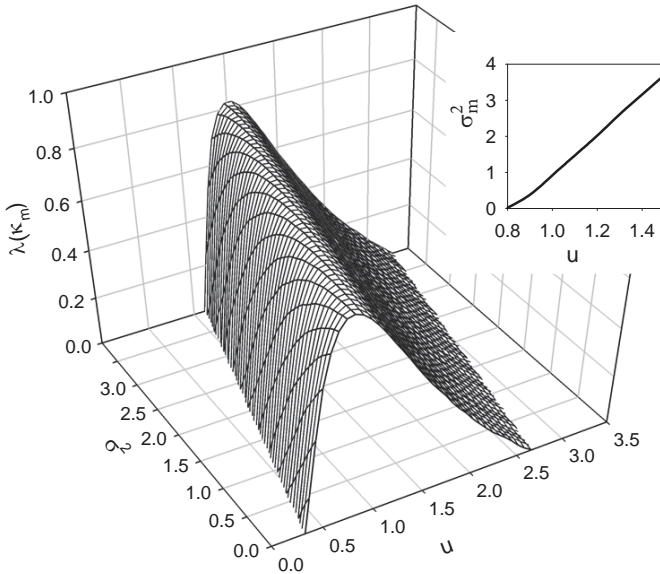


**Рисунок 5.18** — Діаграма стійкості  $u(\sigma^2)$  (ліва панель) та показники стійкості  $\lambda(\kappa)$  (права панель) у різних областях діаграми стійкості

кий рух адатомів знизу вгору приводить до зниження концентрації адсорбату на шарі і пересичення концентрації адсорбату, необхідне для формування структур, не досягається. Збільшення інтенсивності шуму індукує формування структур у системі при  $\sigma^2 = \sigma_p^2$  (перехід з області  $A_I$  в область  $B$ ). При подальшому збільшенні  $\sigma^2$  зростаюча поверхня залишається структурованою. При проміжних значеннях сили анізотропії  $u = u^l$  навіть у детермінованій системі поверхневі структури будуть стійкими. Тут збільшення інтенсивності шуму  $\sigma^2$  забезпечує стабілізацію однорідного стану  $x_{st}$  при  $\sigma^2 = \sigma_{c1}^2$ .

Зменшення сили взаємодії  $\varepsilon$  при фіксованому коефіцієнті адсорбції  $\alpha$  приводить до звуження області  $B$ , де можливе утворення стійких структур (див. штрихові криві на лівій панелі на рис. 5.18). Тут при фіксованих значеннях детермінованої частини зовнішнього потоку  $u = u^l$  реалізуються індуковані шумом реверсивні процеси структурування поверхні: у випадках,  $0 \leq \sigma^2 < \sigma_p^2$  та  $\sigma^2 > \sigma_{c2}^2$  адсорбат однорідно розподілятиметься на шарі, а формування структур є неможливим; при  $\sigma^2 \in (\sigma_p^2, \sigma_{c2}^2)$  у процесі конденсації будуть





**Рисунок 5.19** — Залежність показника стійкості  $\lambda$ , розрахованого для найбільш нестійкої моди  $\kappa_m$  при  $\alpha = 0.2$  та  $\varepsilon = 3.2$

реалізовуватися відокремлені поверхневі структури. Зменшення коефіцієнта адсорбції приводить до зменшення критичних значень сили анізотропії  $u$ , коли можливе формування стійких структур (пор. суцільні та штрихпунктирні криві на лівій панелі на рис. 5.18). Пунктирна крива на лівій панелі на рис. 5.18 відповідає співвідношенню  $u = 2.5 + 0.16188\sigma^2$  при  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 3.5$  і буде обговорюватися у наступному розділі при числовому моделюванні.

Залежність максимального значення показника стійкості, що відповідає найбільш нестійкій моді  $k_m$  (див. праву нижню панель на рис. 5.18) від сили анізотропії  $u$  та інтенсивності шуму  $\sigma^2$  при фіксованих  $\alpha = 0.2$  та  $\varepsilon = 3.5$  (суцільні криві на рис. 5.18), показано на рис. 5.19. Бачимо, що при збільшенні детерміністичної або стохастичної частини зовнішнього потоку значення показника стійкості  $\lambda(\kappa_m)$  характеризується наявністю максимального значення. Це означає, що просторовий порядок системи збільшується, досягає ма-

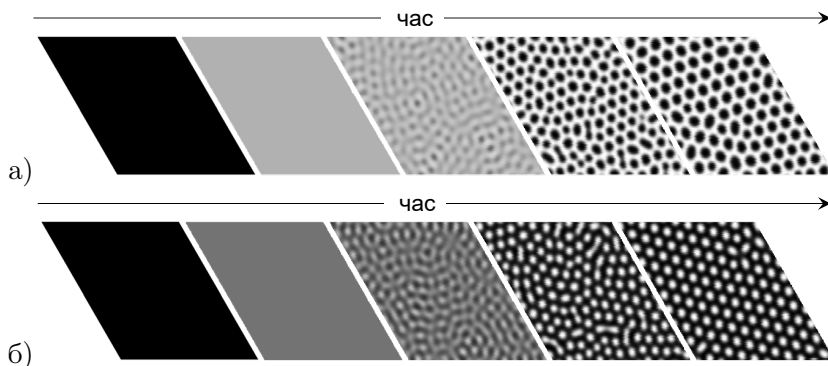
ксимального значення і потім зменшується з ростом як  $u$ , так і  $\sigma^2$ . Значення  $\sigma_m^2$ , яке відповідає максимально упорядкованій поверхні, збільшується з ростом  $u$ , що показано на вставці на рис. 5.19. Крім того, зі збільшенням сили анізотропії  $u$ , враховуючи  $\sigma^2 = \sigma_m^2(u)$  зі вставки на рис. 5.19, максимальне значення показника стійкості  $\lambda(\kappa_m)$  збільшується. Отже, збільшення як стохастичної, так і детерміністичної частини зовнішнього потоку сприяє формуванню добре впорядкованої поверхні при осадженні в системі плазма-конденсат. Така немонотонна залежність максимального значення показника стійкості від детерміністичної та стохастичної частин зовнішнього потоку означає зміну типу поверхневих структур, що реалізуються при осадженні.

### 5.3. Числове моделювання динаміки росту поверхневих структур

Далі будемо проводити числові симуляції, розв'язуючи рівняння Ланжевена (2.20) з реакційною та дифузійною складовими (2.62) та (2.63) відповідно на двовимірній трикутній ґратниці з лінійним розміром  $L = 256\Delta x \simeq 40L_D$  та періодичними граничними умовами. Просторові похідні розраховувались за схемою, наведеною у розділі 3.3.. Крок інтегрування за часом становив величину  $\Delta t = 10^{-3}$ , крок інтегрування у просторі  $\Delta x = 0.5$ . За початкові умови було обрано Гаусів розподіл з  $\langle x(\mathbf{r}, 0) \rangle = \langle (\delta x(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 10^{-2}$ .

#### 5.3.1. Контролювання морфологією поверхні в границі слабких флуктуацій

У цьому розділі встановимо режими контролю динамікою росту поверхні, її морфологією, типом та розміром поверхневих структур при конденсації у границі слабких флуктуацій, взявши  $\Sigma = \sigma^2 = 0$ , варіюючи коефіцієнт адсорбції (тиск всередині камери), силу анізотропії в переходах адатомів між сусідніми шарами (напруженість підведеного до підкладки електричного поля) та енергію взаємодії адсорбату.

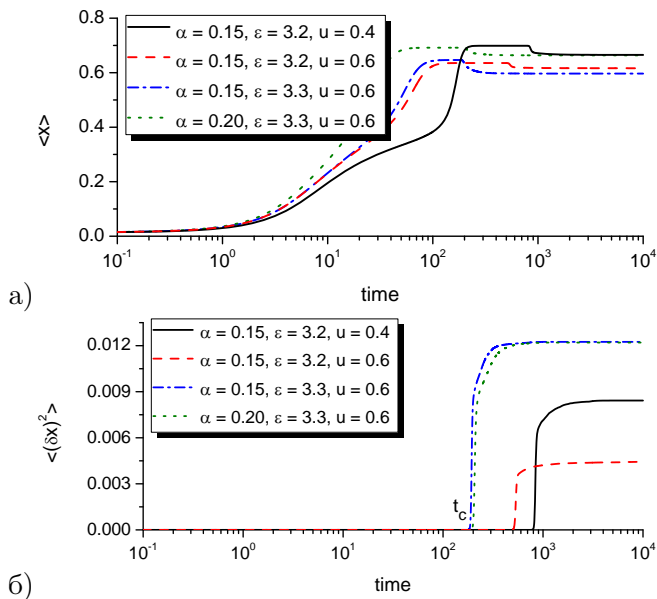


**Рисунок 5.20** — Знімки еволюції системи при  $\alpha = 0.15$ ,  $\varepsilon = 3.2$  та: а)  $u = 0.4$ ; б)  $u = 0.6$

На рис. 5.20а,б наведено знімки еволюції системи при різних значеннях сили анізотропії у переходах адатомів між шарами  $u$ . Тут у відтінках сірого кольору наведено розподіл адсорбату на шарі від чорного (мінімальне значення) до білого (максимальне значення) для кожного моменту часу. З рисунків бачимо, що з плином часу в системі залежно від сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів між шарами реалізуються відокремлені отвори в матриці адсорбату (див. рис. 5.20а) або відокремлені структури адсорбату (див. рис. 5.20б). На рис. 5.21а,б подано еволюцію середньої концентрації адсорбату на шарі  $\langle x \rangle$  та дисперсії поля концентрації  $\langle (\delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$  при різних значеннях керуючих параметрів системи.

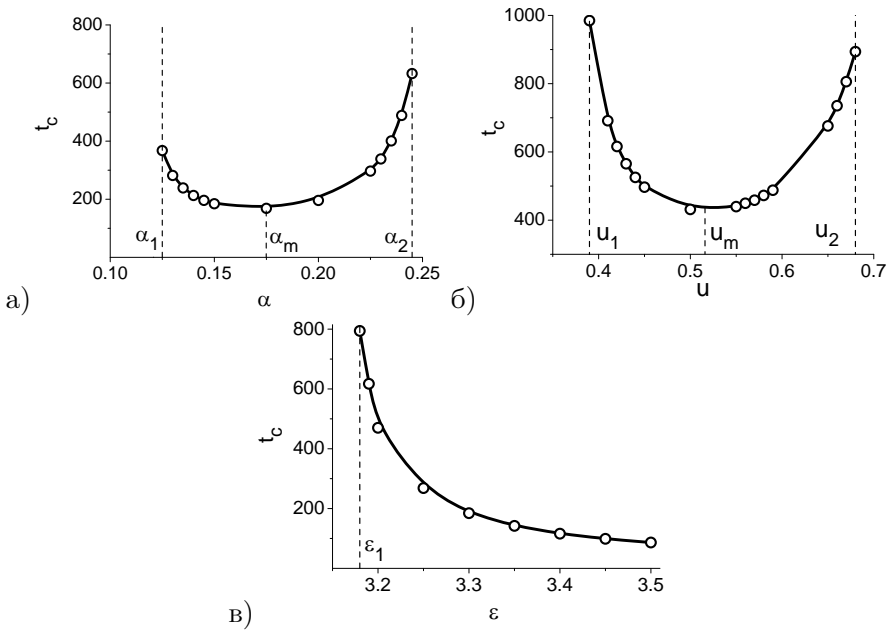
З отриманих результатів випливає, що під час еволюції системи середня концентрація адсорбату на шарі зростає з часом (див. рис. 5.21а). При цьому параметр порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle = 0$  (див. рис. 5.21б) і адсорбат однорідно розподіляється по шару. У момент часу  $t = t_c$  концентрація адсорбату досягає критичного пересичення і параметр порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  починає зростати (див. рис. 5.21б), означаючи початок процесів самоорганізації адсорбату з формуванням отворів у матриці адсорбату (рис. 5.20а), або просторових структур адсорбату (рис. 5.20б) залежно від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , енергії

взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  та сили анізотропії  $u$ . На пізніх стадіях еволюції системи величини  $\langle x \rangle$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  набувають квазістаціонарних значень і на поверхні шару формуються стійкі просторові структури. З рис. 5.21а,б випливає, що збільшення сили анізотропії  $u$  прискорює процеси структуроутворення та приводить до зменшення як стаціонарної концентрації адсорбату,  $\langle x \rangle_{st}$ , так і параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  (пор. суцільну та штрихову криві). Збільшення енергії взаємодії  $\varepsilon$  приводить до аналогічних результатів, проте стаціонарне значення параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  набуває більших значень, що свідчить про реалізацію більш упорядкованої просторової конфігурації (див. штрихову та штрихпунктирну криві на рис. 5.21а,б). Збільшення коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  приводить до затримки у процесах упорядкування поверхні та збільшення концентрації адсорбату (пор. штрихпунктирну та пунктирну криві на рис. 5.21а,б).



**Рисунок 5.21** — Еволюція: а) середньої концентрації адсорбату та б) дисперсії поля концентрації при різних значеннях параметрів системи

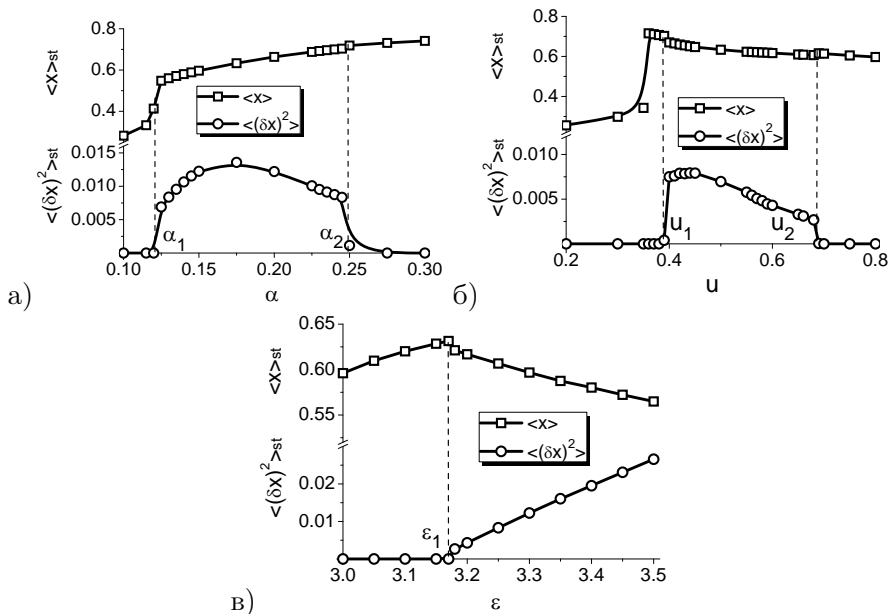
За результатами аналізу досліджуваної системи плазма-конденсат на стійкість впливає, що формування стаціонарних просторових структур можливе в обмеженій області коефіцієнта адсорбції  $\alpha \in (\alpha_1, \alpha_2)$  та сили анізотропії переходів адатомів між шарами  $u \in (u_1, u_2)$  (див. рис. 5.11). Шляхом варіювання керуючих параметрів будемо аналізувати значення моменту часу  $t_c$ , коли починають реалізуватися процеси формування структур (коли починає зростати параметр порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle$ ). Відповідні залежності показані на рис. 5.22. З отриманих результатів випливає, що при фіксованому



**Рисунок 5.22** — Залежності моменту часу  $t_c$ , коли починають реалізуватися процеси формування структур при: а)  $\epsilon = 3.3$ ,  $u = 0.6$ ; б)  $\epsilon = 3.2$ ,  $\alpha = 0.15$ ; в)  $\alpha = 0.15$ ,  $u = 0.6$

значенні енергії взаємодії адсорбату  $\epsilon$  і напруженості електричного поля  $u$  збільшення коефіцієнта адсорбції від  $\alpha_1$  приводить до зниження  $t_c$ , що означає прискорення процесів упорядкування (див. рис. 5.22а). Момент часу  $t_c$  оптимізується з коефіцієнтом адсорб-

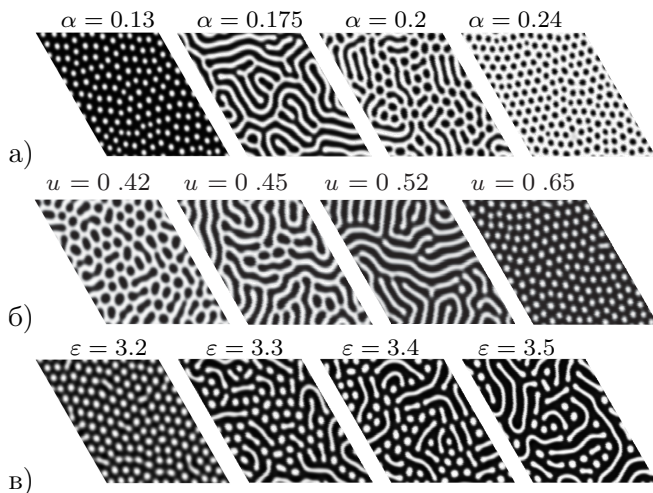
ції  $\alpha$ , досягаючи мінімального значення при  $\alpha = \alpha_m$ . Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції призводить до затримки в динаміці упорядкування, оскільки  $t_c$  зростає з  $\alpha$ . Аналогічна ситуація спостерігається також зі зміною сили анізотропії  $u$  при інших фіксованих параметрах: в інтервалі  $(u_1, u_2)$  значення моменту часу початку упорядкування в системі  $t_c$  досягає мінімального значення при  $u = u_m$  (рис. 5.22б). Збільшення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  приводить до прискорення процесів упорядкування ( $t_c$  спадає з  $\varepsilon$ ) за умови, коли  $\varepsilon$  перевищує критичне значення  $\varepsilon_1$  (див. рис. 5.22в). Слід зазначити, що критичні значення  $\alpha_{1,2}$ ,  $u_{1,2}$  та  $\varepsilon_1$ , отримані в рамках процедури числового моделювання, добре узгоджуються з відповідними значеннями, отриманими в рамках аналізу системи на стійкість (пор. рис. 5.14 та 5.22).



**Рисунок 5.23** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  при: а)  $\varepsilon = 3.3$ ,  $u = 0.6$ ; б)  $\varepsilon = 3.2$ ,  $\alpha = 0.15$ ; в)  $\alpha = 0.15$ ,  $u = 0.6$

Далі розглянемо залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  від керуючих параметрів системи, що наведено на рис. 5.23. З рисунка бачимо, що зі збільшенням коефіцієнта адсорбції значення стаціонарної концентрації адсорбату зростає, тоді як в інтервалі  $\alpha \in (\alpha_1, \alpha_2)$  стаціонарний параметр порядку набуває ненульового значення: він збільшується з нуля до максимального значення, а потім спадає до нуля (див. рис. 5.23а). Зі зміною напруженості електричного поля при  $u < u_1$  величина  $\langle x \rangle_{st}$  зростає, але  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} = 0$ . В інтервалі  $(u_1, u_2)$  збільшення сили анізотропії  $u$  приводить до зменшення значення стаціонарної концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$ , тоді як параметр порядку оптимізується з  $u$  (див. рис. 5.23б). Збільшення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon < \varepsilon_1$  приводить до зростання стаціонарного зростання концентрації адсорбату з  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} = 0$  (див. рис. 5.23в); при  $\varepsilon > \varepsilon_1$  концентрація адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  зменшується з ростом  $\varepsilon$  і поверхня стає більш впорядкованою за рахунок зростання  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  з  $\varepsilon$ . Таким чином, з отриманих результатів у рамках аналізу системи на стійкість та числового моделювання можна зробити висновок, що збільшення напруженості електричного поля поблизу підкладки приводить до реверсивного процесу впорядкування поверхні, що супроводжується процесами формування стаціонарних просторових структур, у багаточастинковій системі плазма-конденсат.

Далі проаналізуємо вплив основних керуючих параметрів системи на зміну морфології поверхні, тип, кількість і лінійний розмір структур адсорбату/отворів, які реалізуються при осадженні в квазістаціонарному режимі (при значному часі). На рис. 5.24а,б,в наведено зміну морфології поверхні при зміні коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , сили анізотропії  $u$  та енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  відповідно. Спочатку розглянемо вплив коефіцієнта адсорбції на морфологію шару (див. рис. 5.24а). З нього випливає, що у випадку  $\alpha > \alpha_1$  на поверхні шару формуються відокремлені острівці адсорбату (див. знімок для значення  $\alpha = 0.13$ ). Зі збільшенням коефіцієнта адсорбції структури зростають в розмірах і стають витягнутими. При  $\alpha \simeq \alpha_m$  (див. рис. 5.22а) отримуємо лабіринтоподібну структуру (див. знімок для  $\alpha = 0.175$ ) і при  $\alpha > \alpha_m$  вона перетворюється в окремі отвори всередині матриці адсорбату (див. знімок для  $\alpha = 0.2$ ). Подальше збіль-

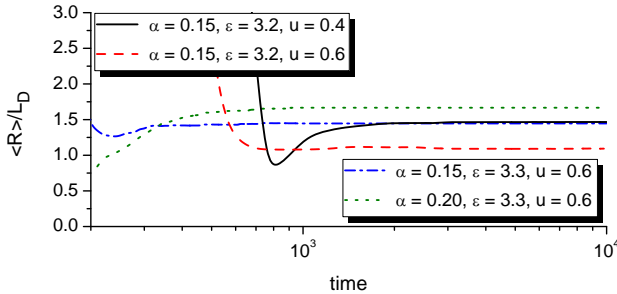


**Рисунок 5.24** — Типові ілюстрації морфології поверхні у квазі-стаціонарному режимі, отримані при: а)  $\varepsilon = 3.3$ ,  $u = 0.6$ ; б)  $\varepsilon = 3.2$ ,  $\alpha = 0.15$ ; в)  $\alpha = 0.15$ ,  $u = 0.6$

шення значення  $\alpha$  дозволяє зменшити лінійні розміри цих отворів, і при  $\alpha > \alpha_2$  адсорбат з високою концентрацією однорідно покриває шар. Аналогічна картина морфологічних перетворень поверхні при зміні коефіцієнта адсорбції спостерігалась при моделюванні процесів конденсації в системі газ-конденсат у попередньому розділі (див. рис. 4.18б). Абсолютно протилежна ситуація відбувається зі збільшенням напруженості підведеного до підкладки електричного поля  $u$  (див. рис. 5.24б). Тут зростання  $u > u_1$  забезпечує перетворення морфології шару з відокремленими отворами всередині матриці адсорбату (знімок для  $u = 0.42$ ) через лабіринтоподібну структуру при  $u \simeq u_m$  (див. рис. 5.22б та знімок для  $u = 0.52$ ) до відокремлених структур адсорбату (знімок для  $u = 0.65$ ). Збільшення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  забезпечує сильну взаємодію сферичних острівців адсорбату і, як наслідок, формування витягнутих структур (див. зміни в морфології шару із зростанням  $\varepsilon$  на рис. 5.24в).

Для встановлення впливу основних керуючих параметрів системи на лінійний розмір поверхневих структур ми використовуємо ме-





**Рисунок 5.25** — Еволюція середнього розміру структур адсорбату/отворів  $\langle R \rangle$ , усередненого за усіма структурами, при різних значеннях керуючих параметрів

тод перколяції та визначимо область  $s_i$  кожного кластера адсорбату/отвору в одиницях  $L_D^2$ . Далі, розглядаючи кожен кластер як диск з тією ж площею, ми визначаємо лінійний розмір (радіус)  $R = \sqrt{s_i/\pi}$  в одиницях  $L_D$ . На рис. 5.25 показано еволюцію середнього розміру структур адсорбату/отворів  $\langle R \rangle$ , усередненого за усіма структурами, при різних значеннях керуючих параметрів. З рисунка випливає, що після інкубаційного періоду (стадії формування та росту) середній розмір просторових структур (як структур адсорбату, так і отворів) досягає стаціонарного значення. Шляхом порівняння суцільної та штрихової кривих, отриманих при різних значеннях напруженості електричного поля  $u$ , маємо, що лінійний розмір острівців адсорбату є меншим за лінійний розмір отворів у матриці адсорбату. Збільшення енергії взаємодії адсорбату  $\epsilon$  (пор. штрихову та пунктирну криві) приводить до збільшення стаціонарного значення середнього лінійного розміру острівців адсорбату внаслідок формування видовжених поверхневих структур. З ростом коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  внаслідок структурного перетворення в морфології поверхні отвори характеризуються більшими розмірами порівняно зі структурами адсорбату.

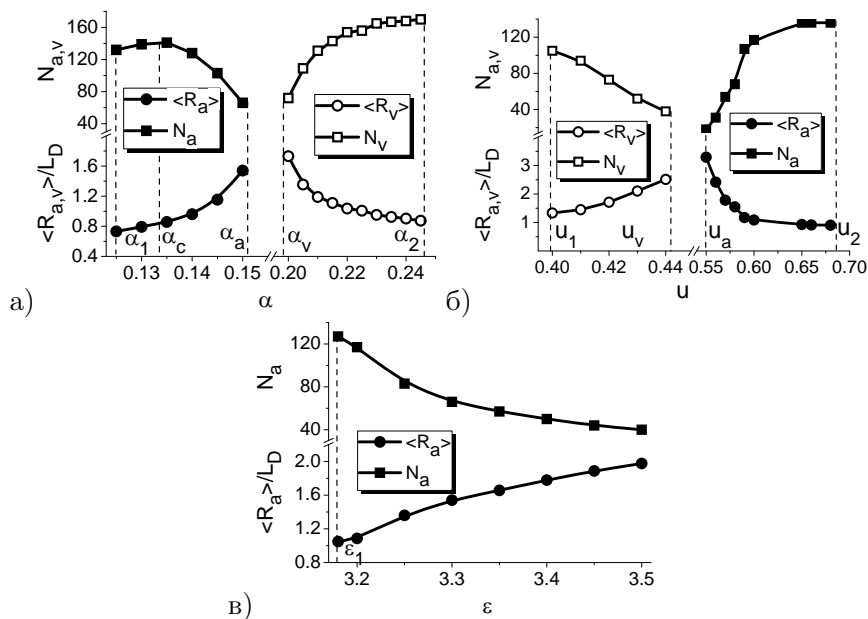
На рис. 5.26 наведено залежності кількості  $N_{a,v}$  відокремлених структур, що реалізуються на поверхні шару, та їхнього середнього розміру  $\langle R_{a,v} \rangle$  від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  (рис. 5.26а), напруженості електричного поля  $u$  (рис. 5.26б) та енергії взаємодії  $\epsilon$  (рис. 5.26в).

Спочатку детально обговоримо залежності  $N_{a,v}(\alpha)$  та  $\langle R_{a,v} \rangle(\alpha)$ . Починаючи зі значення  $\alpha = \alpha_1$ , лінійний розмір відокремлених структур адсорбату  $\langle R_a \rangle$  зростає до  $\alpha < \alpha_a$ . Їх кількість  $N_a$  залежить від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  немонотонним чином. При малих  $\alpha > \alpha_1$  кількість відокремлених структур адсорбату зростає. У випадку  $\alpha > \alpha_c$  реалізуються витягнуті структури адсорбату разом зі сферичними, а загальна кількість структур  $N_a$  спадає з ростом  $\alpha$ . В інтервалі  $\alpha \in [\alpha_a, \alpha_v]$  маємо лабіринтоподібні структури (див. знімок для  $\alpha = 0.175$  на рис. 5.24а). Відокремлені сферичні та подовжені отвори в матриці адсорбату починають організовуватися при  $\alpha > \alpha_v$  (див. знімок для  $\alpha = 0.2$  на рис. 5.24а), і подальше збільшення  $\alpha < \alpha_2$  забезпечує формування відокремлених сферичних отворів. Їх кількість  $N_v$  зростає, а лінійний розмір  $\langle R_v \rangle$  зменшується з ростом  $\alpha$ .

Зі збільшенням напруженості електричного поля біля підкладки реалізується протилежна ситуація. Починаючи з  $u = u_1$ , кількість відокремлених отворів у матриці адсорбату зменшується зі збільшенням їх лінійного розміру (див. рис. 5.26б та знімки для  $u = 0.42$  та  $u = 0.45$  на рис. 5.24б). В інтервалі  $u \in (u_v, u_a)$  реалізуються лабіринтні структури. При  $u > u_a$  збільшення напруженості електричного поля  $u < u_2$  забезпечує зростання кількості відокремлених структур адсорбату невеликого розміру. При збільшенні енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$ , починаючи з  $\varepsilon_1$ , відокремлені структури адсорбату стають видовженими (збільшення лінійного розміру) та їх кількість зменшується (див. рис. 5.26в).

### 5.3.2. Керування морфологією поверхні за рахунок флуктуацій потоку адсорбату

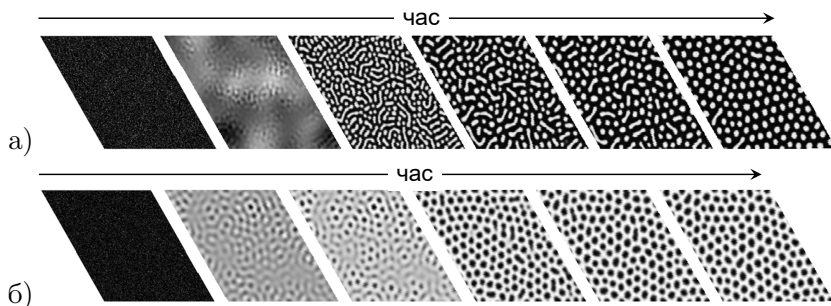
З метою встановлення впливу флуктуацій поверхневого потоку адсорбату на динаміку структурування поверхні та її морфологію далі зафіксуємо основні параметри системи, а саме,  $u = 1.0$ ,  $\varepsilon = 5.0$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\sigma^2 = 0$ , та будемо проводити симуляції за схемою, описаною в попередньому розділі. При розв'язанні рівняння Ланжевена з мультиплікативним шумом, що інтерпретується у сенсі Стратоновича, будемо використовувати алгоритм, описаний у розділі 4.2.. На рис. 5.27а наведено ілюстрації еволюції системи при



**Рисунок 5.26** — Залежність середнього лінійного розміру структур адсорбату (затушовані кружки)  $\langle R_a \rangle$  й отворів (порожні кружки)  $\langle R_v \rangle$  та кількість структур адсорбату (затушовані квадрати)  $N_a$  й отворів (порожні квадрати)  $N_v$  при: а)  $\varepsilon = 3.3$ ,  $u = 0.6$ ; б)  $\varepsilon = 3.2$ ,  $\alpha = 0.15$ ; в)  $\alpha = 0.15$ ,  $u = 0.6$

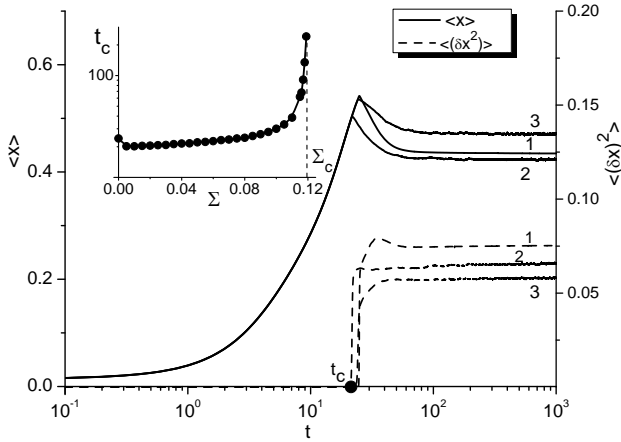
$\Sigma = 0.05$ . При фіксованих значеннях параметрів системи та малих інтенсивностях флуктуацій упродовж часу конденсації формуються відокремлені структури адсорбату. При підвищених значеннях інтенсивності флуктуацій потоку адсорбату  $\Sigma = 0.115$  на цьому шарі з часом формуються відокремлені отвори в матриці адсорбату (див. рис. 5.27б). Таким чином, зі збільшенням інтенсивності флуктуацій потоку адсорбату реалізується морфологічний перехід від відокремлених структур адсорбату до відокремлених отворів у матриці адсорбату.

З метою проведення детального вивчення динаміки системи та встановлення впливу флуктуацій інтенсивності  $\Sigma$  розглянемо ево-



**Рисунок 5.27** — Знімки еволюції системи при (а)  $\Sigma = 0.05$  та (б)  $\Sigma = 0.115$

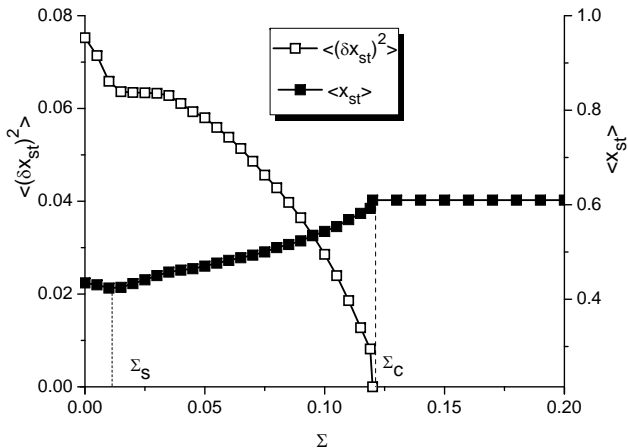
люцію середньої концентрації  $\langle x \rangle$  та дисперсії  $\langle (\delta x)^2 \rangle$ , наведену на рис. ??а при різних значеннях інтенсивності шуму  $\Sigma$ . З отриманих результатів випливає, що на початкових стадіях еволюції системи флуктуації не впливають на зміну середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$ , яка зростає з часом. У момент часу  $t = t_c$  настає насичення і процеси взаємодії адсорбату, відіграючи домінуючу роль, приводять до формування відокремлених структур. Тут  $\langle x \rangle$  набуває максимального значення та з подальшим збільшенням часу осадження спадає до ненульового стаціонарного значення  $\langle x_{st} \rangle$ , яке залежить від інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$ . Зменшення середньої концентрації адсорбату пов'язано з проходженням процесів взаємодії адсорбату: малі структури з лінійним розміром, меншим за певний критичний розмір, зникають; тоді як великі структури зростають, доки їх лінійний розмір не досягне стаціонарного значення, яке визначається параметрами системи. Дисперсія  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  набуває нульових значень при  $t < t_c$ . При  $t = t_c$  величина  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  починає зростати, сигналізуючи про проходження процесів упорядкування. На великих часових інтервалах  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  досягає стаціонарного ненульового значення  $\langle (\delta x_{st})^2 \rangle$ , залежного від інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$ , означаючи формування стаціонарних просторових структур. Момент часу  $t_c$ , коли починаються процеси упорядкування, залежить від інтенсивності шуму  $\Sigma$ , як показано на вставці до рис. 5.28. Бачимо, що врахування флуктуацій малої інтенсивності  $\Sigma = 0.01$  приводить до



**Рисунок 5.28** — Еволюція середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  при: 1)  $\Sigma = 0$ ; 2)  $\Sigma = 0.01$ ; 3)  $\Sigma = 0.1$ . На вставці наведено залежність моменту часу  $t_c$  від інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$

прискорення процесів упорядкування (зменшення значень  $t_c$ ) з де-що меншим значенням середньої концентрації адсорбату порівняно з детерміністичним випадком при  $\Sigma = 0$  (див. вставку та суцільні криві 2 та 1). Подальше збільшення інтенсивності флуктуацій приводить до уповільнення динаміки формування структур (зростання  $t_c(\Sigma)$ );  $\langle x_{st} \rangle$  зростає (суцільна крива 3). Стаціонарне значення параметра порядку  $\langle (\delta x_{st})^2 \rangle$  зменшується з ростом  $\Sigma$  (див. штрихові криві на рис. 5.28).

На рис. 5.29 наведено залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x_{st} \rangle$  та параметра порядку  $\langle (\delta x_{st})^2 \rangle$  від інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$ . Бачимо, що з ростом  $\Sigma$  величина  $\langle x_{st} \rangle$  спадає, досягає мінімального значення при  $\Sigma = \Sigma_s$ , а потім зростає, доки  $\Sigma < \Sigma_c$  (див. затушовані квадрати на рис. 5.29). Величина  $\langle (\delta x_{st})^2 \rangle$  спадає з  $\Sigma$  та набуває нульових значень при  $\Sigma \geq \Sigma_c$  (пусті квадрати на рис. 5.29). Це означає, що у випадку  $\Sigma > \Sigma_c$  формування стаціонарних просторових структур не можливе; тут збільшення інтенсивності шуму не впливає на стаціонарну середню концентрацію адсорбату на шарі (заповнені квадрати на рис. 5.29



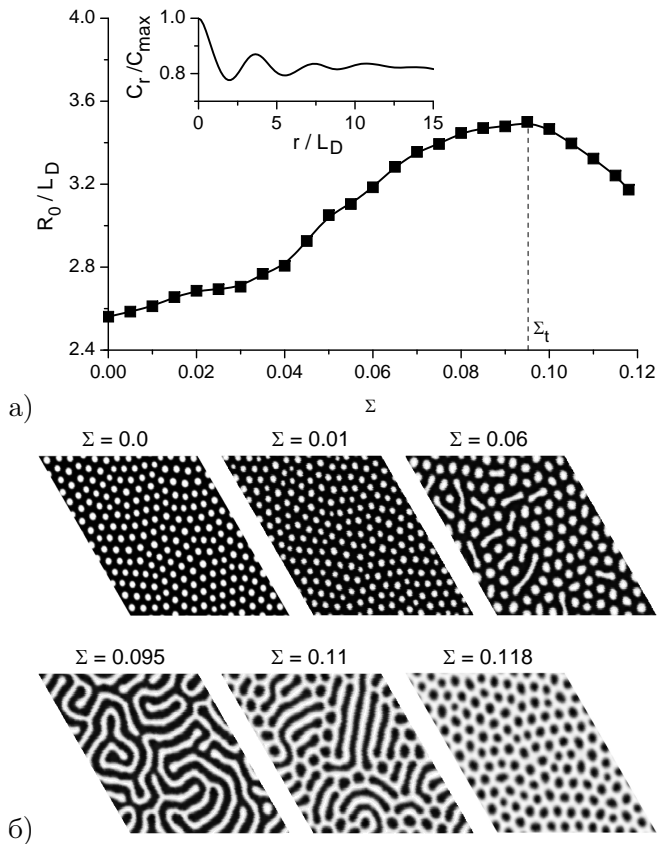
**Рисунок 5.29** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x_{st} \rangle$  та середнього параметра порядку  $\langle (\delta x_{st})^2 \rangle$  від інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$

при  $\Sigma > \Sigma_c$ ). Необхідно відзначити, що критичне значення  $\Sigma_c$ , отримане в рамках процедури числового моделювання при фіксованих значеннях інших параметрів системи, добре узгоджується зі значенням, отриманим з аналізу на стійкість (див. рис. 5.15а та 5.16).

Як було показано у розділі 4.2, дослідження зміни морфології поверхні може бути проведено з використанням статистичного аналізу, розглядаючи стаціонарну двоточкову кореляційну функцію  $C(r) = \langle x(r)x(0) \rangle$ , яка може бути подана у вигляді (4.9) та параметризується кореляційним радіусом  $R_c$  і середньою відстанню між структурами (періодом просторових модуляцій)  $R_0$  відповідно. Ці величини можуть бути використані для встановлення критичних значень параметрів системи, коли відбувається морфологічний перехід [184, 225]. Залежність  $R_0$  в одиницях дифузійної довжини  $L_D$  від інтенсивності шуму  $\Sigma$  наведено на рис. 5.30а з типовою залежністю кореляційної функції  $C(r)$  на вставці. Бачимо, що величина  $R_0$  зростає при  $\Sigma \in (0, \Sigma_t)$  і на поверхні формуються відокремлені структури адсорбату. Збільшення  $\Sigma$  приводить до формування

видовжених структур адсорбату разом зі сферичними структурами (див. знімки при  $\Sigma = 0, 0.01$  та  $0.06$  на рис. 5.30б). В околі  $\Sigma_t$  середня відстань між структурами  $R_0$  набуває максимального значення і на поверхні реалізується лабіринтна структура перколюючих кластерів адсорбату (див. знімок при  $\Sigma = 0.095$  на рис. 5.30б). З подальшим ростом інтенсивності шуму в інтервалі  $\Sigma \in (\Sigma_t, \Sigma_c)$  величина  $R_0$  зменшується, що супроводжується формуванням відокремлених отворів у матриці адсорбату. При підвищених інтенсивностях  $\Sigma < \Sigma_c$  сферичні отвори характеризуються однаковим розміром (див. знімок при  $\Sigma = 0.11$  на рис. 5.30б).

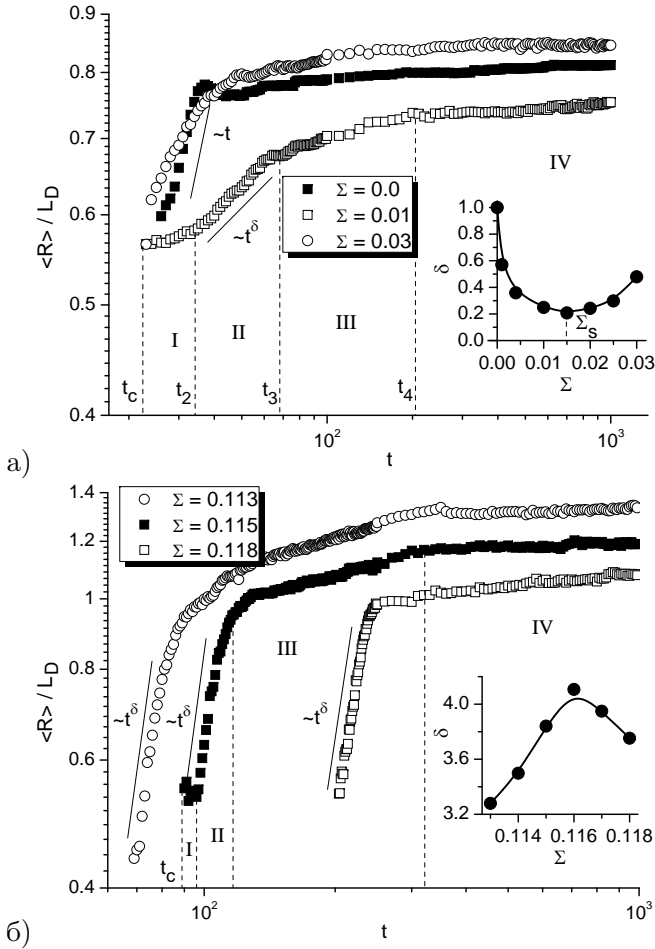
З метою проведення аналізу впливу інтенсивності флуктуацій на лінійний розмір структур будемо використовувати метод порколюючого кластера та розрахуємо лінійний розмір (радіус) сферичних структур в одиницях дифузійної довжини  $L_D$ . У цій процедурі нами не враховуватимуться видовжені структури. Часові залежності середнього лінійного розміру відокремлених структур адсорбату та сферичних отворів  $\langle R \rangle$  при різних значеннях інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$  представлено на рис. 5.31а,б відповідно у логарифмічному масштабі. Величина  $\langle R \rangle$  може бути асоційована із середнім  $(1/2N) \sum_i^M L_i$ , розрахованим на  $n$ -му шарі, сума береться за всіма  $M$  структурами (див. рис. 2.1). Спочатку розглянемо випадок малих значень інтенсивності флуктуацій, коли реалізуються відокремлені структури адсорбату, що наведено на рис. 5.31а. Тут можна виділити чотири різних динамічних режими еволюції середнього розміру структур адсорбату (див. криву з пустими квадратами при  $\Sigma = 0.01$ ). Починаючи з моменту часу  $t = t_c$ , реалізується стадія формування відокремлених структур (стадія I). Стадія росту (стадія II) починається в момент часу  $t = t_2$  і характеризується степеневою асимптотикою  $t^\delta$ . При  $t = t_3$  її змінює стадія огрублення (стадія III), коли змінюється як форма, так і розмір структур адсорбату внаслідок їх взаємодії між собою. На пізніх часах, при  $t > t_4$ , настає квазістаціонарний режим, коли середній розмір структур адсорбату суттєво не змінюється з часом (стадія IV). На вставці до рис. 5.31а наведено залежність показника росту  $\delta$  від інтенсивності шуму  $\Sigma$  на стадії II. Бачимо, що в чисто детерміністичній системі (при  $\Sigma = 0$ ) реалізується нормальний закон росту з  $\delta = 1$  (див. заповнені



**Рисунок 5.30** — (а) Залежність середньої відстані між відокремленими структурами  $\langle R_0 \rangle$  від інтенсивності флуктуацій потоку адсорбату  $\Sigma$ . (б) Знімки поверхні шару у квазістаціонарному режимі при різних значеннях інтенсивності шуму  $\Sigma$

квадрати на рис. 5.31а). Урахування флуктуацій приводить до уповільнення динаміки росту середнього розміру:  $\delta$  спадає з  $\Sigma$ , досягає мінімального значення при  $\Sigma = \Sigma_s$  і потім починає зростати з  $\Sigma$ . На рис. 5.31б аналогічні залежності представлено при підвищених значеннях інтенсивності шуму  $\Sigma$ , коли формуються відокремлені структури отворів у матриці адсорбату. Тут середній розмір отво-



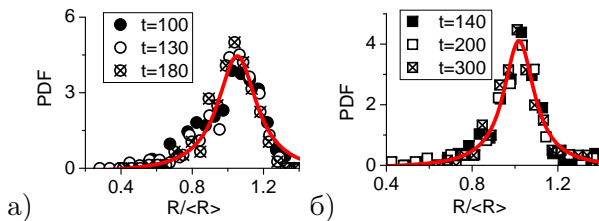


**Рисунок 5.31** — Еволюція середнього лінійного розміру  $\langle R \rangle$  структур адсорбату (а) та отворів (б) при різних значеннях інтенсивності шуму. Вставки на рисунках ілюструють залежності показника росту  $\delta$  від  $\Sigma$

рів зростає на стадії II з асимптотикою  $t^\delta$ ; залежність показника росту  $\delta$  від інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$  наведено на вставці.

Розподіли структур адсорбату та отворів за розмірами на стадії

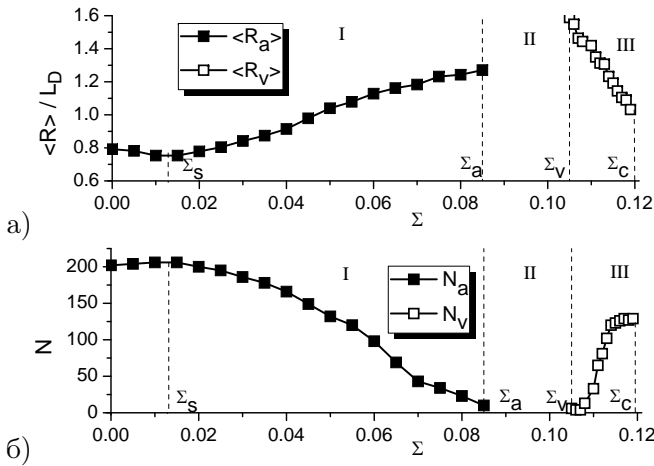
росту в різні моменти часу наведені на рис. 5.32а,б при  $\Sigma = 0.01$  та  $\Sigma = 0.115$  відповідно. Отримані розподіли є універсальними (не змінюються з часом), а отримані числові дані добре апроксимуються розподілом Лоренца (суцільні криві).



**Рисунок 5.32** — Розподіли структур адсорбату та отворів за розмірами  $R/\langle R \rangle$  на стадії росту в різні моменти часу при (а)  $\Sigma = 0.01$  та (б)  $\Sigma = 0.115$  відповідно

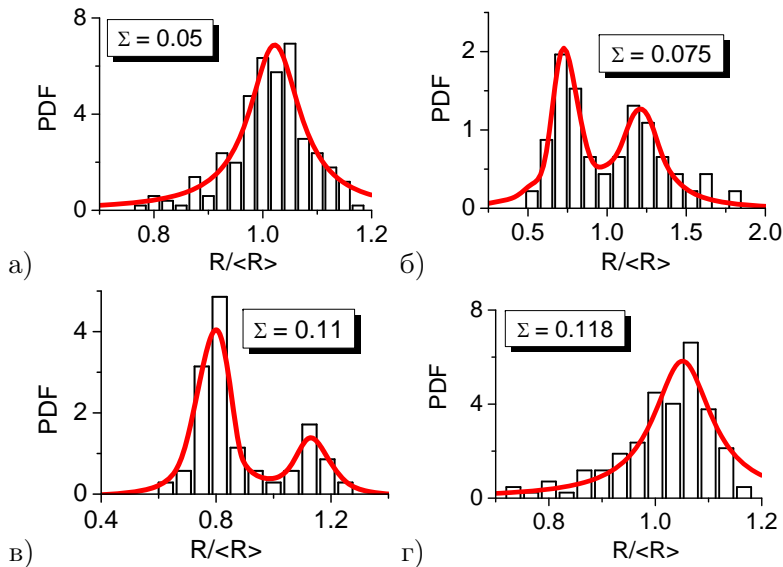
Далі детально проаналізуємо вплив інтенсивності шуму  $\Sigma$  на кількість  $N$  поверхневих структур та їх лінійний розмір  $\langle R \rangle$  у квазі-стаціонарному випадку. Залежності  $\langle R \rangle(\Sigma)$  та  $N(\Sigma)$  подано на рис. 5.33а,б відповідно. На цих залежностях можна виділити три області, позначені I, II та III при  $\Sigma \in [0, \Sigma_c)$ . В області I при малих значеннях інтенсивності шуму формуються відокремлені структури адсорбату (див. знімки при  $\Sigma = 0$  та  $0.01$  рис. 5.30б). Тут при  $\Sigma < \Sigma_s$  флуктуації приводять до зменшення лінійного розміру структур адсорбату та збільшення їх кількості. При  $\Sigma_s < \Sigma < \Sigma_a$  шум приводить до: 1) зменшення кількості острівців адсорбату; 2) збільшення їх середнього розміру; 3) прискорення в процесах росту середнього розміру структур адсорбату (див. вставку на рис. 5.31а) та 4) формування видовжених структур адсорбату (пор. знімки при  $\Sigma = 0.01$  та  $\Sigma = 0.06$  на рис. 5.30б). В області II, коли  $\Sigma_a < \Sigma < \Sigma_v$ , формується лабіринтна структура, що характеризується наявністю перколюючих кластерів адсорбату (див. знімок при  $\Sigma = 0.095$  на рис. 5.30б). З подальшим ростом інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$  в області III реалізуються відокремлені отвори в матриці адсорбату (див. знімок при  $\Sigma = 0.11$  на рис. 5.30б). Тут збільшення інтенсивності шуму приводить до формування сферичних отворів та зменшення

їх лінійного розміру (пор. знімки при  $\Sigma = 0.11$  та при  $\Sigma = 0.118$  на рис. 5.30б).



**Рисунок 5.33** — Залежності (а) середнього лінійного розміру структур адсорбату/отворів та (б) кількості структур від інтенсивності шуму  $\Sigma$

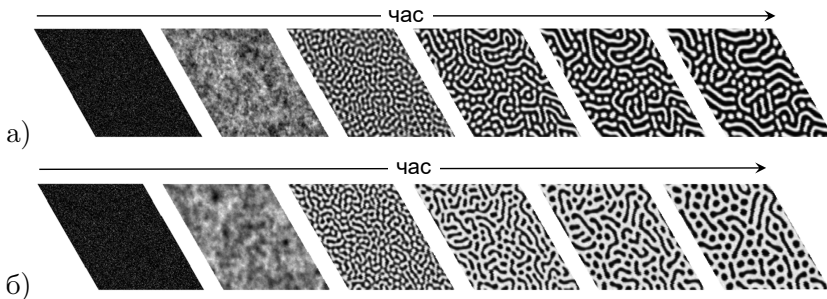
Проаналізуємо розподіли поверхневих структур за розмірами у квазістаціонарному режимі при різних значеннях інтенсивності флуктуацій  $\Sigma$ , наведені на рис. 5.34. При малому значенні інтенсивності шуму (див. рис. 5.34а), коли формуються відокремлені структури адсорбату, відповідний розподіл добре узгоджується з розподілом Лоренца. При  $\Sigma = 0.075$ , коли реалізуються як сферичні острівці адсорбату, так і видовжені структури, відповідний розподіл є бімодальним та добре апроксимується змішаним розподілом Лоренца, який представляється сумою двох Лоренціанів (див. рис. 5.34б). Аналогічна ситуація реалізується і при  $\Sigma = 0.11$ , коли формуються сферичні та видовжені отвори в матриці адсорбату (див. рис. 5.34в). При великих значеннях інтенсивності флуктуацій (див. рис. 5.34г) розподіл отворів за розмірами є унімодальним та дається розподілом Лоренца.



**Рисунок 5.34** — Розподіли структур за розмірами  $R/\langle R \rangle$  у квазі-стаціонарному режимі при різних значеннях інтенсивності шуму  $\Sigma$

### 5.3.3. Вплив флуктуацій напруженості поля на динаміку росту поверхневих структур

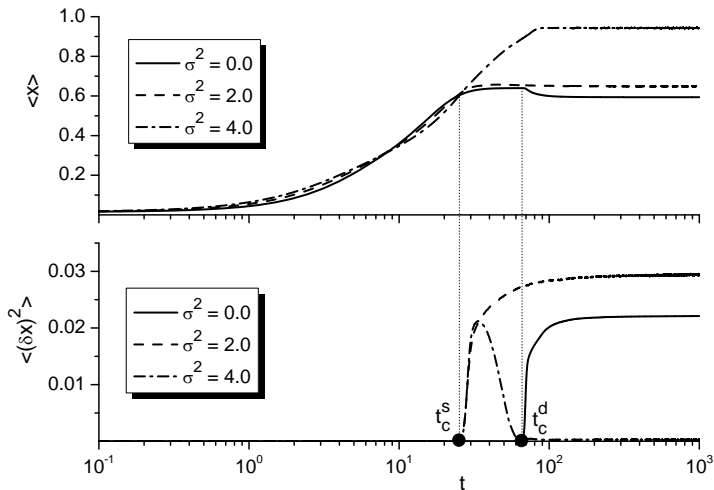
Наприкінці розділу дослідимо вплив флуктуацій напруженості підведеного до підкладки електричного поля з інтенсивністю  $\sigma^2$  на динаміку структурування зростаючої поверхні, тип та розмір поверхневих структур. Для цього візьмемо  $\Sigma = 0$  та зафіксуємо значення основних параметрів системи,  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 3.5$ ,  $u = 1.0$ . Еволюцію морфології поверхні при різних значеннях інтенсивності флуктуацій сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів між шарами  $\sigma^2$ :  $\sigma^2 < \sigma_m^2$  та  $\sigma^2 > \sigma_m^2$  (див. рис.5.19) подано на рис. 5.35а та 5.35б відповідно. При малих значеннях інтенсивності шуму (див. рис. 5.35а при  $\sigma^2 = 0.5$ ) сформовані, з початкової гаусівської конфігурації, невеликі кластери адсорбату ростуть у розмірах і при великих часах конденсації формують стаціонарну картину морфології



**Рисунок 5.35** — Еволюція морфології поверхні при  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 3.5$ ,  $u = 1.0$  та: а)  $\sigma^2 = 0.5$ ; б)  $\sigma^2 = 2.5$

поверхні з фіксованою кількістю острівців адсорбату різної форми (сферичні і витягнуті кластери). При підвищених значеннях інтенсивності шуму (див. рис. 5.35б при  $\sigma^2 = 2.5$ ) взаємодія сформованих кластерів адсорбату приводить до формування відокремлених отворів різної форми всередині матриці адсорбату. Таким чином, збільшення інтенсивності флуктуацій зовнішнього поля приводить до морфологічної трансформації зростаючої поверхні з відокремлених острівців адсорбату на підкладці до відокремлених отворів усередині матриці адсорбату.

Для детального аналізу впливу флуктуацій напруженості електричного поля біля підкладки на динаміку структуроутворення далі розглянемо еволюцію середньої концентрації адсорбату на шарі,  $\langle x \rangle(t)$  та дисперсії поля концентрації  $\langle (\delta x)^2 \rangle(t)$ . Відповідні часові залежності наведено на рис. 5.36а та 5.36б відповідно. Тут для порівняння динаміку детерміністичної системи показано суцільними кривими. Спочатку проаналізуємо вплив флуктуацій зовнішнього потоку на динаміку середньої концентрації адсорбату та дисперсії при  $\sigma^2 = 2$ , що зображено штриховими кривими на рис. 5.36а та 5.36б відповідно. Слід зазначити, що під час інкубаційного періоду суттєвої різниці в динаміці обох статистичних моментів не спостерігається. Проте сам інкубаційний час для стохастичної моделі  $t_c^s$  є меншим порівняно із часом  $t_c^d$  для детерміністичної моделі (пор. суцільну та штрихову криві на рис. 5.36б). Таким чином, урахування

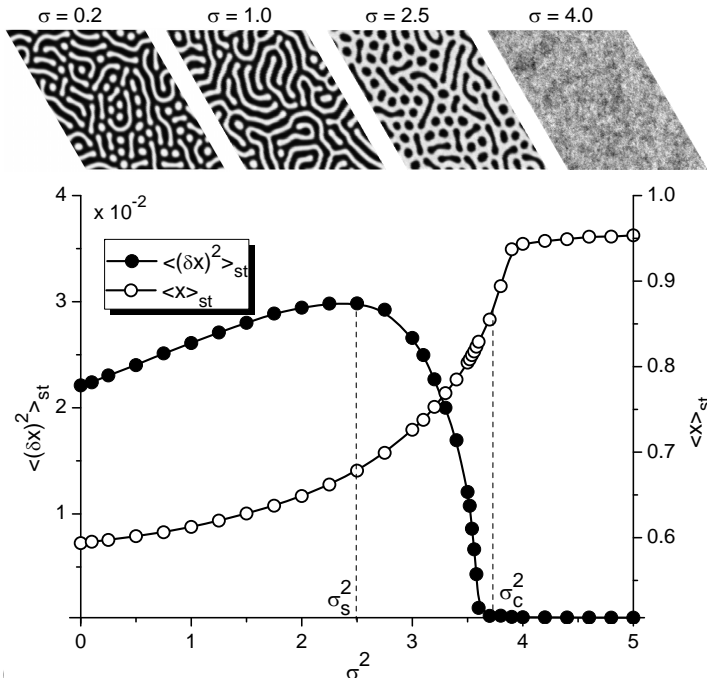


**Рисунок 5.36** — Еволюція середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  при  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 3.5$ ,  $u = 1.0$  та різних значеннях інтенсивності флуктуацій напруженості електричного поля  $\sigma^2$

флуктуацій напруженості підведеного до підкладки електричного поля приводить до індукованого шумом прискорення процесів упорядкування. Характер часової залежності дисперсії поля концентрації  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  у стохастичній моделі з  $\sigma^2 = 2$  є подібним до детерміністичної моделі: починаючи з  $t = t_c^s$ , параметр порядку зростає та досягає свого стаціонарного ненульового значення  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s$ . При цьому виконання нерівності  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s > \langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^d$  свідчить про формування більш впорядкованої просторової конфігурації адсорбату на шарі у стохастичній моделі: поверхневі структури стають більш щільними внаслідок формування більш чіткої границі між щільною та розбавленою фазами. Слід також відмітити, що у стохастичній моделі процеси самоорганізації адсорбату при  $t = t_c^s$  не приводять до зменшення концентрації адсорбату порівняно із детерміністичною системою. При  $\sigma^2 = 2$  середня концентрація адсорбату монотонно зростає та при  $t > t_c^s$  досягає стаціонарного значення  $\langle x \rangle_{st}^s$  (див. рис. 5.36а).

Динаміку обох статистичних моментів при досить великих значеннях інтенсивності шуму  $\sigma^2 = 4 > \sigma_{c1}^2$  (див. суцільні криві на рис. 5.18) наведено штрихпунктирними кривими на рис. 5.36а,б. Бачимо, що середня концентрація адсорбату монотонно зростає з часом та при тривалій конденсації набуває стаціонарного значення. Порівнюючи результати для  $\sigma^2 = 2$  та  $\sigma^2 = 4$ , видно, що стаціонарне значення  $\langle x \rangle_{st}^s$  збільшується з ростом інтенсивності флуктуацій напруженості підведеного до підкладки зовнішнього електричного поля. Динаміка параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  суттєво відрізняється в обох випадках стохастичної моделі. Незважаючи на те, що інкубаційний час  $t_c^s$  майже не залежить від інтенсивності флуктуацій, параметр порядку збільшується з часом, досягає свого максимального значення та зменшується, набуваючи стаціонарного значення  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s = 0$ . Останнє свідчить про гомогенізацію розподілу адсорбату на шарі (перехід в область  $A_{II}$  на діаграмі стійкості на рис. 5.18). Таким чином, при великих значеннях інтенсивності флуктуацій напруженості електричного поля можливі тільки перехідні структури: збільшення інтенсивності шуму приводить до розупорядкування системи, тобто стабілізації однорідного стану.

Для проведення детального дослідження впливу флуктуацій напруженості підведеного до підкладки електричного поля на стаціонарну картину розподілу адсорбату на шарі проаналізуємо залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}^s$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s$  від інтенсивності шуму  $\sigma^2$ . Отримані результати при фіксованих значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha = 0.2$ , сили анізотропії  $u = 1.0$  та енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon = 3.5$  наведено на рис. 5.37 з типовими ілюстраціями квазі-стаціонарного розподілу адсорбату при різних значеннях інтенсивності флуктуацій. Як було показано на рис. 5.18 та 5.36 при таких значеннях параметрів системи навіть в детермінованому випадку ( $\sigma^2 = 0$ ) при конденсації внаслідок процесів самоорганізації на поверхні шару формуються стійкі відокремлені структури адсорбату. З рисунка 5.37 бачимо, що зі збільшенням інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2 < \sigma_s^2$  величини  $\langle x \rangle_{st}$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  зростають: відбувається упорядкування просторового розподілу адсорбату зі збільшенням його концентрації. При  $\sigma^2 = \sigma_s^2$  параметр порядку досягає максималь-



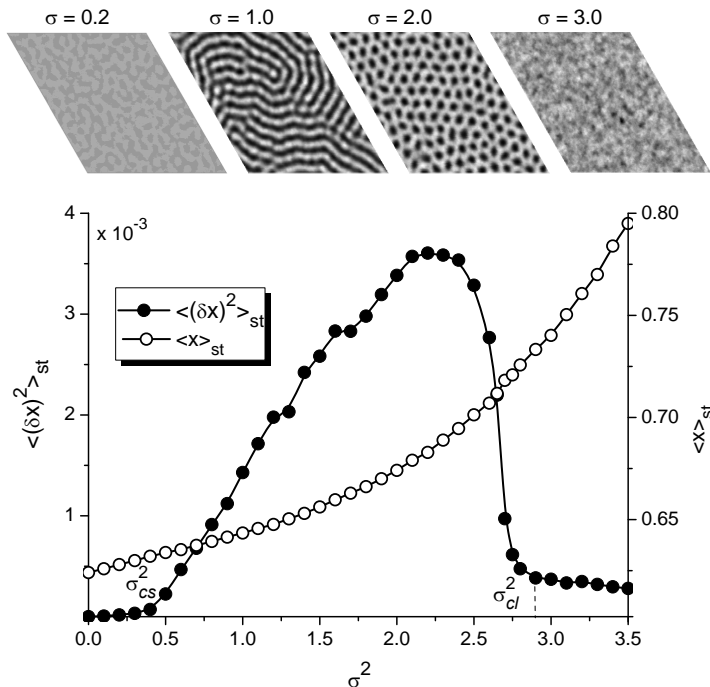
**Рисунок 5.37** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}^s$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s$  від інтенсивності шуму  $\sigma^2$  при  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 1.0$  та  $\varepsilon = 3.5$ . Угорі показано ілюстрації квазістаціонарного розподілу адсорбату при різних значеннях інтенсивності флуктуацій

ного значення і потім зменшується при  $\sigma^2 < \sigma_c^2$  (див. затушовані кружки на рис. 5.37). У випадку  $\sigma^2 > \sigma_c^2$  маємо  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} \simeq 0$ , тоді як стаціонарне значення середньої концентрації адсорбату продовжує зростати зі збільшенням інтенсивності флуктуацій (див. пусті кружки на рис. 5.37). При великих значеннях інтенсивності шуму його зростання не впливає на величину  $\langle x \rangle_{st}$ . Із верхньої панелі на рис. 5.37 бачимо, що збільшення інтенсивності флуктуацій (зліва направо) приводить до зміни морфології поверхні від відокремлених структур адсорбату до відокремлених отворів у матриці адсор-



бату (див. знімки при  $\sigma^2 = 0.2, 1.0, 2.5$  на рис. 5.37). При великих значеннях інтенсивності флуктуацій адсорбат з високою концентрацією однорідно розподіляється по шару (див. знімок при  $\sigma^2 = 4$  на рис. 5.37). Слід відзначити, що отримане в рамках процедури числового моделювання критичне значення інтенсивності флуктуацій  $\sigma_c^2$  добре узгоджується із результатами лінійного аналізу системи на стійкість (див. діаграму стійкості на рис. 5.18). Крім того, порівнюючи результати аналізу на стійкість та числового моделювання отримуємо  $\sigma_m^2 < \sigma_s^2$  (див. рис. 5.19). Це означає, що максимальне значення показника стійкості  $\lambda(\kappa_m)$ , яке відповідає  $\sigma_m^2$ , пов'язане з критичним значенням інтенсивності шуму, коли реалізується морфологічне перетворення поверхні. Таким чином, при  $\sigma^2 = \sigma_m^2$  на поверхні шару реалізується лабіринтоподібна структура з перколяційними кластерами адсорбату. При цьому найбільш упорядкована структурована поверхня реалізується при  $\sigma^2 = \sigma_s^2$ , коли всередині матриці адсорбату утворюються відокремлені отвори (див. знімок при  $\sigma^2 = 2.5$  у верхній панелі на рис. 5.37).

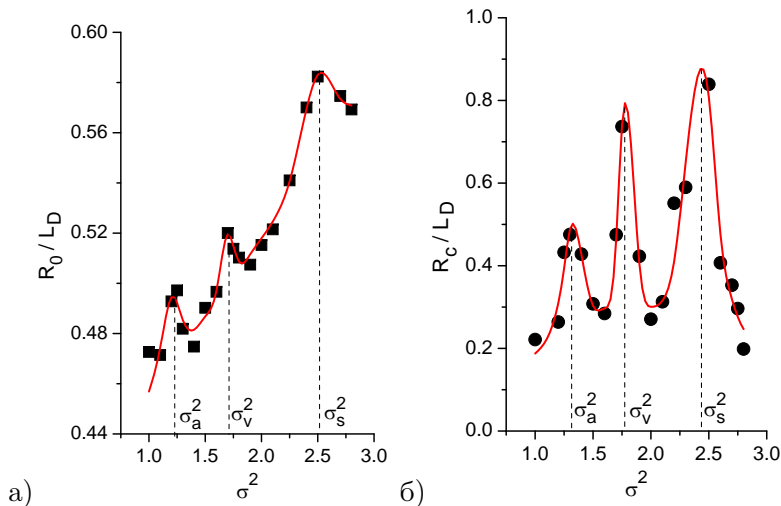
Далі розглянемо випадок  $\alpha = 0.2, u = 1.0$  та  $\varepsilon = 3.2$ . Як було показано при лінійному аналізі (див. штрихові криві на рис. 5.18), при такому наборі параметрів системи збільшення інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  приводить до переходу з області однорідного розподілу адсорбату з малою концентрацією (область  $A_I$ ) до області формування стійких просторових структур (область  $B$ ) при  $\sigma^2 = \sigma_p^2$  та до області однорідного розподілу адсорбату з високою концентрацією (область  $A_{II}$ ) при  $\sigma^2 = \sigma_{c2}^2$ . Результати числових симуляцій щодо залежності стаціонарної концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  та стаціонарного значення параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  наведено на рис. 5.38. З рисунка бачимо, що стаціонарне значення середньої концентрації адсорбату монотонно зростає зі збільшенням інтенсивності шуму (див. пусті кружки на рис. 5.38). Залежність стаціонарного значення параметра порядку від інтенсивності шуму (див. затушовані кружки на рис. 5.38) ілюструє описану в розділі аналізу на стійкість реверсивну картину упорядкування. У детерміністичній моделі та при малих значеннях інтенсивності шуму, при  $\sigma^2 < \sigma_{cs}^2$ , для параметра порядку маємо  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} \simeq 0$ . Тут адсорбат однорідно розподіляється по шарові без будь-яких стійких просторових стру-



**Рисунок 5.38** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}^s$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}^s$  від інтенсивності шуму  $\sigma^2$  при  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 1.0$  та  $\varepsilon = 3.2$ . Угорі показано ілюстрації квазістаціонарного розподілу адсорбату при різних значеннях інтенсивності флуктуацій

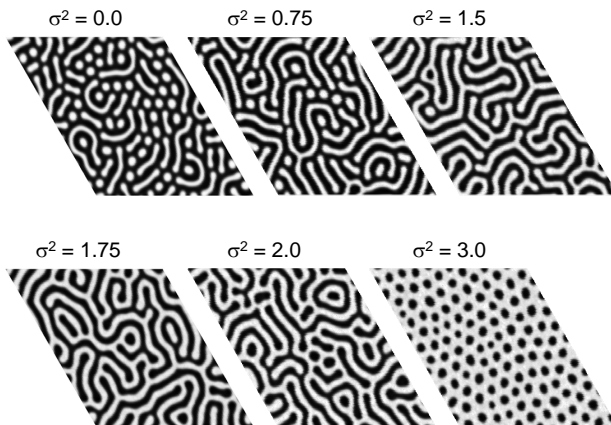
ктур (див. ілюстрацію просторового розподілу адсорбату на верхній панелі рис. 5.38 при  $\sigma^2 = 0.2$ ). При  $\sigma_{cs}^2 < \sigma^2 < \sigma_{cl}^2$  стаціонарне значення параметра порядку починає зростати зі збільшенням інтенсивності флуктуацій, досягає максимального значення та спадає (див. затушовані кружки на рис. 5.38). При цьому морфологія поверхні змінюється з відокремлених структур адсорбату до відокремлених отворів у матриці адсорбату (див. ілюстрації розподілів адсорбату при  $\sigma^2 = 1$  та  $\sigma^2 = 2$  на верхній панелі на рис. 5.38). При великих значеннях інтенсивності флуктуацій ( $\sigma^2 > \sigma_{cl}^2$ ) шум приводить до

гомогенізації розподілу адсорбату (див. ілюстрацію розподілу адсорбату при  $\sigma^2 = 3$  на верхній панелі на рис. 5.38). Таким чином, проведені числові симуляції узгоджуються з результатами лінійного аналізу на стійкість, проведеного у попередньому розділі, щодо індукованих шумом реверсивних процесів структуривання.



**Рисунок 5.39** — Залежності періоду просторових збурень  $R_0$  (а) та кореляційного радіуса  $R_c$  (б) від інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  при  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 1.0$ ,  $\varepsilon = 3.5$

Далі проаналізуємо кореляційні властивості квазістаціонарних розподілів адсорбату при різних значеннях флуктуацій напруженості електричного поля, підведеного до підкладки, аналізуючи двоточкову автокореляційну функцію (4.9) та розраховуючи радіус кореляції  $R_c$  та період просторових збурень  $R_0$  при різних значеннях інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$ . Отримані результати продано на рис. 5.39а та 5.39б відповідно. На рис. 5.40 наведено типові ілюстрації стаціонарних просторових розподілів адсорбату при різних значеннях інтенсивності флуктуацій та фіксованих  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 1.0$  та  $\varepsilon = 3.5$ . З отриманих результатів бачимо, що з ростом інтенсивності флуктуацій період просторових збурень  $R_0$  зростає немонотонно. На залежності  $R_0(\sigma^2)$  бачимо три піки, що знаходяться при  $\sigma_a^2$ ,  $\sigma_v^2$

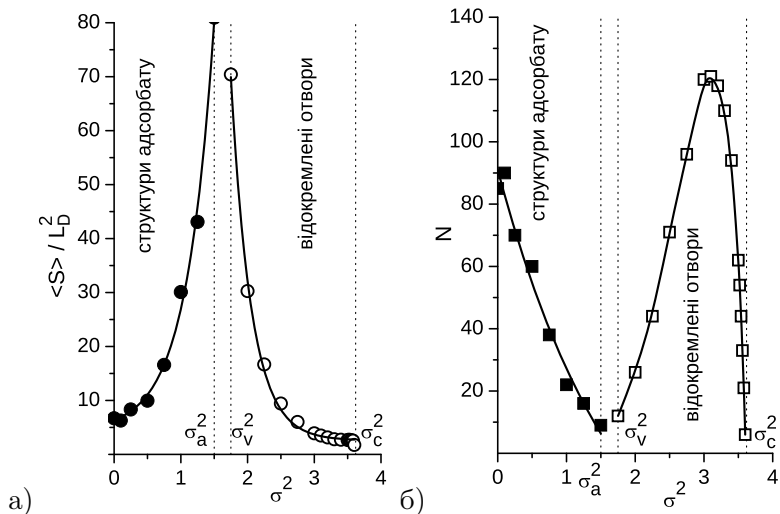


**Рисунок 5.40** — Типові ілюстрації стаціонарних просторових розподілів адсорбату при різних значеннях інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  при  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 1.0$ ,  $\varepsilon = 3.5$

та  $\sigma_s^2$  (див. рис. 5.39а). Залежність  $R_c(\sigma^2)$  на рис. 5.39б також характеризується наявністю трьох піків при тих самих значеннях інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$ . Останній пік при  $\sigma^2 = \sigma_s^2$  відповідає максимальному значенню стаціонарного параметра порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$  (див. рис. 5.37). Аналізуючи залежності  $R_0(\sigma^2)$  та  $R_c(\sigma^2)$  та зміну морфології поверхні при збільшенні інтенсивності флуктуацій, показані на рис. 5.40, можна зробити висновок, що при  $\sigma^2 = \sigma_a^2$  реалізується морфологічний перехід у просторовому розподілі адсорбату від відокремлених структур адсорбату до лабіринтоподібної структури з перколюючими кластерами адсорбату (див. знімки при  $\sigma^2 = 0.75$  та  $\sigma^2 = 1.5$  на рис. 5.40). При перевищенні інтенсивністю флуктуацій значення  $\sigma^2 = \sigma_v^2$  адсорбат самоорганізується з формуванням відокремлених отворів у матриці адсорбату (пор. знімки при  $\sigma^2 = 1.75$  та  $\sigma^2 = 2.0$  на рис. 5.40). Варто відзначити, що критичне значення  $\sigma_a^2$ , яке відповідає за зміну морфології поверхні від відокремлених структур адсорбату через лабіринтоподібну структуру до відокремлених отворів у матриці адсорбату, добре узгоджується із значенням  $\sigma_m^2$ , отриманим у рамках лінійного аналізу на стійкість, проведеного у попередньому розділі, коли показник стійкості

$\lambda(\kappa_m)$  приймає максимальне значення (див. вставку на рис. 5.19).

Далі проаналізуємо зміну кількості поверхневих структур (острівців адсорбату та отворів)  $N$  та їх розміру при збільшенні інтенсивності флуктуацій. Для розрахунку розміру структур будемо аналізувати середню площу відповідних структур  $\langle S \rangle$ . Отримані результати наведено на рис. 5.41а та 5.41б відповідно. Спочатку розгля-



**Рисунок 5.41** — Залежності середньої площі поверхневих структур (а) та їх кількості (б) від інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  при:  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 1.0$ ,  $\varepsilon = 3.5$

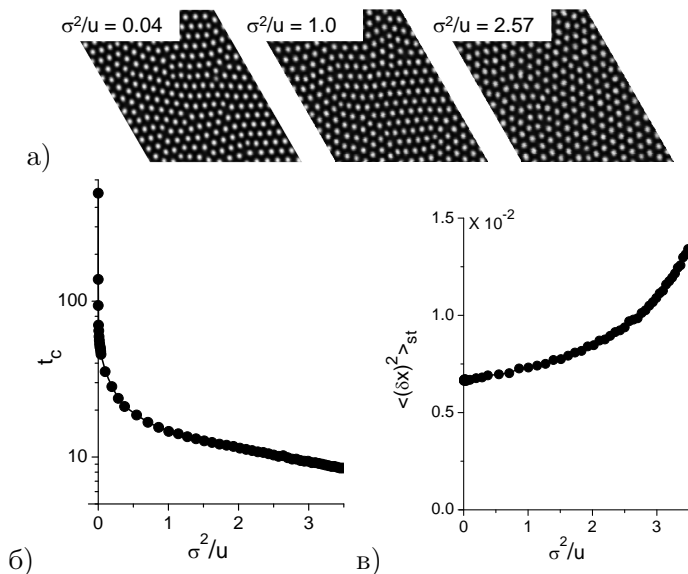
немо випадок малих значень інтенсивності шуму  $\sigma^2 < \sigma_a^2$ , коли у процесі конденсації формуються відокремлені структури адсорбату. Відповідні результати показано кривими із затушованими кружками та затушованими квадратами на рис. 5.41а та 5.41б відповідно. З рисунків бачимо, що зі збільшенням значення інтенсивності флуктуацій середня площа острівців адсорбату монотонно зростає, а їх кількість зменшується. Таким чином, індуковані флуктуаціями процеси взаємодії острівців адсорбату між собою приводять до формуванням видовжених структур адсорбату з подальшим формуванням перколюючого кластера адсорбату. Такі кластери можли-

ві, коли інтенсивність флуктуацій  $\sigma^2$  набуває значення з інтервалу  $(\sigma_a^2, \sigma_v^2)$ . При  $\sigma^2 > \sigma_v^2$  Просторова конфігурація адсорбату являє собою матрицю з відокремленими отворами всередині. Середня площа таких отворів монотонно зменшується з ростом інтенсивності флуктуацій (див. криву з пустими кружками на рис. 5.41а), тоді як кількість отворів зростає, набуває максимального значення та згодом зменшується з  $\sigma^2 < \sigma_c^2$  (див. криву з пустими квадратами на рис. 5.41б). Така немонотонна поведінка кількості отворів свідчить, що при збільшенні інтенсивності флуктуацій від  $\sigma_v^2$  приводить до організації (виділення) отворів великого розміру, згодом їх кількість зростає, тоді як середній розмір зменшується. При підвищених значеннях інтенсивності флуктуацій малі отвори, розмір яких не перевищує певне критичне значення, стають нестійкими, а загальна кількість отворів зменшується. Цей результат добре узгоджується із зростаючою залежністю стаціонарного значення середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  від інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2$  (див. рис. 5.37).

Досі ми досліджували вплив інтенсивності зовнішніх флуктуацій напруженості електричного поля біля підкладки на динаміку формування поверхневих структур та їх статистичні властивості при фіксованих параметрах системи. Водночас відповідно до побудованої моделі росту наноструктурованих тонких плівок при конденсації у системах плазма-конденсат інтенсивність флуктуацій  $\sigma^2$  напруженості електричного поля є пропорційною до середнього значення цієї напруженості  $u$ . Таким чином, у реальному експерименті зростання середньої величини напруженості поля приводить до зростання інтенсивності її флуктуацій. Проведений у попередньому розділі аналіз досліджуваної системи на стійкість та проведені у цьому розділі числові симуляції показують, що одночасне збільшення як  $u$ , так і  $\sigma^2$  всередині області  $B$  на рис. 5.18 забезпечить формування стійких поверхневих структур під час осадження. Виявлене індуковане шумом морфологічне перетворення в структурі шару від відокремлених структур адсорбату на поверхні підкладки до відокремлених отворів у матриці адсорбату свідчить про те, що формування відокремлених компактних острівців адсорбату при фіксованих інших параметрах системи буде реалізовуватись при

значеннях напруженості електричного поля  $u$  та інтенсивності її флуктуацій  $\sigma^2$  поблизу верхньої границі області  $B$  (див. рис. 5.18). При подальших розрахунках зафіксуємо  $\alpha = 0.2$  й  $\varepsilon = 3.5$  (суцільні прямі на рис. 5.18 зліва) та сконцентруємо нашу увагу на встановленні впливу відношення інтенсивності флуктуацій напруженості електричного поля до його середнього значення  $\sigma^2/u$  (NOSr від noise-over-signal ratio) на зміну статистичних властивостей відокремлених структур адсорбату, враховуючи функціональну залежність  $\sigma^2 = au - b$  при  $u \geq 2.5$  (див. пунктирну пряму на рис. 5.18 зліва);  $a$  та  $b$  певні константи.

Спочатку проаналізуємо вплив NOSr на динаміку формування поверхневих структур та ступінь порядку в просторовому розподілі поля покриття в досліджуваній системі плазма-конденсат. На рис. 5.42а наведено типові квазістаціонарні знімки морфології поверхні при різних значеннях NOSr  $\sigma^2/u$ . Звідси випливає, що у випадку функціональної залежності інтенсивності флуктуацій зовнішнього потоку  $\sigma^2$  від його сили  $u$  морфологія поверхні залишається незмінною: існування відокремлених кластерів адсорбату сферичної форми. На рис. 5.42б наведено залежність моменту часу  $t_c$ , що визначає тривалість інкубаційного періоду та початок процесів формування острівців, від співвідношення  $\sigma^2/u$ . З рисунка бачимо, що порівняно з детермінованим випадком з  $\sigma^2/u = 0$  збільшення NOSr приводить до зменшення значення часу  $t_c$ , що означає прискорення процесів упорядкування (структурування поверхні). При великих значеннях  $\sigma^2/u$  момент часу  $t_c$  незначно зменшується з ростом NOSr. Аналогічний результат був знайдений при фіксованому  $u$  шляхом збільшення інтенсивності шуму  $\sigma^2$  (див. рис. 5.36). Однак у цьому випадку таке прискорення було пов'язане з флуктуаційно-індукованим перетворенням морфології поверхні від розділених кластерів адсорбату до розділених отворів всередині матриці адсорбату. У випадку функціональної залежності інтенсивності шуму  $\sigma^2$  від середнього значення сили анізотропії  $u$  морфологія поверхні залишається незмінною (див. рис. 5.42а). Отже, прискорення процесів упорядкування, що ілюструє рис. 5.42б, пов'язано зі зростаючим впливом як детермінованої, так і стохастичної частин зовнішнього потоку, викликаного наявністю електричного поля поблизу підкладки. На рис. 5.42в на-



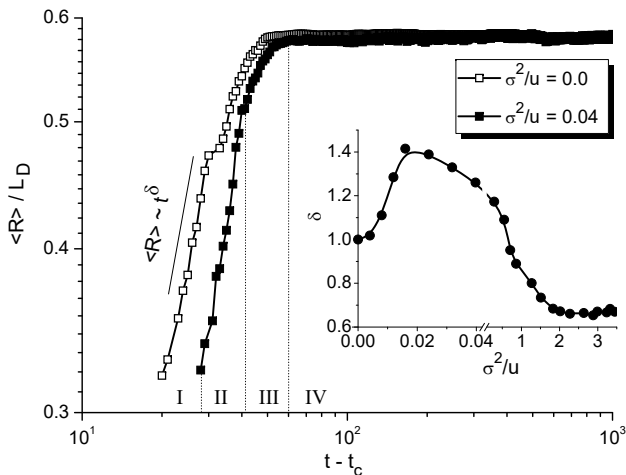
**Рисунок 5.42** — Типові ілюстрації морфології поверхні при різних значеннях відношення  $\sigma^2/u$  (а). Залежності (б) інкубаційного періоду  $t_c$  та (в) стаціонарного значення параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  від співвідношення  $\sigma^2/u$

ведено розраховану залежність стаціонарного значення параметра порядку у квазістаціонарному випадку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$  від співвідношення  $\sigma^2/u$ . З нього випливає, що параметр порядку монотонно зростає зі збільшенням  $\sigma^2/u$ . Останнє свідчить про формування більш упорядкованої (добре структурованої) поверхні при більших значеннях  $\sigma^2/u$ . Цей ефект також пов'язаний із одночасним впливом як сили анізотропії в переходах адатомів між шарами, так і її флуктуаціями, а не з морфологічними трансформаціями поверхні, як це було у випадку постійного значення  $u$  (див. рис. 5.37 та 5.38).

Далі проаналізуємо еволюцію середнього розміру сферичних структур адсорбату при зміні співвідношення  $\sigma^2/u$ . Розрахунок лінійного розміру  $R$  кожного кластера адсорбату будемо проводити, використовуючи співвідношення  $R = \sqrt{S/\pi}$ . Динаміку усередненого лінійного розміру  $\langle R \rangle$  за всіма структурами адсорбату для детер-



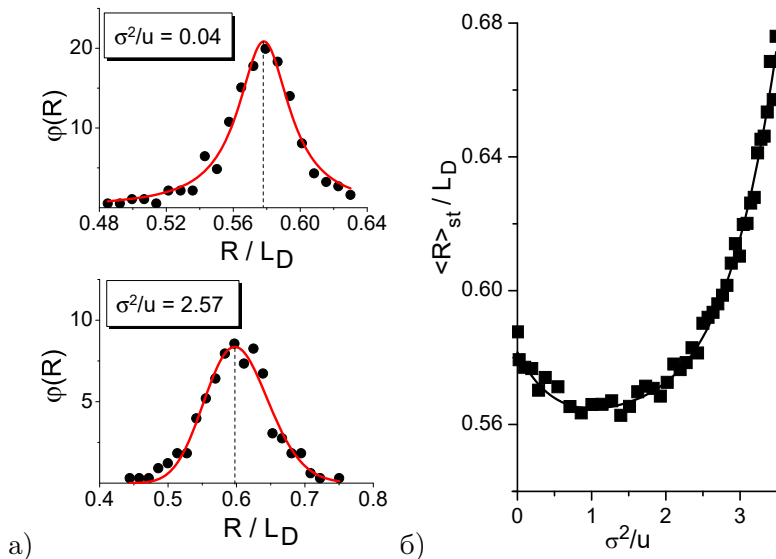
мінованої (порожні квадрати) та стохастичної (заповнені квадрати) систем показано на рис. 5.43. Тут час відраховується від відповідно-



**Рисунок 5.43** — Еволюція середнього лінійного розміру острівців адсорбату  $\langle R \rangle$  в одиницях дифузійної довжини, розрахованого після закінчення інкубаційного періоду  $t_c$  при різних значеннях співвідношення  $\sigma^2/u$ . На вставці наведено залежність показника росту середнього розміру  $\delta$  від  $\sigma^2/u$

го значення  $t_c$  (після закінчення інкубаційного періоду), яке падає з ростом відношенням  $\sigma^2/u$  (див. рис. 5.42б). На залежності  $\langle R \rangle(t)$  можна виділити чотири різних етапи еволюції середнього радіуса (див. криву з заповненими квадратами на рис. 5.43): формування острівців адсорбату (*I*); стадія росту (*II*); стадія огрублення (*III*); та квазістаціонарний режим еволюції середнього розміру острівців адсорбату (*IV*). Варто зазначити, що стадія росту характеризується степеневою асимптотикою  $\langle R \rangle(t) \propto t^\delta$  з показником росту  $\delta$ . Як було показано вище, для детермінованої системи з  $\sigma^2 = 0$  показник росту набуває значення  $\delta = 1$ , що свідчить про реалізацію лінійного закону росту середнього розміру острівців адсорбату (див. криву з пустими квадратами на рис. 5.43). У стохастичній системі зміна значення співвідношення  $\sigma^2/u$  приводить до зміни в значен-

ні показника росту середнього розміру структур  $\delta$ , як це показано на вставці на рис. 5.43. Збільшення відношення  $\sigma^2/u$  забезпечує збільшення показника росту до  $\delta \simeq 1.4$ , що означає прискорення процесів росту лінійного розміру структур адсорбату за рахунок сумісного впливу як сили анізотропії, так і інтенсивності її флуктуацій. З подальшим зростанням значення співвідношення  $\sigma^2/u$  показник росту  $\delta$  набуває менших значень та при великих  $\sigma^2/u > 2$  залишається незмінним, набуваючи значення  $\delta \simeq 0.65$  (див. вставку на рис. 5.43). Таким чином, відношення  $\sigma^2/u$  визначає динаміку росту середнього розміру структур адсорбату лише при невеликих значеннях інтенсивності флуктуацій  $\sigma^2 < 2u$ .



**Рисунок 5.44** — Розподіли структур адсорбату за розмірами у квазі-стаціонарному режимі при різних значеннях співвідношення  $\sigma^2/u$  (а) та залежність середнього стаціонарного значення лінійного розміру структур адсорбату  $\langle R \rangle_{st}$  від  $\sigma^2/u$

Далі розглянемо вплив зовнішнього потоку, викликаного електричним полем, на середній розмір відокремлених острівців адсор-

бату у квазістаціонарному режимі. Відповідні результати показані на рис. 5.44. Тут на рис. 5.44а показано розподіл острівців адсорбату за розмірами при малих ( $\sigma^2/u = 0.04$ ) та великих ( $\sigma^2/u = 2.57$ ) значеннях NOSr: символи відповідають числовим даним, які добре узгоджуються з розподілом Лоренца, показаним кривими. Бачимо, що збільшення відношення  $\sigma^2/u$  приводить до збільшення ширини розподілу (дисперсії)  $\varphi(R)$ . Останнє свідчить про те, що острівці адсорбату характеризуються різними розмірами. Крім того, найбільш ймовірне значення розміру острівця адсорбату, що відповідає максимальному значенню  $\varphi(R)$  (показано пунктирними лініями на рис. 5.44а), збільшується зі зростанням співвідношення  $\sigma^2/u$ . Детальний аналіз впливу співвідношення  $\sigma^2/u$  на середній розмір острівців адсорбату дозволяє отримати залежність  $\langle R \rangle_{st}(\sigma^2/u)$ , показану на рис. 5.44б. Бачимо, що з ростом  $\sigma^2/u$  величина  $\langle R \rangle_{st}$  зменшується, досягає мінімального значення при  $\sigma^2/u \simeq 1$  і потім монотонно збільшується. Таким чином, спільний вплив детерміністичної та стохастичної частин зовнішнього потоку при формуванні відокремлених острівців адсорбату керує динамікою формування структур, упорядкованістю зростаючої поверхні, законом росту середнього розміру острівців адсорбату то його стаціонарним значенням.

## 5.4. Багатошарове подання результатів одношарового наближення

Наведені результати, отримані в рамках процедури числового моделювання у попередньому розділі, відповідають процесам формування структур на проміжному  $n$ -му шарі системи з  $N$  шарів. У цьому розділі наведемо алгоритм, який дозволяє ефективним чином відтворити результати двовимірної моделі у тривимірному просторі та подати їх у вигляді багатошарових пірамідальноподібних структур. Для цього необхідно визначити ширину тераси  $d$  кожної структури (див. рис. 2.1). Згідно з побудованою моделлю ширина тераси багатошарової пірамідальної структури, побудованої з усіх відокремлених структур, визначається параметром  $\Delta$ , який для конкретного випадку обчислювальної ґратки лінійного розміру

$L_0 = 256$  і фіксованого  $\beta = 0.1$  дає  $\Delta = 13$  в одиницях ґратки. Для визначення значення ширини тераси  $d$  для кожної пірамідальної багат шарової структури (див. рис. 2.1) в одиницях обчислювальної сітки будемо діяти так. Відповідно до визначення загальної площі, зайнятої адсорбатом на  $n$ -му шарі,  $S_n = \pi r_n^2$ , для відповідної загальної площі на попередньому  $(n-1)$ -му шарі маємо  $S_{n-1} = \pi r_{n-1}^2$ , причому  $r_{n-1} = r_n + \Delta$ . Це дає:

$$S_{n-1} = S_n + 2\Delta\sqrt{\pi S_n} + \pi\Delta^2. \quad (5.3)$$

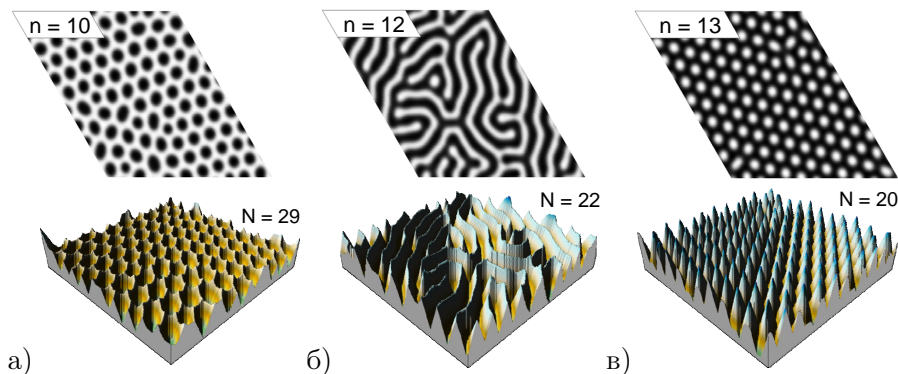
З іншого боку, лінійний розмір кожної  $i$ -ї пірамідальної структури  $r_{ni}$  зменшується з ростом номера шару  $n$  на величину ширини тераси  $d$  таким чином:  $r_{n-1,i} = r_{n,i} + d$  (див. рис. 2.1). Отже, площа, яку займає кожна  $i$ -та структура на  $(n-1)$ -му рівні, визначається з рівняння  $s_{n-1,i} = s_{n,i} + 2d\sqrt{\pi s_{n,i}} + \pi d^2$ . Беручи суму за всіма  $M$  структурами, отримуємо:

$$S_{n-1} = S_n + 2d \sum_i^M \sqrt{\pi s_{ni}} + M\pi d^2. \quad (5.4)$$

Комбінуючи рівняння (5.3) та (5.4), можна встановити ширину тераси кожної пірамідальної структури  $d$  як розв'язок квадратного рівняння:

$$d = \frac{1}{\pi M} \left\{ \left[ \left( \sum_{i=1}^M \sqrt{\pi s_{ni}} \right)^2 + \pi M \left( 2\Delta\sqrt{\pi S_n} + \pi\Delta^2 \right) \right]^{1/2} - \sum_{i=1}^M \sqrt{\pi s_{ni}} \right\}. \quad (5.5)$$

Таким чином, використовуючи обчислені значення площ кожної структури  $s_{ni}$  та загальне число структур  $M$ , можна встановити значення ширини тераси  $d$  в одиницях розміру обчислювальної ґратки  $L_0$  і побудувати багат шарову систему з  $N$  шарів, де лінійний розмір кожної  $i$ -ї структури зменшується на  $d$  зі зростанням номера шару  $n$ . Для досліджуваного випадку  $L_0 = 256$  і  $\beta = 0.1$  з рівняння (5.5) отримуємо  $d = 1$  (в одиницях обчислювальної ґратки). При



**Рисунок 5.45** — Типові ілюстрації поверхневих структур при  $L_0 = 256$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\alpha = 0.15$ ,  $\varepsilon = 3.2$ ,  $\sigma^2 = 0$ ,  $\Sigma = 0$  та: а)  $u = 0.4$ , б)  $u = 0.5$  та в)  $u = 0.6$ . Верхній рядок — двовимірні структури на  $n$ -му шарі багатошарової системи; нижній рядок — сконструйовані багатошарові структури в системі з загальною кількістю  $N$  шарів

відтворенні багатошарової структури будемо враховувати, що перший шар повністю зайнятий адсорбатом, а найвищий шар характеризується структурами адсорбату з лінійним розміром, що дорівнює ширині тераси  $d$ . Типові результати для двовимірних структур на проміжному  $n$ -му шарі та відповідних побудованих  $N$ -шарових структур з шириною тераси  $d = 1$  при різних значеннях сили анізотропії  $u$  наведено на рис. 5.45, де зазначено номер поточного шару  $n$  для двовимірного представлення та загальну можливу кількість шарів  $N$  у багатошарових структурах. Таким чином, варіюючи параметри моделі можна отримати багатошарові отвори в матриці адсорбату (рис.5.45а), лабіринтоподібні структури (рис. 5.45б) та відокремлені конусоподібні структури адсорбату (рис. 5.45в).

Розділ	6
--------	---

# ФОРМУВАННЯ СТРУКТУР АДСОРБАТУ В БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМАХ

У попередніх розділах було представлено результати досліджень процесів формування нанорозмірних структур адсорбату в одношарових моделях конденсації. У цьому розділі буде розглянуто багат шарову модель конденсації в системах газ/плазма-конденсат. Окремо буде досліджено випадок ізотропної вертикальної дифузії з метою встановлення впливу коефіцієнта адсорбції на характер зміни морфології поверхневих структур у багат шарових системах. Буде проаналізовано випадок індукованої тиском усередині камери анізотропної вертикальної дифузії в системі газ-конденсат з переважаючими переходами адатомів із верхніх шарів до нижніх та випадок індукованої зовнішнім електричним полем анізотропної вертикальної дифузії в системах плазма-конденсат з метою встановлення сили анізотропії на морфологію багат шарових поверхневих структур та

статистичні властивості просторового розподілу адсорбату на кожному шарові багат шарової системи.

У загальному випадку для дослідження  $N$ -шарової моделі набір усіх реакцій, що проходять на кожному  $n$ -му шарі, буде задаватися реакційною складовою  $f_n(\vec{x}(\mathbf{r}, t))$ . Ці реакції є складовими вектору  $\vec{f}(\vec{x}(\mathbf{r}, t)) = \{f_n(\vec{x}(\mathbf{r}, t))\}_{n=1}^N$ . Набір дифузійних потоків на кожному  $n$  шарі можна об'єднати в один вектор,  $\vec{\mathbf{J}}(\vec{x}(\mathbf{r}, t), \nabla) = \{\mathbf{J}_n(\vec{x}(\mathbf{r}, t), \nabla)\}_{n=1}^N$ . Таким чином, узагальнена модель багат шарової конденсації на кожному  $n$ -му рівні може бути записана у такому вигляді:

$$\begin{aligned}
 \partial_t x_n &= \alpha x_{n-1} \prod_{j=n}^N (1 - x_j) \\
 &\quad - x_n (1 - x_{n+1}) e^{-2\varepsilon x_n x_{n-1}} \\
 &\quad - \beta x_n^2 \prod_{j=n+1}^N (1 - x_j) \\
 &\quad + \omega_{\downarrow} [x_{n+1} (1 - x_n) - x_n (1 - x_{n-1})] \\
 &\quad + \omega_{\uparrow} [x_{n-1} (1 - x_n) - x_n (1 - x_{n+1})] \\
 &\quad + \nabla^2 x_n - 2\varepsilon \nabla \mu(x_n) x_{n-1} \nabla [x_n + \rho_0^2 \nabla^2 x_n] \\
 &\quad + \xi_{0n}(\mathbf{r}, t).
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Тут ураховано граничні умови  $x_0 = 1$  та  $x_{N+1} = 0$ . Останній доданок  $\xi_{0n}$  представляє флуктуаційну складову для забезпечення статистичного опису динаміки системи. Ці стохастичні джерела вибрані у вигляді адитивних Гаусових статистично незалежних шумів з властивостями:  $\langle \xi_{0n} \rangle = 0$ ,  $\langle \xi_{0n}(\mathbf{r}, t) \xi_{0m}(\mathbf{r}', t') \rangle = \delta_{n,m} \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Тут у загальному випадку враховано наявність нерівноважних квазіхімічних реакцій, відповідальних за асоціативну десорбцію або за утворення комплексів адатомів.

## 6.1. Багатопарові структури в ізотропній моделі конденсації

У цьому розділі розглянемо випадок ізотропної вертикальної дифузії, взявши  $\omega_{\downarrow} = \omega_{\uparrow} = D_{\downarrow}$  з метою встановлення впливу коефіцієнта адсорбції на характер зміни морфології поверхневих структур у багатопарових системах. Беручи  $D_{\downarrow} = 0.1$ , проведемо лінійний аналіз на стійкість двошарової системи з метою встановлення діаграми, що ілюструє області параметрів, коли будуть формуватися структури адсорбату на двох шарах. У рамках процедури числового моделювання буде досліджено модель, що складається з шести шарів.

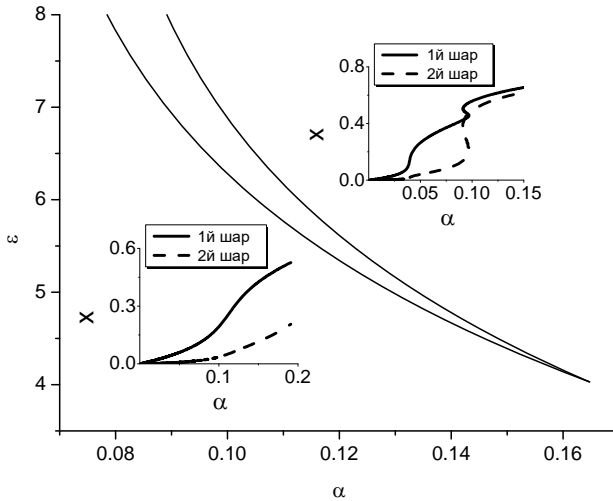
### 6.1.1. Просторова нестійкість у моделі двошарової системи

У цьому розділі розглянемо двошарову систему. Спочатку встановимо стаціонарні стани однорідної системи. Для цього, нехтуючи просторовими операторами, розглянемо стаціонарний режим, взявши  $\partial_t x_n = 0$ , для  $n = 1, 2$ . У такому разі отримуємо систему двох зв'язаних алгебраїчних рівнянь, розв'язок яких може бути отримано лише чисельно. Аналіз залежностей стаціонарних станів від керуючих параметрів системи дозволяє отримати фазову діаграму, яка ілюструє область існування більш ніж одного стаціонарного стану, що показано на рис. 6.1. Тут при значеннях коефіцієнта адсорбції та енергії взаємодії адсорбату всередині обмеженої області в системі буде відбуватися каскад переходів першого роду (див. верхню вставку на рис. 6.1). Ззовні цієї області концентрація адсорбату монотонно зростає з коефіцієнтом адсорбції (див. нижню вставку на рис. 6.1).

Далі у рамках стандартного підходу, описаного у розділі 3.2., проаналізуємо стійкість однорідного стаціонарного стану до неоднорідних збурень з метою встановлення умов реалізації стійких просторових структур. Параметр стійкості  $\lambda(\kappa)$  на кожному  $n$ -му шарі визначається виразом

$$\lambda_n(\kappa) = \lambda_n(0) - \kappa^2 \{1 - 2\varepsilon [\mu(x_n)x_{n-1}]_{st} (1 - \rho_0^2 \kappa^2)\}, \quad (6.2)$$



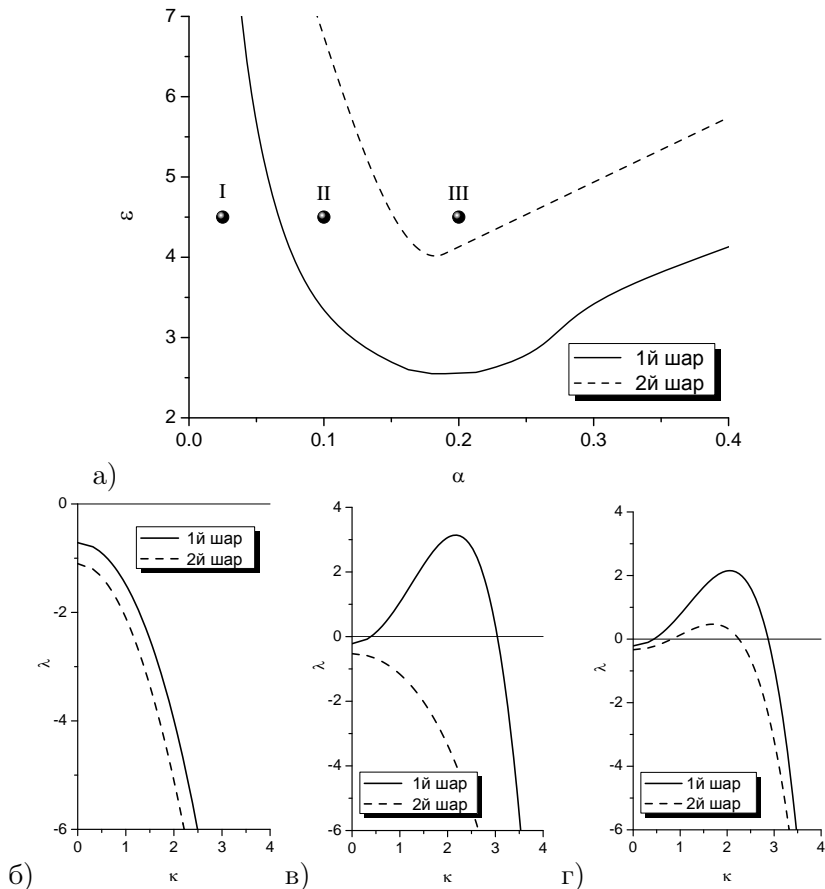


**Рисунок 6.1** — Фазова діаграма двошарової системи: всередині клину система є бістабільною, ззовні – моностабільною. На вставках наведені залежності стаціонарних значень концентрації адсорбату від коефіцієнта адсорбції при  $\varepsilon = 3$  (знизу) та  $\varepsilon = 7$  (зверху) при  $\beta = 0.1$

де  $\lambda_n(0) \equiv [\partial_{x_n} \phi_n]_{st}$  визначаються через

$$\begin{aligned} \phi_n \equiv & \alpha x_{n-1} \prod_{j=n}^N (1 - x_j) - \beta x_n^2 \prod_{j=i+1}^N (1 - x_j) \\ & - x_n(1 - x_{n+1})e^{-2\varepsilon x_n x_{n-1}} + D_{\uparrow}(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n). \end{aligned}$$

Аналіз показників стійкості  $\lambda_1(\kappa)$  та  $\lambda_2(\kappa)$  з рівняння (6.2) для двошарової системи дозволяє отримати фазову діаграму стійкості системи до неоднорідних збурень. Відповідні залежності енергії взаємодії адсорбату від коефіцієнта адсорбції  $\varepsilon(\alpha)$  показані на рис. 6.2а. З рисунка бачимо, що на відміну від одношарової системи, коли реалізуються лише дві області I та II, що відповідають реалізації однорідного розподілу по всій підкладці та реалізації стійких відокремлених структур адсорбату відповідно (див. вставку на рис. 6.2а), для двошарової системи маємо три області на фазовій діаграмі. Залежності показників стійкості (6.2) двошарової системи в



**Рисунок 6.2** — Фазова діаграма двошарової системи при  $\beta = 0.1$  (а). Рисунок (б), (в) та (г) ілюструють залежності показників стійкості (6.2) двошарової системи в областях I, II та III

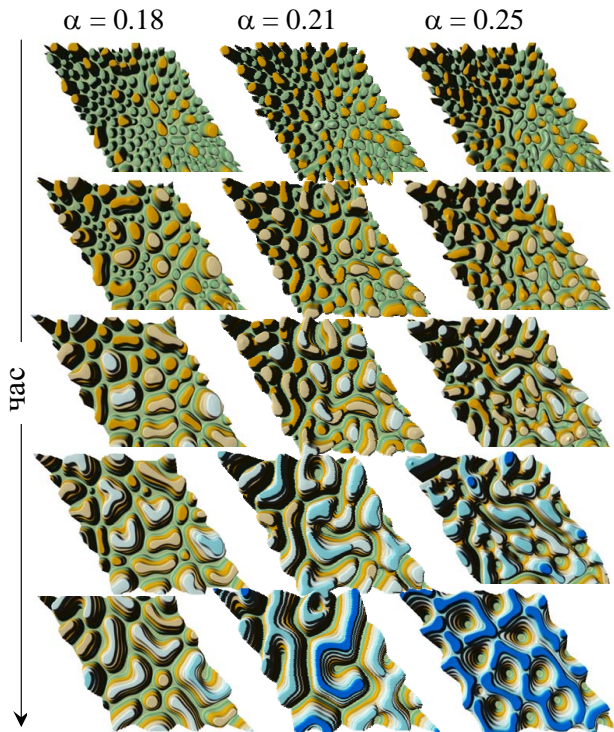
областях I, II та III фазової діаграми рис. 6.2а наведено на рис. 6.2б, 6.2в та 6.2г відповідно. В області I на рис. 6.2а система є стійкою. Тут обидва показники стійкості є негативними (див. рис. 6.2б), а отже, всі просторові збурення, що виникають на ранніх стадіях еволюції системи, будуть згасати з часом. Область II характеризується наявністю структур адсорбату лише на першому (нижньо-

му) шарі. Тут показник стійкості  $\lambda_1$  набуває позитивних значень в обмеженому інтервалі хвильових чисел, при цьому  $\lambda_2 < 0$  (див. рис. 6.2в). При значенні параметрів системи з області III структури адсорбату будуть як на першому, так і на другому шарах, оскільки обидва показники стійкості стають позитивними в певному інтервалі хвильових чисел (див. рис. 6.2г). При цьому значення хвильового числа, що відповідає максимальному значенню відповідного показника стійкості, визначає період розташування структур адсорбату на відповідному шарі. Таким чином, збільшення кількості шарів буде приводити до відповідного збільшення кількості областей на діаграмі стійкості.

У наступному розділі нами буде проведено числове моделювання процесу багатшарової конденсації, використовуючи модель шести шарів. Буде показано відмінність у морфології структур адсорбату при збільшенні коефіцієнта адсорбції.

### 6.1.2. Керування морфологією поверхні за рахунок коефіцієнта адсорбції

Для проведення числових симуляцій процесу росту структур адсорбату при конденсації з газової фази в багатшаровій системі будемо чисельно розв'язувати систему рівнянь (6.2) на ґратці з гексагональною симетрією. Розглянемо модель, що містить підкладку та шість шарів. Як і у випадку одно-шарової моделі лінійний розмір системи  $L = 256\ell$ , де просторовий крок інтегрування  $\ell = 0.5$ ; граничні умови у горизонтальній площині є періодичними; крок інтегрування за часом  $\Delta t = 0.00025$ . Як початкові умови візьмемо:  $\langle x_n(\mathbf{r}, 0) \rangle = 0$  для  $n = 1 \dots 6$ ,  $\langle (\delta x_1(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0.1$ ,  $\langle (\delta x_{n \neq 1}(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0.0$ . Оскільки основним завданням цього розділу є дослідження зміни морфології структур адсорбату в багатшаровій системі при зміні швидкості адсорбції, то при проведенні числового моделювання зафіксуємо параметри системи: швидкість нерівноважних реакцій  $\beta = 0.1$ , енергія взаємодії адсорбату  $\varepsilon = 4.0$ . Типову еволюцію системи при невисоких, помірних та великих значеннях коефіцієнта адсорбції показано на рис. 6.3. З рисунка бачимо, що на початкових стадіях еволюції системи формуються структури адсорбату на першому (нижньому) шарі. На цій стадії коефіцієнт адсорбції не має істотного впливу на



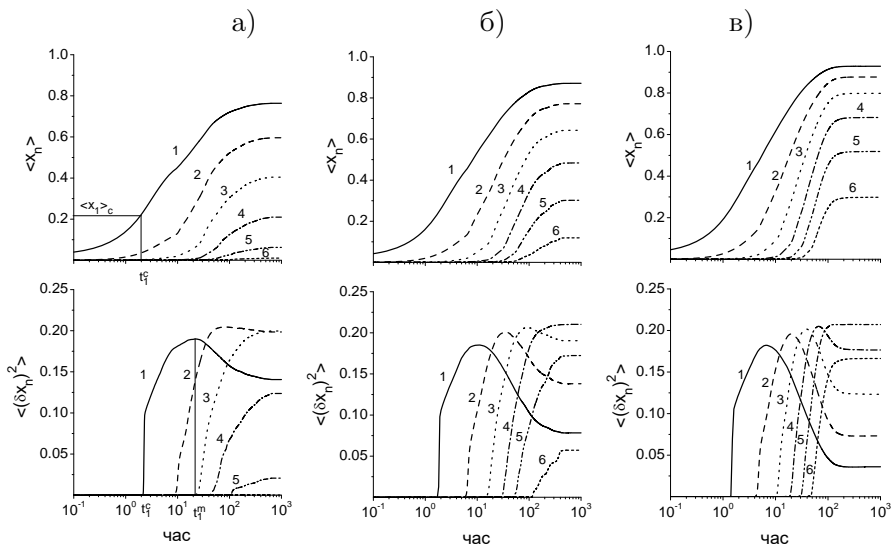
**Рисунок 6.3** — Типова еволюція системи шестিশарової конденсації при різних значеннях коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  та  $\beta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4.0$

систему. Упродовж еволюції системи структури адсорбату починають виникати на другому, третьому та четвертому шарах (див. 3–5 рядки відповідно). При цьому у випадку малих значень коефіцієнта адсорбції (лівий стовбчик) структури адсорбату відокремлені одна від одної. При підвищених значеннях  $\alpha$  маємо ситуацію, коли структури адсорбату починають об'єднуватися у більші кластери та протяжні структури (див. середній та правий стовпчики). На пізніх стадіях еволюції системи верхні шари також характеризуються наявністю структур адсорбату. У квазістаціонарній границі (нижній рядок) тип поверхневих структур суттєво залежить від значення коефіцієнта адсорбції. Так, при малих  $\alpha$  у процесі адсорб-

ції на підкладці формуються багат шарові пірамідальні структури адсорбату з терасами, що відокремлені одна від одної. При великих значеннях коефіцієнта адсорбції маємо протилежну картину, коли адсорбат заповнює шари таким чином, що утворюються вакансійні структури (наноотвори). При помірних значеннях  $\alpha$  реалізується лабіринтова структура, що може характеризуватись як перехідна між наноотворами та наноточками при збільшенні коефіцієнта адсорбції.

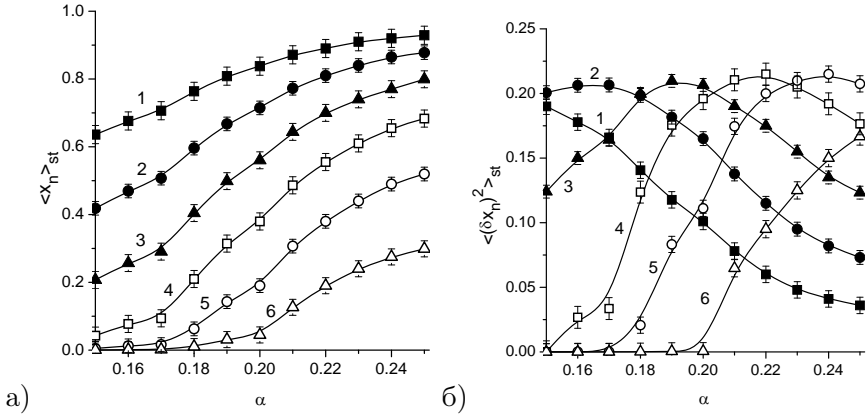
На рис. 6.4а, 6.4б та 6.4в наведено залежності середньої концентрації адсорбату на  $n$ -му шарі  $\langle x_n \rangle$  та відповідних дисперсій  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle = \langle (x_n - \langle x_n \rangle)^2 \rangle$  при  $\alpha = 0.18$ ,  $\alpha = 0.21$  та  $\alpha = 0.25$  відповідно. З рисунків бачимо, що середня концентрація адсорбату на кожному шарі шестишарової системи монотонно зростає з часом та досягає стаціонарного значення  $\langle x_n \rangle_{st}$ . При цьому впродовж еволюції системи на кожному наступному (верхньому) шарі концентрація адсорбату є меншою, ніж на попередньому (нижньому), що відповідає реальній картині росту структур у багат шарових системах. Збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до збільшення концентрації адсорбату на кожному рівні (пор. верхні панелі на рис. 6.4а, 6.4б та 6.4в). Розглянемо еволюцію параметрів порядку  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$  для кожного шару (див. нижні панелі на рис. 6.4а, 6.4б та 6.4в). Спочатку детально розглянемо випадок малих значень коефіцієнта адсорбції (рис. 6.4а). Бачимо, що параметр порядку  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle$  на ранніх стадіях еволюції набуває нульового значення, що свідчить про однорідний розподіл адсорбату на першому шарі (див. криву 1 на нижній панелі рис. 6.4а). Починаючи з моменту часу  $t_1^c$ , коли концентрація адсорбату на першому рівні досягає критичного значення  $\langle x_n \rangle_c$ , параметр порядку  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle$  починає зростати з часом, що є індикатором початку процесів упорядкування (формування структур адсорбату). При цьому структури адсорбату збільшуються в розмірі і, починаючи з моменту часу  $t_1^m$ , коли параметр порядку  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle$  досягає максимального значення, велика кількість адсорбату на першому шарі приводить до перебудови структур адсорбату внаслідок їх взаємодії, що супроводжується спаданням  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle(t)$ . На пізніх стадіях еволюції системи  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle$  досягає стаціонарного значення  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle_{st}$ , що свідчить про завершення процесів упоряд-

кування, і перший шар можна вважати сформованим. Аналогічна ситуація реалізується і на інших шарах із власними значеннями  $t_n^c$ . З результатів моделювання випливає, що у випадку малих значень коефіцієнта адсорбції найбільш упорядкованими будуть другий та третій шари, тоді як концентрації адсорбату на верхньому (шостому) рівні недостатньо для формування на ньому виражених структур адсорбату, оскільки  $\langle(\delta x_6)^2\rangle \approx 0$ . Збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до формування структур адсорбату на всіх шести шарах та пришвидшує перехід системи у стаціонарний режим (пор. нижні панелі на рис. 6.4а, 6.4б та 6.4в)).



**Рисунок 6.4** — Еволюція середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle$  (верхні панелі) та дисперсія поля концентрації (параметр порядку)  $\langle(\delta x_n)^2\rangle$  (нижні панелі) на  $n$ -му шарі при (а)  $\alpha = 0.18$ , (б)  $\alpha = 0.21$ , (в)  $\alpha = 0.25$  та  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\beta = 0.1$

На рис. 6.5а та 6.5б наведено залежності стаціонарного значення середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle_{st}$  та стаціонарного значення параметра порядку  $\langle(\delta x_n)^2\rangle_{st}$  на кожному шарі від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ . З рисунка бачимо, що середня концентрація адсорбату на кожному шарі багат шарової системи  $\langle x_n \rangle_{st}$  монотонно зростає з коефіцієнтом адсорбції  $\alpha$ . При цьому параметр порядку  $\langle(\delta x_n)^2\rangle_{st}$



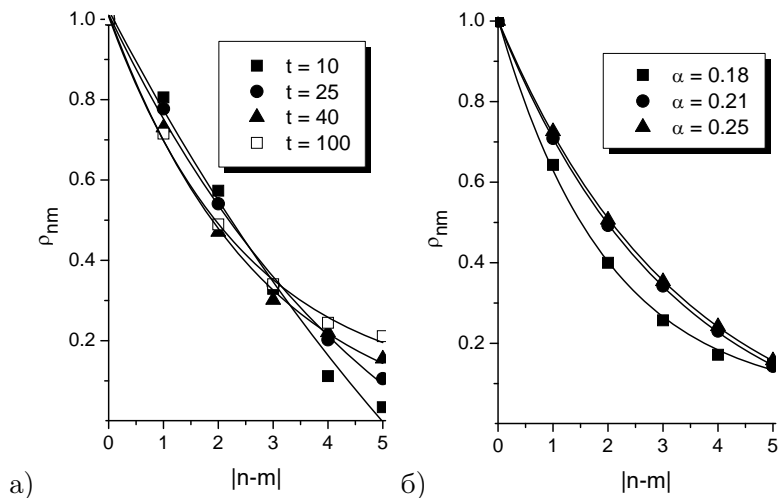
**Рисунок 6.5** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle_{st}$  та параметра порядку  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  на кожному шарі від коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  при  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\beta = 0.1$

на малих  $\alpha$  зростає та після досягання максимального значення спадає. У граничному випадку  $\alpha \rightarrow 0$  внаслідок малої кількості адсорбату на підкладці параметр порядку на кожному шарі прямуватиме до нуля, а у випадку  $\alpha \rightarrow \infty$  внаслідок суцільного покриття всіх шарів адсорбатом  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st} \rightarrow 0$ . Таким чином, варіюючи коефіцієнт адсорбції (тиск газової фази), можна керувати процесами структуроутворення при конденсації з газової фази як у одно- так і у багатошарових системах.

Останнім кроком при дослідженні багатошарової системи було встановлення статистичних кореляцій між структурами, що реалізуються на різних шарах багатошарової системи. Для цього проаналізуємо значення кореляційних коефіцієнтів

$$\rho_{nm} = \langle (\delta x_n \delta x_m) \rangle / \sqrt{\langle (\delta x_n)^2 \rangle \langle (\delta x_m)^2 \rangle}$$

в різні моменти часу еволюції системи при  $\alpha = 0.21$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $u = 0.1$ . Результати обчислень подано на рис. 6.6а. З рисунка бачимо, що кореляції між шарами зменшуються зі збільшенням відстані між ними. Більш того, перший (нижній) та останній (верхній) шари є некорельованими на ранніх стадіях еволюції системи та слабо



**Рисунок 6.6** — Кореляційні коефіцієнти  $\rho_{nm}$  в різні моменти часу при  $\alpha = 0.21$  (а) та при різних  $\alpha$  при  $t = 100$  (б). Інші параметри:  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.1$

скорельованими на пізніх. На рис. 6.6б наведено залежності кореляційних коефіцієнтів для різних значень коефіцієнта адсорбції. Бачимо, що збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до незначного збільшення кореляцій між шарами.

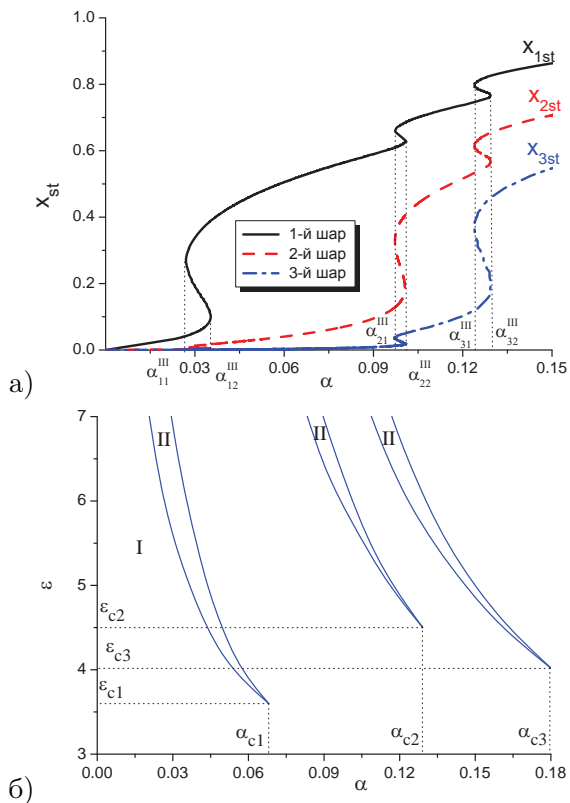
## 6.2. Анізотропна модель багатошарової конденсації з газової фази

Проведемо аналіз багатошарової системи за умови анізотропної вертикальної дифузії з  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow} > 1$ . Такий режим визначається ефектами мінімізації поверхневої енергії, коли адатоми прагнуть заповнити вільні місця на нижніх шарах, що приводить до збільшення інтенсивності переходів адатомів на нижні шари порівняно зі зворотним їх рухом. Цей ефект може бути підсилений за рахунок ураховання зовнішнього впливу, що приводить до додаткового тиску всередині камери. У подальшому дослідженні зафіксуємо  $\beta = 0.1$ .



### 6.2.1. Лінійний аналіз на стійкість

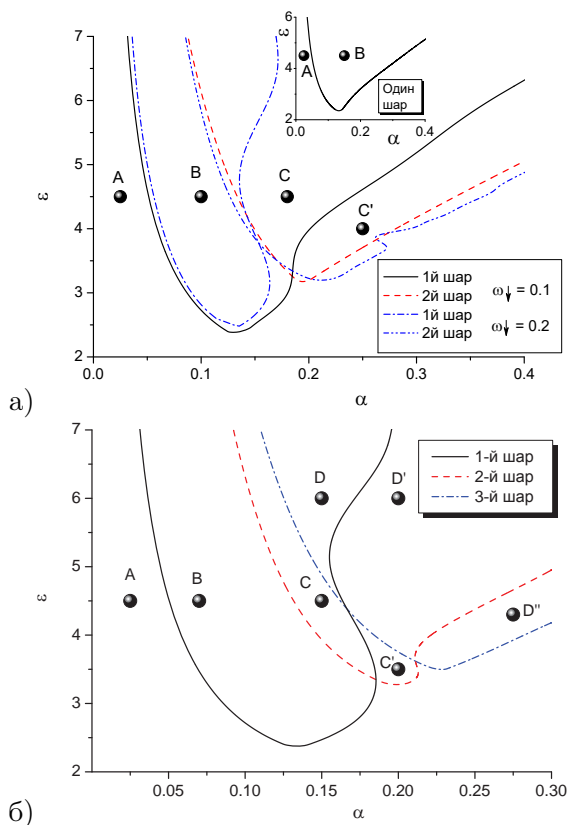
Розглянемо спочатку однорідну систему та дослідимо її стійкість. Взявши  $\partial_t x_n = 0$ , для всіх  $n$  при  $\nabla x_n = 0$  нами були отримані залежності стаціонарних значень концентрацій адсорбату на кожному шарі від коефіцієнта адсорбції для тришарової системи, які наведено на рис. 6.7а. З отриманих результатів випливає, що



**Рисунок 6.7** — Біфуркаційна діаграма для тришарової системи при  $\beta = 0.1$ ,  $\epsilon = 6.0$  (а); фазова діаграма існування бістабільності для тришарової системи при  $\omega_{\downarrow} = 0.1$ ,  $\omega_{\uparrow} = 0.01$

у тришаровій системі, за рахунок взаємодії другого та третього шару при великих  $\alpha$  реалізується додаткова петля гістерезису. Таким чином, можна стверджувати, що в  $N$ -шаровій системі можуть

реалізовуватись  $N$  гістерезисних петель, коли система проявляє бістабільний режим. Ширина цих петель за коефіцієнтом адсорбції при інших фіксованих параметрах системи визначається значеннями  $\{(\alpha_{11}^{III}, \alpha_{12}^{III}); (\alpha_{21}^{III}, \alpha_{22}^{III}); (\alpha_{31}^{III}, \alpha_{32}^{III})\}$ . Фазову діаграму, що обмежує області значень параметрів системи, коли система проявляє бістабільний режим, наведено на рис. 6.7б. Критичні значення коефіцієнта адсорбції та енергії взаємодії адсорбату, що обмежують дані області для кожного  $n$ -го шару, позначені як  $\alpha_{cn}$  та  $\varepsilon_{cn}$  відповідно.



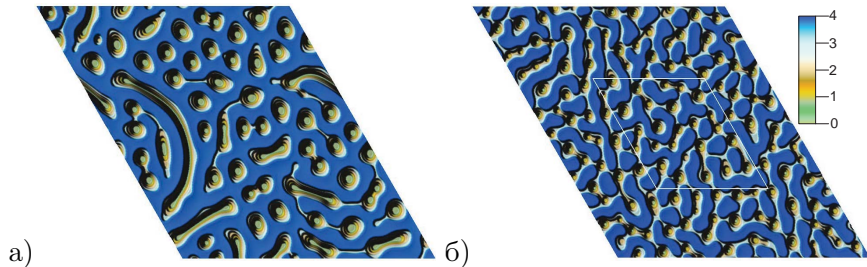
**Рисунок 6.8** — Фазова діаграма стійкості однорідних станів до неоднорідних збурень при  $\omega_{\uparrow} = 0.01$ ,  $\beta = 0.1$ : (а) для двошарової системи при різних значеннях  $\omega_{\downarrow}$ ; (б) для тришарової системи при  $\omega_{\downarrow} = 0.1$

Далі розглянемо стійкість неоднорідної системи. Відповідні діаграми стійкості показано на рис. 6.8. На відміну від ізотропної двошарової моделі, розглянутої в попередньому розділі, для анізотропної двошарової системи маємо чотири області  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $C'$  (див. рис. 6.8а). Области  $A$ ,  $B$  і  $C$  визначають значення параметрів системи, коли: а) адсорбат однорідно розподіляється на підкладці; б) формування структур адсорбату лише на нижньому шарі; в) формування відокремлених острівців адсорбату як на першому, так і на другому шарах (острівці адсорбату на верхньому шарі можливі тільки на острівцях, сформованих на першому шарі). В області  $C'$  перший шар характеризується щільним рівномірним покриттям адсорбату; на другому шарі формуються відокремлені острівці адсорбату. З отриманих результатів випливає, що збільшення інтенсивності переходів адатомів зверху вниз  $\omega_{\downarrow}$  приводить до звуження області  $B$ , тобто зменшується область параметрів можливості формування острівців адсорбату на нижньому шарі внаслідок збільшення ефективності його заселення адсорбатом. Результати розрахунків щодо встановлення умов структуроутворення на кожному шарі тришарової системи подані аналогічним чином на рис. 6.8б. Тут додатково маємо три області, а саме  $D$ ,  $D'$  та  $D''$ . В області  $D$  маємо острівці адсорбату на третьому шарі, що утворюються на острівцях другого шару. При значенні параметрів з області  $D'$  маємо структури на другому та третьому шарі, а в області  $D''$  лише на третьому шарі можливим є формування відокремлених структур адсорбату.

### 6.2.2. Моделювання процесів структуроутворення

Для дослідження динаміки системи далі проведемо числове моделювання. Для цього будемо чисельно розв'язувати систему рівнянь (6.2) на трикутній ґратниці з лінійним розміром  $L = 512\ell \simeq 25.6L_D$  та періодичними граничними умовами. Крок інтегрування за часом та початкові умови обиралися ідентичними до попереднього розділу.

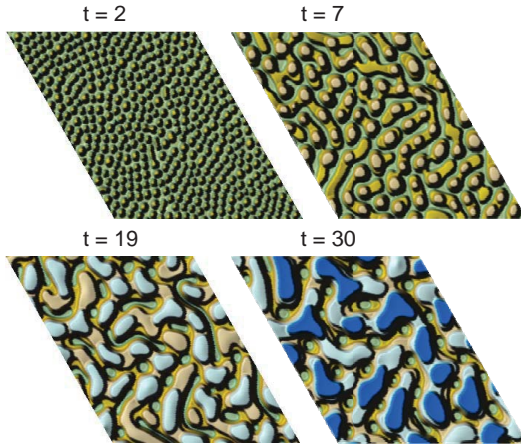
Типові структури адсорбату, що реалізуються в досліджуваній системі газ-конденсат наведено на рис. 6.9 у квазістаціонарному режимі (при великих часах осадження) при різних співвідношеннях між імовірностями переходів між шарами  $\omega_{\uparrow}$  та  $\omega_{\downarrow}$  в чотиришаро-



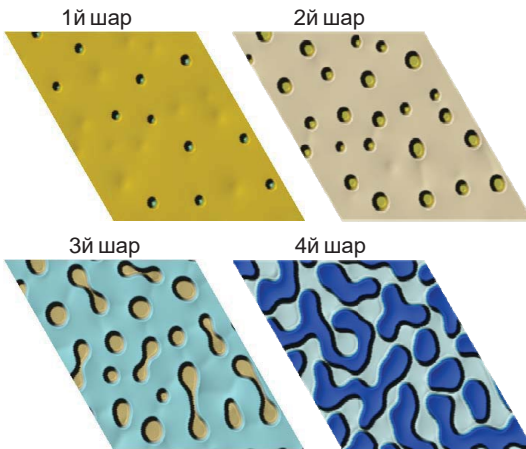
**Рисунок 6.9** — Типові квазістаціонарні структури при  $\beta = 0.1$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\alpha = 0.25$ : а)  $\omega_{\downarrow} = 0.1$ ,  $\omega_{\uparrow} = 0.1$ ; б)  $\omega_{\downarrow} = 0.1$ ,  $\omega_{\uparrow} = 0.01$ . Кольором позначено висоту структур

вій моделі. Порівнюючи структури на рис. 6.9а та 6.9б, впливає, що врахування вертикальної анізотропії приводить до морфологічної трансформації верхнього шару: від структур вакансій у матриці адсорбату при  $\omega_{\downarrow} = \omega_{\uparrow}$  до відокремлених структур адсорбату при  $\omega_{\downarrow} > \omega_{\uparrow}$ . Далі проведемо детальне дослідження процесу формування та росту острівців адсорбату, розглядаючи виділений на рис.6.9б фрагмент системи.

Еволюцію системи на стадіях формування структур наведено на рис. 6.10. З рисунка бачимо, що з плином часу спочатку формуються відокремлені структури адсорбату малого розміру на першому шарі, організовуючись періодичним чином, аналогічно до випадку одношарової моделі конденсації. З плином часу кількість острівців збільшується, що приводить до їх взаємодії. У результаті таких процесів малі острівці розчиняються або поглинаються більшими; розмір острівців на першому шарі збільшується і дає поштовх для організації другого шару адсорбату. Повторення такого сценарію приводить до реалізації багатошарових структур адсорбату. При цьому концентрація адсорбату на кожному попередньому шарі (відраховуючи від підкладки) більша за концентрацію адсорбату на досліджуваному шарі. Морфології різних шарів виділеного фрагмента на рис. 6.9в багатошарової системи наведено на рис. 6.11. Бачимо, що при заданих параметрах системи нижні шари характеризуються наявністю вакансійних структур (наноотворів) у матриці адсорбату. З рисунка бачимо, що розмір цих вакансійних структур



**Рисунок 6.10** — Еволюція виділеного фрагмента з рис. 6.9б багатошарової системи



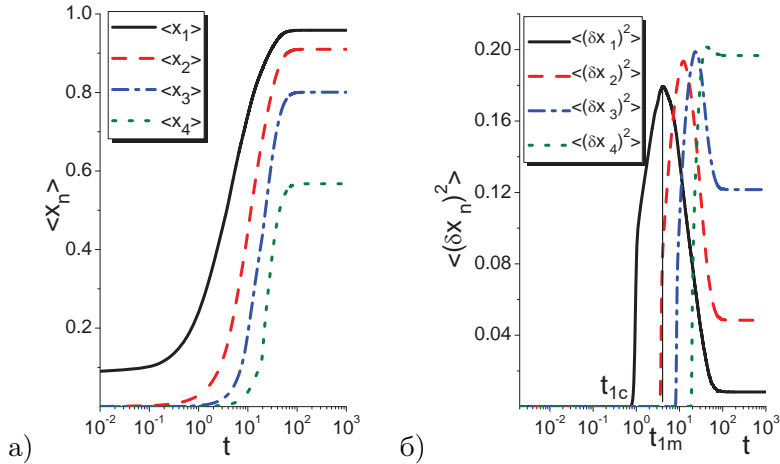
**Рисунок 6.11** — Морфології різних шарів виділеного фрагмента на рис. 6.9б багатошарової системи

на попередньому шарі є меншим за їх розмір на наступному шарі. На верхньому шарі формується структура відокремлених острівців адсорбату.

Далі проаналізуємо динаміку середньої концентрації адсорба-

ту на різних шарах  $\langle x_n \rangle$  та параметра порядку для структурування  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$ , що подано на рис. 6.12а та 6.12б відповідно. З рис. 6.12а бачимо, що зі збільшенням часу адсорбції середня концентрація адсорбату на кожному шарі зростає і досягає стаціонарного значення на великих часах. При цьому стаціонарне значення концентрації адсорбату на кожному наступному шарі менше за його концентрацію на попередньому. Параметр порядку  $\{ \langle (\delta x_n)^2 \rangle \}$  змінюється з часом немонотонним чином (див. рис. 6.12б). Проаналізуємо детально еволюцію статистичних моментів для першого шару (суцільні криві). На ранніх стадіях (при  $t < t_{1c} \simeq 1$ ) середня концентрація адсорбату зростає, при цьому параметр порядку дорівнює нулеві. Коли досягається певне пересичення адсорбату, починає зростати параметр порядку, що є індикатором упорядкування адсорбату за рахунок формування відокремлених острівців. У момент часу  $t = t_{1m} \simeq 5$  параметр порядку досягає максимального значення, після чого починає спадати з часом. На цих стадіях концентрація адсорбату зростає, а відокремлені острівці адсорбату, за рахунок взаємодії, об'єднуються, утворюючи видовжені структури. У результаті адсорбат утворює матрицю, в якій існують вакансійні структури. Параметр порядку набуває стаціонарного ненульового значення. Це є ознакою того, що така конфігурація адсорбату на першому шарі є стійкою. Поведінка параметра порядку для інших шарів топологічно ідентична до розглянутої. Для кожного наступного шару значення моментів часу  $t_{nc}$  й  $t_{nm}$  та стаціонарного значення параметру порядку збільшуються.

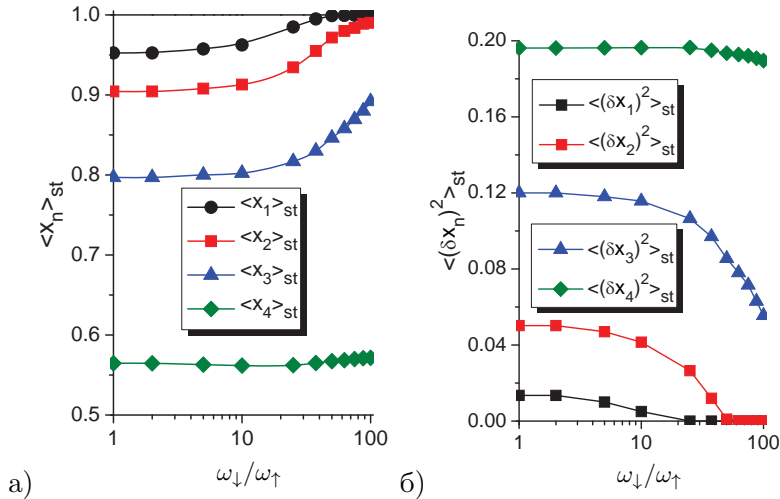
Проаналізуємо стаціонарний випадок, досліджуючи залежності стаціонарного значення середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle_{st}$  та відповідної дисперсії  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  від співвідношення  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$  для кожного шару. Результати подано на рис. 6.13а,б відповідно. Бачимо, що зі збільшенням анізотропії в системі, що визначається збільшенням значення співвідношення  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$ , середня концентрація адсорбату в стаціонарному режимі збільшується для кожного шару, тоді як параметр порядку зменшується. Так, при збільшенні значення співвідношення  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$  більшість адатомів рухається з верхніх шарів до нижніх і при великих значеннях  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$  перший (нижній) шар повністю заповнюється адсорбатом,  $\langle x_1 \rangle_{st} = 1$ . У такому разі



**Рисунок 6.12** — Еволюція середнього значення концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle$  (а) та параметра порядку  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$  (б) на кожному шарі при  $\alpha = 0.25$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\omega_{\downarrow} = 0.1$ ,  $\omega_{\uparrow} = 0.01$

для параметра порядку маємо  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle_{st} \simeq 0$ . Другий шар заповнений адсорбатом із концентрацією  $\langle x_2 \rangle_{st} < 1$  при  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow} \simeq 50$ . При  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow} > 50$  структурування не відбувається і на другому шарові, оскільки  $\langle (\delta x_2)^2 \rangle_{st} = 0$ . При цьому верхні шари заповнені адсорбатом частково з  $\langle (\delta x_3)^2 \rangle_{st} < \langle (\delta x_4)^2 \rangle_{st} \neq 0$ . Найбільш упорядкованим є найвищий шар, де реалізуються відокремлені структури адсорбату.

З отриманих результатів випливає, що острівці адсорбату на  $(n + 1)$ -му шарі будуть організовуватись лише за умови досягання концентрацією адсорбату  $\langle x_n \rangle$  на  $n$ -му шарі певного критичного значення  $\langle x_n \rangle^{cr}$ , що визначається швидкостями адсорбції, десорбції, нерівноважних реакцій, енергією взаємодії адсорбату та інтенсивностями переходів адатомів між шарами. При цьому розмір організованих на  $n$ -му шарі структур адсорбату має бути достатнім для того, щоб адатоми на  $n + 1$ -му шарі мали змогу дифундувати та взаємодіяти, утворюючи нові острівці адсорбату. Отже, існує певне критичне значення  $\langle R_{ac} \rangle$ , при перебільшенні якого будуть реалізовуватися процеси структуроутворення. Як було показано вище, індикатором початку структуроутворення на відповідному  $n$ -му ша-

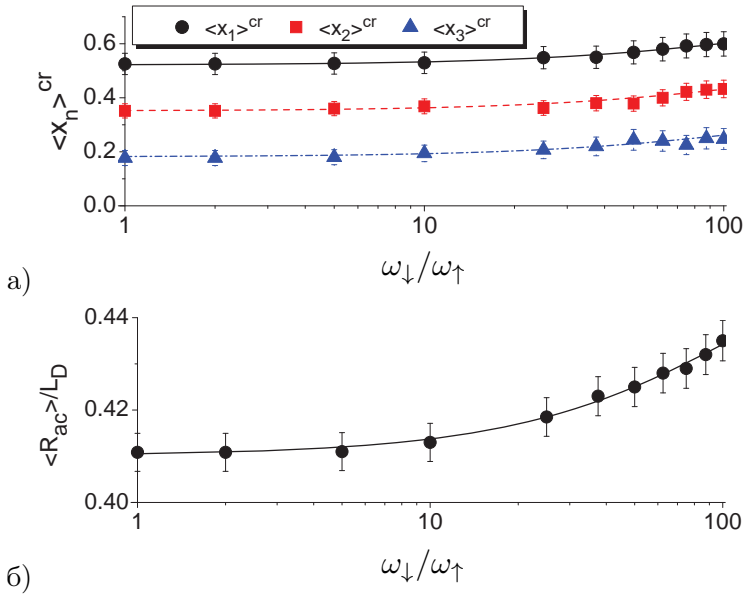


**Рисунок 6.13** — Залежність стаціонарних значень: а) середньої концентрації адсорбату та б) дисперсії поля концентрації для кожного шару при  $\alpha = 0.25$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\omega_{\downarrow} \in [0.1, 1.0]$ ,  $\omega_{\uparrow} \in [0.01, 0.1]$

рі є зростання параметра порядку, що відбувається з моменту часу  $t_{nc}$ . Значення  $\langle x_n \rangle^{cr}$  та  $\langle R_{ac} \rangle$ , розраховані при  $t = t_{nc}$ , наведено на рис. 6.14а при різних значеннях співвідношення  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$ . З отриманих результатів маємо, що для формування острівців адсорбату на кожному  $(n + 1)$ -му шарі необхідна концентрація на  $n$ -му шарі зменшується зі збільшенням  $n$ . Залежність критичного значення величини лінійного розміру острівця адсорбату від  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$  наведено на рис. 6.14б. Для отримання  $\langle R_{ac} \rangle$  було використано метод перколяційного кластера нехтуючи перколюючими кластерами та вважаючи острівці адсорбату сферичними. Числові розрахунки показали, що  $\langle R_{ac} \rangle$  не залежить від номера шару  $n$  та слабо збільшується з ростом  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$ .

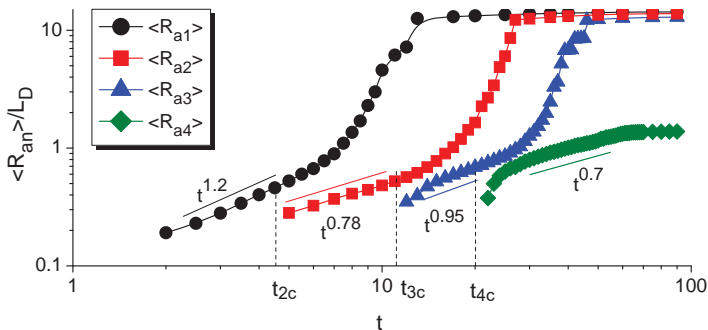
Далі проаналізуємо динаміку росту острівців адсорбату на кожному шарі багатошарової системи, досліджуючи еволюцію середнього лінійного розміру структур  $\langle R_{an}(t) \rangle$ , що зображено на рис. 6.15 для випадку  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow} > 1$ . Із отриманих залежностей бачимо, що  $\langle R_{an} \rangle$  зростає з часом. Крім того, на перших трьох шарах на





**Рисунок 6.14** — Критичні значення концентрації адсорбату на кожному попередньому  $n$ -му рівні (а) та критичний радіус структур (б), необхідні для формування структур адсорбату на  $n + 1$ -му шарі, від  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow}$  при  $\alpha = 0.25$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\omega_{\downarrow} \in [0.1, 1.0]$ ,  $\omega_{\uparrow} \in [0.01, 0.1]$

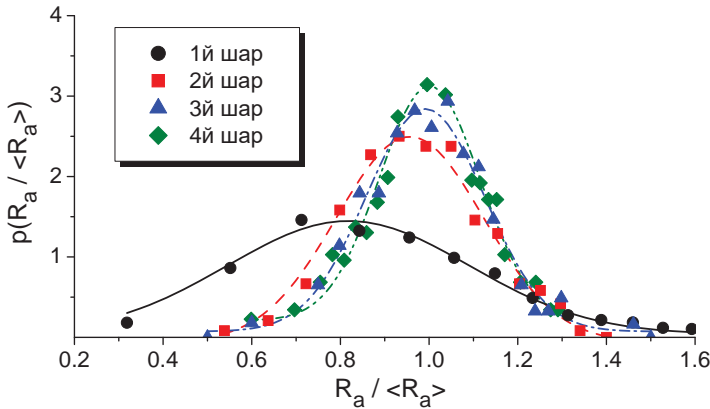
великих часових інтервалах реалізуються структури вакансій в матриці адсорбату, а отже, середній лінійний розмір структур набуває великих значень ( $\sim 15L_D$ ). На верхньому шарі, де реалізуються відокремлені структури адсорбату, для середнього розміру структур маємо  $\langle R_{a4} \rangle \simeq 1.38L_D$ . Складний характер часових залежностей  $\langle R_{an}(t) \rangle$  пов'язаний з конкуренцією між кількома основними механізмами, що визначають динаміку росту структур адсорбату: звичайна дифузія, індуковане процесами адсорбції збільшення розміру структур та зменшення за рахунок анізотропної вертикальної дифузії з переважним рухом між шарами згори-вниз. Така конкуренція приводить до реалізації трьох характерних стадій в динаміці росту середнього розміру структур адсорбату на кожному шарі багатопшарової системи, а саме, формування острівців, зростання їх



**Рисунок 6.15** — Динаміка середнього лінійного розміру структур адсорбату при  $\beta = 0.1$ ,  $\omega_{\downarrow} = 0.1$ ,  $\omega_{\uparrow} = 0.01$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\alpha = 0.25$ . Тут  $t_{nc}$  позначає моменти часу, коли починає виникати  $n$ -й шар адсорбату

розміру та індуковане взаємодією їх об'єднання. Проаналізуємо залежності  $\langle R_{an}(t) \rangle$  на рис. 6.15 більш детально. На малих часових інтервалах при  $t < t_{2c}$  можливим є формування структур адсорбату лише на нижньому шарі. З моменту часу  $t = t_{2c}$  починають утворюватися структури адсорбату на другому шарі та спостерігається кросовер динаміки  $\langle R_{a1}(t) \rangle$  на першому шарі. Аналогічна картина спостерігається при  $t = t_{3c}$ , а на верхньому шарі адсорбат починає структуруватися з моменту часу  $t = t_{4c}$ . Таким чином, з отриманих даних випливає, що формування кожного наступного структурованого шару адсорбату приводить до зміни динаміки росту структур адсорбату на попередніх шарах. Детальний аналіз залежностей  $\langle R_{an}(t) \rangle$  дозволяє встановити універсальний режим, коли на кожному шарі середній розмір структур адсорбату еволюціонує за степеневим законом,  $\langle R_{an}(t) \rangle \propto t^{\delta_n}$ . Значення показника росту  $\delta_n$  у досліджуваній анізотропній моделі конденсації з газової фази для випадку  $\omega_{\downarrow}/\omega_{\uparrow} = 10$  при інших фіксованих параметрах системи наведені на рис. 6.15.

Для проведення статистичного аналізу багатошарових структур адсорбату встановимо вигляд функцій розподілу структур адсорбату за розмірами на кожному шарі в момент часу  $\bar{t}_n$ , коли досліджуваний шар є найвищим. Відповідно до результатів, поданих на рис.

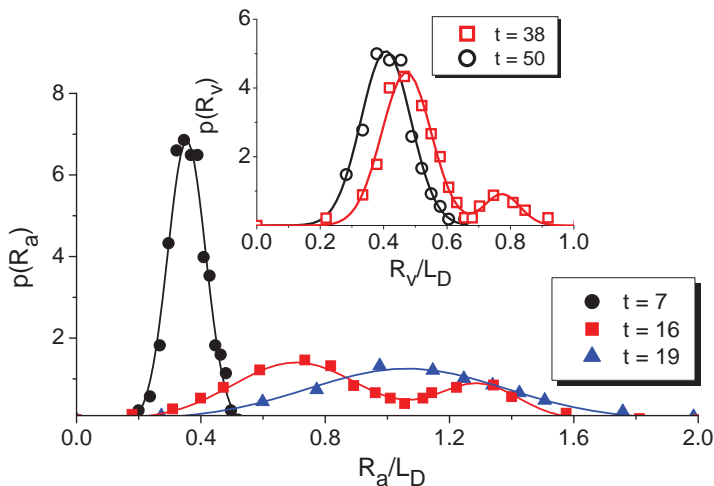


**Рисунок 6.16** — Функція розподілу острівців адсорбату за розмірами на різних шарах, розрахована при відповідних моментах часу:  $\bar{t}_1 = 3$  (кружки),  $\bar{t}_2 = 7$  (квадрати),  $\bar{t}_3 = 19$  (трикутники),  $\bar{t}_4 = 33$  (ромби) та  $\alpha = 0.25$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\omega_{\downarrow} = 0.1$ ,  $\omega_{\uparrow} = 0.01$

6.15, для кожного шару такими часовими інтервалами є  $(t_{1c}, t_{2c})$  для першого шару;  $(t_{2c}, t_{3c})$  для другого;  $(t_{3c}, t_{4c})$  для третього. Для останнього шару такий інтервал є напівзакритим,  $t > t_{4c}$ . Розрахунки розподілу структур адсорбату за розмірами на кожному шарі  $p(R_a / \langle R_a \rangle)$  проводилися в моменти часу  $\bar{t}_n \in (t_{nc}, t_{(n+1)c})$ . З результатів, наведених на рис. 6.16, бачимо, що на нижньому шарі найбільш імовірне значення розміру структур є меншим за середнє. Зі збільшенням номера шару ширина розподілу зменшується, а його пік збільшується і прямує до середнього значення розміру структур. Отримані розподіли відповідають Гаусовим профілям в околі  $\langle R_{an} \rangle$ .

Для дослідження динаміки структурного переходу в морфології поверхні на нижніх шарах (перехід від відокремлених структур адсорбату до отворів у матриці адсорбату) розглянемо еволюцію розподілу структур на виділеному шарі. Результати розрахунків для другого шару наведено на рис. 6.17. З нього бачимо, що на початкових стадіях, коли на третьому шарі не відбуваються процеси структуроутворення (див. криву із зафарбованими кружка-

ми), острівці адсорбату характеризуються розподілом за розмірами з найбільш імовірним значенням в околі середнього розміру. З плином часу зростання середнього розміру структур (див. криву з квадратами на рис. 6.15) супроводжується формуванням великих острівців унаслідок взаємодії та об'єднання малих. У такому разі розподіл структур за розмірами стає бімодальним (див. криву із зафарбованими квадратами на рис. 6.17). Подальше збільшення часу адсорбції (див. криву із затушованими трикутниками на рис. 6.17) приводить до реорганізації острівців адсорбату та унімодалності розподілу. На великих часових інтервалах сформовані острівці адсорбату продовжують зростати та в результаті взаємодії об'єднуються в один перколяційний кластер, утворюючи матрицю з відокремленими отворами. Розподіли структур вакансій за розмірами в різні моменти часу наведені на вставці до рис. 6.17. Тут споча-

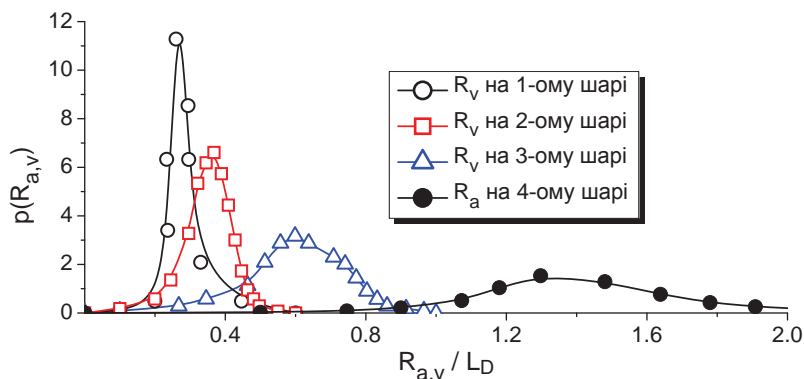


**Рисунок 6.17** — Еволюція розподілу за розмірами структур адсорбату  $p(R_a)$  та вакансій  $p(R_v)$  (на вставці) на другому шарі при  $\alpha = 0.25$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\omega_\downarrow = 0.1$ ,  $\omega_\uparrow = 0.01$

тку сформовані структури вакансій характеризуються бімодальним розподілом,  $p(R_v)$  (див. криву з пустими квадратами на рис. 6.17), який визначає наявність як малих, так і великих за розміром структур. Зі збільшенням часу адсорбції острівці вакансій вирівнюються

за розмірами і характеризуються унімодальним їх розподілом (див. криву з пустими кружками на вставці до рис. 6.17).

Далі розглянемо функції розподілу структур адсорбату та вакансій за розмірами на різних шарах у стаціонарному режимі, які наведено на рис. 6.18. З отриманих даних випливає, що при фіксованих умовах адсорбції отвори в матриці адсорбату на першому від підкладки шарі характеризуються найбільш імовірним розміром  $R_v \simeq 0.3L_D$ ; на другому  $R_v \simeq 0.4L_D$  та на третьому  $R_v \simeq 0.6L_D$ . На верхньому шарі стійкими залишаються відокремлені структури адсорбату з найбільш імовірним лінійним розміром  $R_a \simeq 1.38L_D$ . Слід відзначити, що у стаціонарному випадку всі розподіли структур адсорбату/вакансій є симетричними, тобто найбільш імовірний розмір структур збігається із середнім.



**Рисунок 6.18** — Розподіли острівців адсорбату за розмірами у стаціонарному режимі на кожному шарі. Криві з пустими символами відповідають острівцям вакансій у матриці адсорбату; суцільні символи відповідають острівцям адсорбату. Розподіли отримано при  $\beta = 0.1$ ,  $\omega_{\downarrow} = 0.1$ ,  $\omega_{\uparrow} = 0.01$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $\alpha = 0.25$

Відповідно до визначення критичного розміру острівця адсорбату отримуємо  $\langle R_c \rangle \simeq 0.42L_D \simeq 30$  нм. Оцінка розміру структур адсорбату на верхньому шарі дає  $\langle R_a \rangle \simeq 1.38L_D \simeq 100$  нм, тоді як вакансійні структури на нижніх шарах характеризуються розмірами  $\langle R_v \rangle \simeq (0.3 - 0.6)L_D \simeq (20 - 40)$  нм.

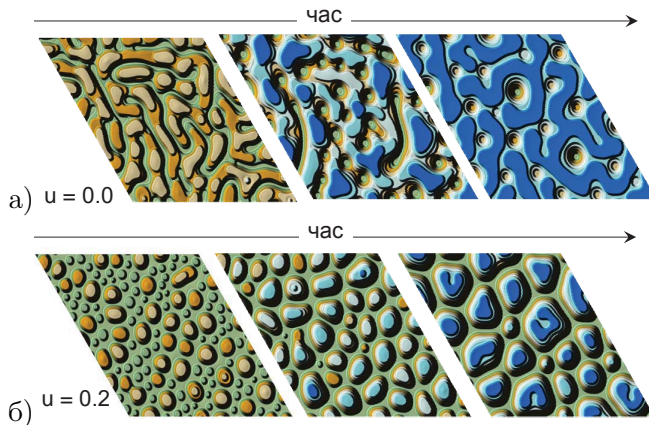
### 6.3. Багат шарові структури у системах плазма-конденсат

Як було зазначено раніше, у системах плазма-конденсат підведене до підкладки електричне поле індукує анізотропний рух атомів з  $\omega_{\uparrow}/\omega_{\downarrow} > 1$  [184]. У такому разі можна взяти  $\omega_{\uparrow} = \omega_{\downarrow} + \omega_E$ , де сила анізотропії переходів адатомів між сусідніми шарами з переважаючими переходами знизу-вверх пропорційна напруженості електричного поля біля підкладки. Переходи адатомів між шарами описуються складовою:  $D_{\downarrow}(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n) + u[x_{n-1}(1 - x_n) - x_n(1 - x_{n+1})]$ , де перший доданок визначає стандартну вертикальну дифузію, а другий пов'язаний із індукованою електричним полем анізотропією. У подальших розрахунках візьмемо  $\beta = 0$  для нерівноважних реакцій та зафіксуємо  $D_{\downarrow} = 0.1$ . Будемо вивчати вплив сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів  $u$ , коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  та енергії взаємодії адсорбату  $\epsilon$  на динаміку формування поверхневих структур у багат шаровій системі плазма-конденсат та статистичні властивості зростаючої поверхні.

#### 6.3.1. Динаміка росту багат шарових структур

Типові ілюстрації еволюції ізотропної ( $u = 0$ ) та анізотропної ( $u \neq 0$ ) систем наведено на рис. 6.19. Бачимо, що з плином часу на підкладці реалізуються різні типи поверхневих структур. При  $u = 0$  концентрація адсорбату в системі є великою і, як наслідок, реалізуються лабіринтоподібна структура адсорбату з відокремленими отворами (структурами вакансій), що показано на рис. 6.19а. За умови наявності електричного поля біля підкладки (при  $u \neq 0$ ) пришвидшений рух адатомів з нижніх шарів до верхніх приводить до формування відокремлених багат шарових структур адсорбату, що показано на рис. 6.19б.

Еволюцію середньої концентрації адатомів на кожному шарі  $\langle x_n \rangle$  та відповідної дисперсії  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$  показано на рис. 6.20. Тут пронумеровані криві належать до середньої концентрації адсорбату (рис. 6.20а) та дисперсії (рис. 6.20б) на відповідному шарі. Отримані залежності є топологічно подібними до аналогічних залежностей для ізотропної та анізотропної моделей, досліджених у попередніх роз-



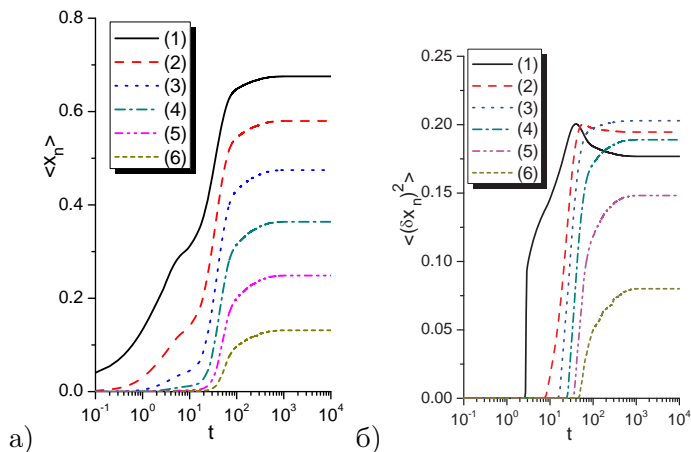
**Рисунок 6.19** — Типові ілюстрації динаміки росту поверхні при конденсації в системі плазма-конденсат при  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 4.0$

ділах: середня концентрація адсорбату на кожному шарі зростає з часом та набуває стаціонарного значення, яке зменшується з номером шару. Останнє свідчить про формування пірамідальних структур. Однак слід зазначити, що у такому разі стаціонарне значення дисперсії змінюється з номером шару немонотонним чином, набуваючи максимального значення для проміжного шару (крива 3).

### 6.3.2. Стаціонарний режим

Далі проаналізуємо вплив основних параметрів системи на стаціонарні значення середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle_{st}$  та параметра порядку  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  та морфологію зростаючої поверхні при конденсації. Спочатку розглянемо вплив коефіцієнта адсорбції  $\alpha$ , пов'язаного з тиском газу в камері. Відповідні залежності показано на рис. 6.21 при різних  $\alpha$ . Бачимо, що з підвищенням тиску конденсовані атоми взаємодіють, утворюючи острівці з декількома шарами (пор. знімки при  $\alpha = 0.11$  та  $0.15$ ). При подальшому збільшенні тиску газової фази розмір острівців адсорбату збільшується і разом зі структурами адсорбату утворюються відокремлені отвори – острівці вакансій (пор. знімки при  $\alpha = 0.15$  та  $0.2$ ). При підвищенні

них значеннях  $\alpha$  у стаціонарному режимі реалізуються лабіринто-подібні острівці адсорбату з отворами всередині них (див. знімок при  $\alpha = 0.25$ ). Відповідні залежності  $\langle x_n \rangle_{st}$  та  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  від номе-

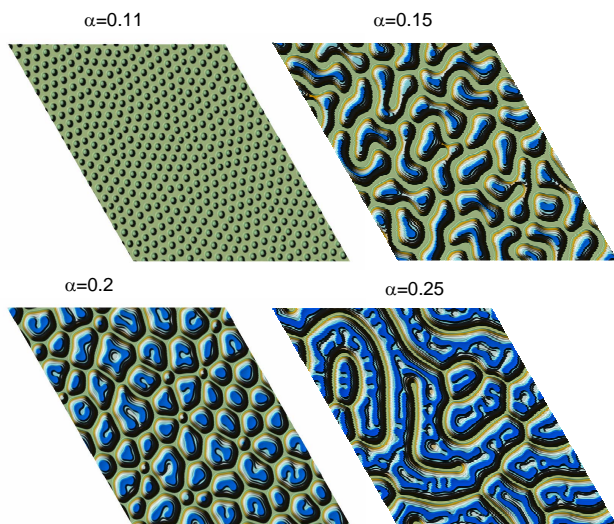


**Рисунок 6.20** — Часові залежності середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle$  (а) та дисперсії поля концентрації (параметра порядку)  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$  (б) на кожному  $n$ -му шарі багатошарової системи при  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 4.0$ ,  $u = 0.3$

ра шару показано на рис. 6.22а,б, для різних значень коефіцієнта адсорбції. Тут концентрація адсорбату стає меншою зі зростанням номера шару і збільшується зі зростанням тиску газової фази. Значення дисперсії від шару до шару збільшується зі збільшенням номера шару за рахунок утворення острівців адсорбату на цих шарах і зменшується на верхніх шарах залежно від значень  $\alpha$ . Це означає, що острівці адсорбату стають меншими на верхніх шарах. При малих  $\alpha$  на нижніх шарах утворюються щільні острівці адсорбату з високими значеннями відповідних дисперсій (суттєва різниця у концентрації адсорбату в острівці та поза ним), тоді як на верхніх шарах реалізується лише розріджена фаза атомів, які рухаються до поверхні для адсорбції. Тому дисперсії у верхніх шарах досягають малих стаціонарних значень. Зменшення  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  при  $\alpha = 0.2$  та  $\alpha = 0.25$  у верхніх шарах додатково пов'язано з утворенням острів-

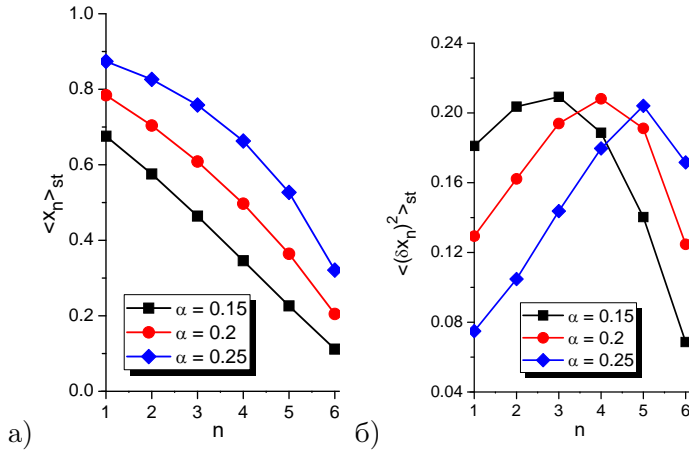


ців вакансій (отворів у матриці адсорбату).



**Рисунок 6.21** — Типові ілюстрації зміни стаціонарної картини морфології поверхні при різних значеннях коефіцієнта адсорбції при  $\varepsilon = 4.0$ ,  $u = 0.2$

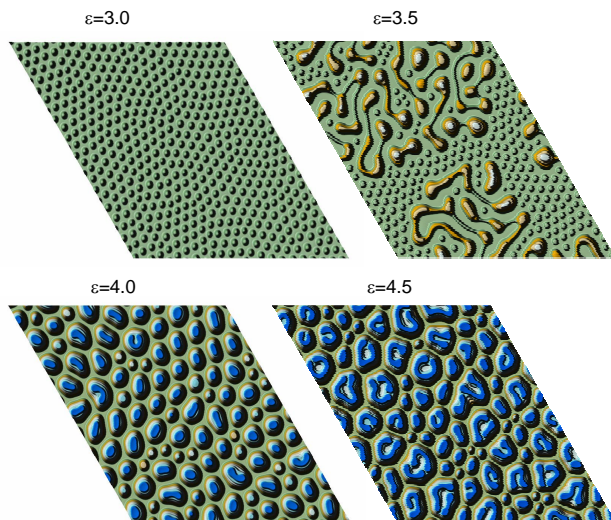
Далі проаналізуємо можливість контролю динамікою структурування поверхні та її морфологією у стаціонарному режимі за рахунок енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$ . Для цього зафіксуємо параметри  $\alpha$  та  $u$ . Порівнюючи знімки стаціонарного розподілу адсорбату на підкладці (див. рис. 6.23), можна бачити, що при малих  $\varepsilon$  (слабка взаємодія адатомів) структурування можливе лише на першому шарі. Відповідна стаціонарна концентрація адсорбату швидко зменшується зі зростанням номера шару (див. криву з квадратами на рис. 6.24а). Тут  $\langle x_n \rangle$  при  $n > 2$  позначає лише концентрацію атомів у газовій фазі поблизу острівців адсорбату на першому шарі. Відповідна дисперсія набуває стаціонарного ненульового значення лише для першого шару. Останнє свідчить про можливість формування структур лише на першому шарі (рівновісні острівці адсорбату з малим лінійним розміром при  $\varepsilon = 3.0$  на рис. 6.23). Зі збільшенням енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  відокремлені острівці адсорбату



**Рисунок 6.22** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle_{st}$  (а) та параметра порядку  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  (б) на кожному ( $n$ )-му шарі відповідно. Результати отримано при:  $\varepsilon = 4.0$ ,  $u = 0.2$

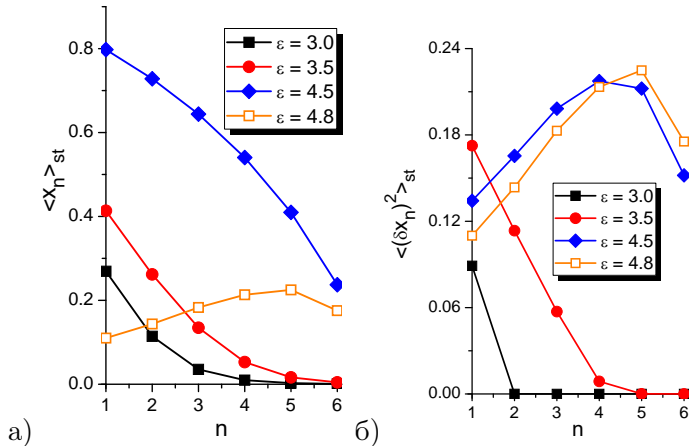
формується на перших трьох шарах (див. знімок на рис. 6.23 при  $\varepsilon = 3.5$ ). Тут відповідні стаціонарні значення середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle$  і  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$  відмінні від нуля для шарів  $n \leq 3$  (див. дані, наведені на рис. 6.24а,б). При помірних значеннях енергії взаємодії адсорбату формуються багатошарові структури адсорбату (див. рис. 6.23 при  $\varepsilon = 4.0$ ). При цьому на верхніх шарах цієї структури реалізуються острівці вакансій (отвори) усередині острівців адсорбату. Останнє узгоджується зі зниженням середньої стаціонарної концентрації адсорбату та відповідної дисперсії для верхніх шарів. У разі досить сильної притягуючої взаємодії така картина проявляється більш чітко (див. знімок при  $\varepsilon = 4.5$  на рис. 6.23 та відповідні залежності  $\langle x_n \rangle$  та  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle$  від номера шару на рис. 6.24а, б).

Далі зупинимося більш детально на встановленні впливу зовнішнього електричного поля, напруженість якого визначає силу анізотропії  $u$  у переходах адатомів між сусідніми шарами, на динаміку формування поверхневих багатошарових структур та їх морфоло-



**Рисунок 6.23** — Типові ілюстрації зміни стаціонарної картини морфології поверхні при різних значеннях енергії взаємодії адсорбату при:  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 0.3$

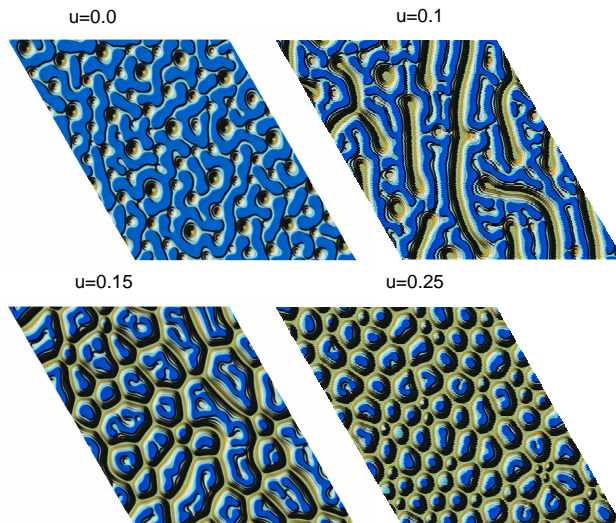
гію. Рис. 6.25 ілюструє описаний вище морфологічний перехід у структурі поверхні зі збільшенням сили зовнішнього впливу. Так, при фіксованих  $\alpha$  і  $\epsilon$  в ізотропній моделі при  $u = 0$  на поверхні реалізуються лабіринтоподібні структури адсорбату з острівцями вакансій (отворами) всередині. Зі збільшенням сили анізотропії  $u$  адатоми переміщуються з нижніх шарів із більшою ймовірністю, ніж у протилежному напрямку. Порівнюючи структури, отримані при різних значеннях  $u$ , можна бачити, що структури адсорбату з отворами трансформуються в змішану структуру, де сформовані острівці адсорбату характеризуються наявністю отворів (див рис. 6.25 при  $u = 0.15$ ). При подальшому зростанні напруженості зовнішнього поля формуються відокремлені острівці адсорбату, що обумовлено додатковим перенесенням адатомів, викликаним зовнішнім впливом. У випадку формування відокремлених багат шарових структур адсорбату концентрація адсорбату на кожному шарі зменшується з ростом  $u$ , що добре видно з рис. 6.26а. Із залежностей стаціонарних



**Рисунок 6.24** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle_{st}$  (а) та параметра порядку  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  (б) на кожному ( $n$ )-му шарі відповідно. Результати отримано при:  $\alpha = 0.2$ ,  $u = 0.3$

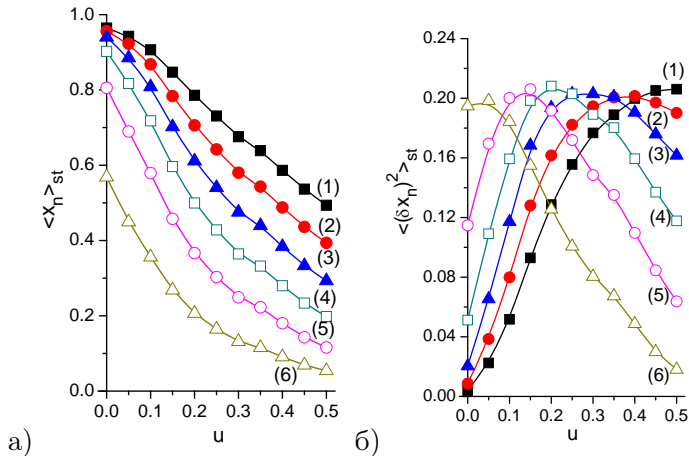
значень дисперсії  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  від напруженості електричного поля  $u$  (див. рис. 6.26б) бачимо, що на першому шарі  $\langle (\delta x_1)^2 \rangle_{st}$  монотонно збільшується з  $u$ , що означає утворення на цьому шарі надзвичайно щільної фази острівців адсорбату (тут існує дуже висока різниця між щільною фазою і газовою фазою). Стаціонарні значення дисперсій на сусідніх шарах характеризуються немонотонними залежностями від  $u$ . При збільшенні  $u$  від нуля реалізується картина, аналогічна для першого шару. Вище певного критичного значення  $u$ , пов'язаного з положенням максимуму для кожної залежності  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}(u)$ , розмір острівців на цьому шарі зменшується через малу концентрацію адатомів на ньому, що добре простежується при порівнянні значень  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  при фіксованому  $u$ .

Далі проведемо кореляційний аналіз, досліджуючи кореляційну функцію, подану виразом (4.9). Залежність розрахованого значення періоду просторових збурень  $R_0$ , виміряного в одиницях  $L_D$ , від сили анізотропії вертикальної дифузії  $u$  наведено на рис. 6.27 з типовими структурами у квазістаціонарному режимі при різних зна-



**Рисунок 6.25** — Типові ілюстрації зміни стаціонарної картини морфології поверхні при різних значеннях сили анізотропії вертикальної дифузії адатомів при:  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 4.0$

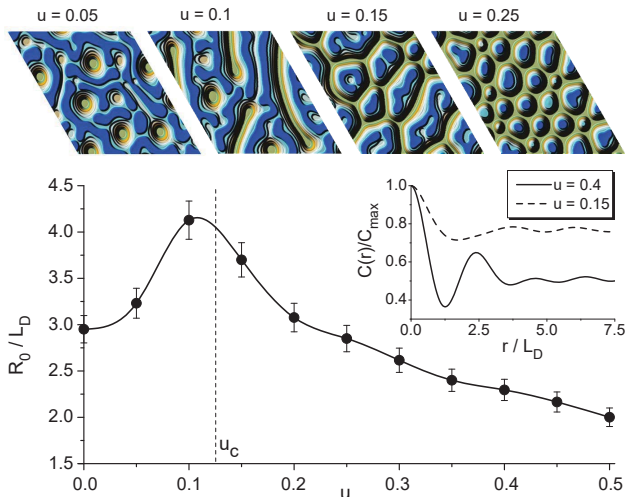
ченнях  $u$ . З рисунка бачимо, що при початковому збільшенні сили анізотропії  $R_0$  зростає; в околі  $u = u_c$  набуває максимального значення і з подальшим збільшенням сили анізотропії спадає. Таким чином, значення  $u = u_c$  характеризує точку структурного переходу в морфології поверхні: при  $1 \leq u < u_c$  під час адсорбції зростаюча поверхня на великих часових інтервалах буде характеризуватися наявністю отворів у матриці адсорбату, тоді як при  $u > u_c$  будуть формуватися відокремлені структури адсорбату [184]. За умови  $u = u_c$  маємо картину, еквівалентну до сценарію фазового розшарування з виділенням перколюючих кластерів адсорбату. На верхній панелі до рис. 6.27 подано типові квазістаціонарні структури при збільшенні сили анізотропії вертикальної дифузії, які ілюструють зміну в морфології зростаючої поверхні. На вставці до рис. 6.27 зображено залежності кореляційної функції  $C(r)$ , які ілюструють осциляторну поведінку з різним значенням періоду просторових осциляцій.



**Рисунок 6.26** — Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x_n \rangle_{st}$  (а) та параметра порядку  $\langle (\delta x_n)^2 \rangle_{st}$  (б) на кожному ( $n$ )-му шарі відповідно. Результати отримано при:  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 4.0$

### 6.3.3. Статистичні властивості процесу росту структур

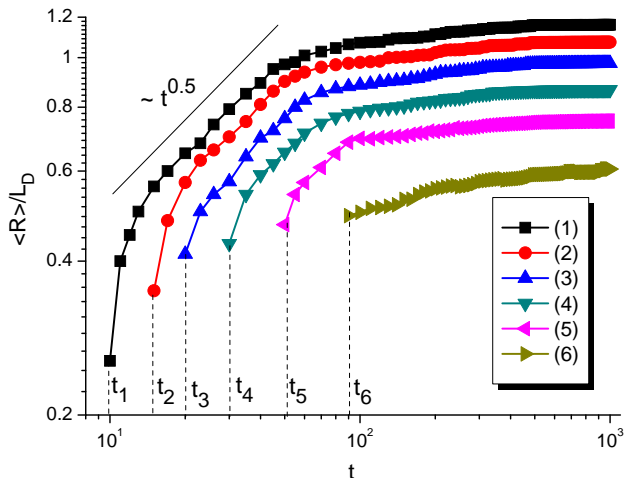
Далі сфокусуємо нашу увагу на встановленні способів контролю типом та розміром поверхневих структур на кожному шарі багатошарової системи плазма-конденсат. Для цього проаналізуємо еволюцію середнього лінійного розміру острівців адсорбату  $\langle R_n \rangle$  на кожному шарі, що подані на рис. 6.28, при фіксованих параметрах системи. Моменти часу  $t_1, \dots, t_{6c}$  відповідають початку формування острівців на відповідному шарі. Як було показано вище, ці часи визначаються двома, виконуваними одночасно, умовами, а саме: пересиченням газової фази на поточному шарі і критичним розміром острівців адсорбату на попередньому шарі. На поданих залежностях  $\langle R_n \rangle(t)$  можна виділити чотири стадії. Перша стадія пов'язана з формуванням зародків; друга – стадія росту. Цей етап характеризується асимптотикою  $\langle R_n \rangle \propto t^H$  з  $H \simeq 0.5$  (крім найвищого шару). На третій стадії відбувається перерозподіл адсорбату між острівцями (уповільнене збільшення середнього радіуса острівців). Останній етап відповідає квазістаціонарному режимові без помітного збіль-



**Рисунок 6.27** — Залежність середньої відстані між структурами  $R_0$  від сили анізотропії вертикальної дифузії  $u$ . Типові структури в квазістаціонарному режимі наведені зверху при різних значеннях  $u$ . Відповідні залежності двоточкової стаціонарної кореляційної функції для систем з різною силою анізотропії вертикальної дифузії  $u$  наведено на вставці

шення середнього розміру острівців на поточному шарі.

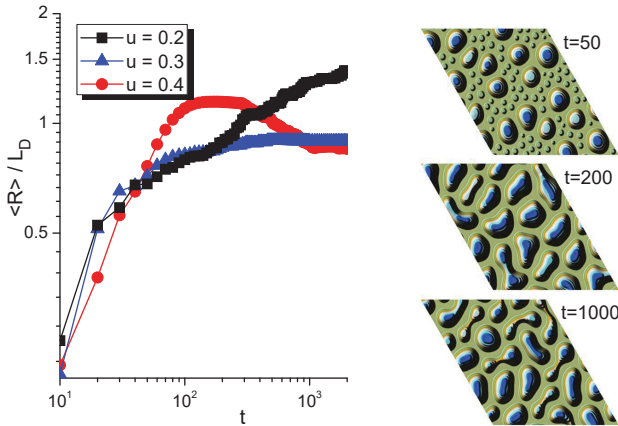
Далі розглянемо вплив анізотропії вертикальної дифузії на зміну середнього лінійного розміру структур адсорбату  $\langle R \rangle$  (при  $u > u_c$ ) на рівні половини висоти зростаючої поверхні. Еволюцію  $\langle R(t) \rangle$  в одиницях дифузійної довжини  $L_D$  наведено на рис. 6.29 при різних значеннях  $u$ . З рисунка бачимо, що при невеликих значеннях сили анізотропії середній лінійний радіус структур адсорбату  $\langle R \rangle$  зростає з часом навіть на великих часових інтервалах (див. криву з квадратами при  $u = 0.2$ ), коли середня концентрація адсорбату набуває стаціонарного значення. Збільшення сили анізотропії вертикальної дифузії  $u$  приводить до стабілізації процесів росту (див. криву з трикутниками при  $u = 0.3$ ). Тут після завершення стадії росту (зростаюча залежність  $\langle R \rangle$ ) середній лінійний розмір структур набуває стаціонарного значення на великих часових інтервалах. При висо-



**Рисунок 6.28** — Еволюція середнього лінійного розміру структур адсорбату  $\langle R_n \rangle$  в одиницях дифузійної довжини  $L_D$  на кожному  $(n)$ -му шарі. Результати отримано при:  $\varepsilon = 4.0$ ,  $u = 0.3$  та  $\alpha = 0.2$

ких значеннях сили анізотропії  $u$  залежність  $\langle R(t) \rangle$  проявляє немонотонний характер (див. криву з кружками при  $u = 0.4$ ): лінійний розмір структур адсорбату зростає з часом, набуває максимального значення, потім спадає до стаціонарного значення. Спадаюча залежність  $\langle R(t) \rangle$  означає, що переважний рух адатомів з нижніх шарів на верхні при великих  $u$  приводить до формування більш компактних структур адсорбату. При цьому стаціонарне значення середнього лінійного розміру структур адсорбату зменшується зі збільшенням сили анізотропії  $u$ . На рис. 6.29 справа показано еволюцію структур адсорбату при  $u = 0.4$ , що відповідає немонотонній залежності середнього лінійного розміру структур від часу. Бачимо, що на стадіях росту  $\langle R(t) \rangle$  на поверхні реалізуються як великі багат шарові структури адсорбату, так і малі острівці адсорбату на нижньому шарі (див. рис.6.29 справа при  $t = 50$ ). Під час адсорбції ці малі острівці взаємодіють між собою та з великими структурами адсорбату. Це приводить до швидкого росту середнього розміру



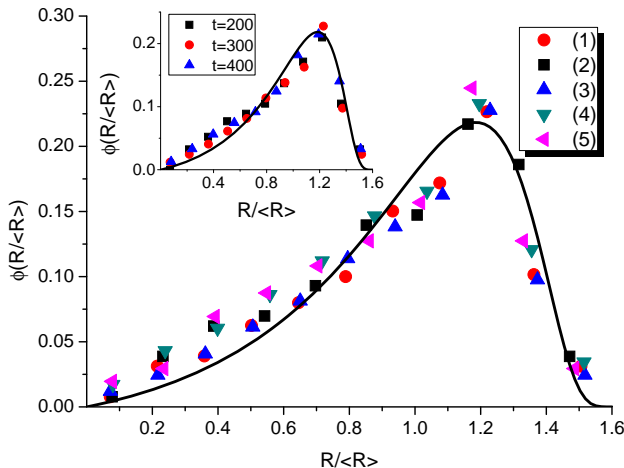


**Рисунок 6.29** — Еволюція середнього лінійного розміру структур адсорбату  $\langle R \rangle$  в одиницях дифузійної довжини  $L_D$  на рівні половини висоти зростаючої поверхні при різних значеннях сили вертикальної анізотропії  $u$  (зліва) та еволюція структур адсорбату при  $u = 0.4$  (справа)

структур адсорбату (див. рис. 6.29 справа при  $t = 200$ ). Згодом сильна вертикальна анізотропія приводить до зміни форми не сферичних структур адсорбату. У результаті структури адсорбату набувають гантелеподібної форми (див. рис. 6.29 справа при  $t = 1000$ ), і коли ширина «перемички» стає меншою за критичне значення, такі структури розділяються на два відокремлені острівці адсорбату. Цей процес приводить до спадаючої залежності середнього лінійного розміру структур із часом.

Отримані результати дозволяють встановити функції розподілу структур адсорбату за розмірами  $\phi(R/\langle R \rangle)$ . Відповідні результати для перших п'яти шарів подано на рис. 6.30 символами. Бачимо, що у фіксований момент часу на стадії росту такі розподіли є універсальними для кожного шару. На вставці на рис. 6.30 наведено розподіли структур адсорбату на третьому шарі в різні моменти часу на стадії росту. З отриманих даних можна зробити висновок, що розподіл  $\phi(R/\langle R \rangle)$  не залежить від часу, тобто є універсальним.

Отримані дані щодо динаміки росту середнього розміру острівців адсорбату та розподілу структур адсорбату за розмірами добре



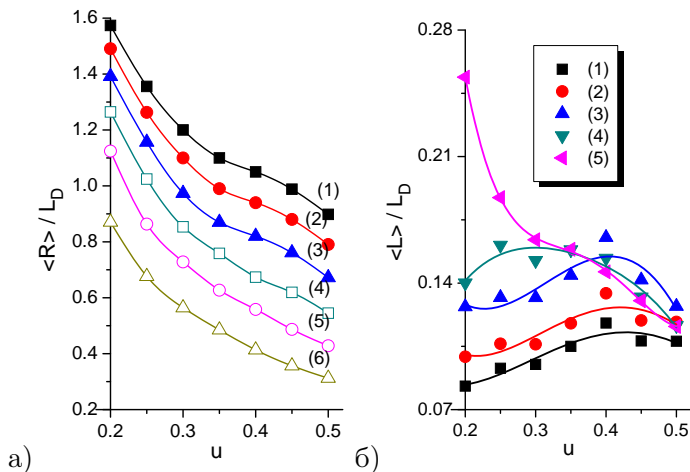
**Рисунок 6.30** — Розподіл структур адсорбату за розмірами на різних шарах ( $n = 1, \dots, 5$ ) на стадії перерозподілу адсорбату між сформованими кластерами. На вставці подано розподіли для третього шару в різні моменти часу стадії перерозподілу адсорбату. Результати отримано при:  $\varepsilon = 4.0$ ,  $u = 0.3$  та  $\alpha = 0.2$

співвідносяться з модифікованою теорією Оствальда [228, 229]. У рамках цього підходу острівці розглядаються як диски розміром  $R$  і висотою  $h$ , розташовані на підкладці при температурі  $T$ . Розмір острівця еволюціонує зі швидкістю  $v_R = R^*(R_c^{-1} - R^{-1})$ , де характерний радіус  $R^*$  визначається властивостями матеріалу. Закон збереження маси має вигляд:  $R^*/R_c + \mathcal{A} \int R^2 \phi(R, t) dR = 1$ , де критичний розмір острівця  $R_c = \sigma \Omega / Th \zeta$  визначається у стандартний спосіб через пересичення  $\zeta$ , питому поверхневу енергію  $\sigma$  та атомовий об'єм одного конденсованого атома  $\Omega$ ,  $\mathcal{A}$  є константою (або у загальному випадку залежною від часу функцією).

Функція розподілу підпорядковується рівнянню неперервності виду  $\partial_t \phi(R, t) = -\partial_R (v_R \phi(R, t))$  зі стандартними властивостями  $\phi(R, 0) = N_0 \phi_0(R)$ ,  $\int \phi_0(R) dR = 1$ , де  $N_0$  – початкова кількість зародків структур з їх розподілом за розмірами  $\phi(R)$ . Як було показано у роботі [229], динаміка росту острівця на стадії визріван-

ня Оствальда масштабно інваріанта і рівняння неперервності допускає розв'язок в автомоделному режимі з  $R_c(t) \simeq \langle R(t) \rangle \propto t^{1/2}$  для критичного розміру острівця,  $N(t) \propto t^{-1}$  для кількості острівців на підкладці і універсальною функцією розподілу за розмірами  $\phi(x) = Az(z-z_0)^{-3}e^{-Z/(z_0-Z)}$ , де  $z = R/\langle R \rangle$ ,  $z_0 = r_c/\langle R \rangle \approx 1.677$ ,  $a$  – параметр моделі [229]. Такі ж асимптотики були знайдені для середнього розміру острівців на кожному шарі, за винятком останнього, та для розподілу острівців адсорбату за розмірами (див. суцільну криву на рис. 6.30). Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними спостереженнями щодо утворення наночастинок металів при конденсації (див., наприклад, роботи [230, 231]) та з теоретичними дослідженнями [169, 184].

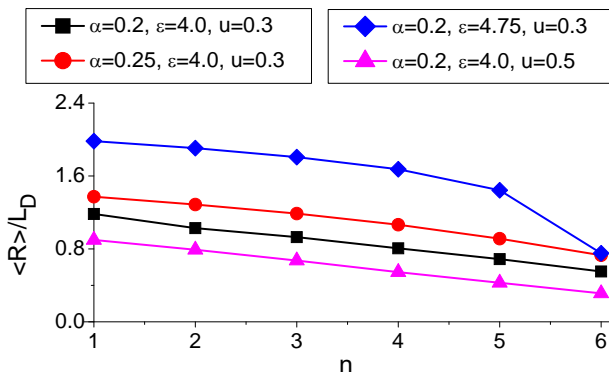
Той факт, що середній розмір острівців адсорбату відрізняється від шару до шару (зменшується від нижніх шарів до верхніх), означає утворення терас пірамідальних структур, середня ширина яких дається виразом  $\langle L_n \rangle = \langle R_n \rangle - \langle R_{n+1} \rangle$ . Залежності середнього розміру структур адсорбату та середньої ширини тераси на кожному шарі у квазі-стаціонарному режимі від напруженості підведеного до підкладки електричного поля  $u$  показані на рис. 6.31. Із залежності  $\langle R_n \rangle(u)$  (див. рис. 6.31а) випливає, що зі збільшенням  $u$  розмір острівців на кожному шарі стає меншим, а отже, на підкладці реалізуються багатошарові пірамідальноподібні структури із середнім розміром острівців меншим за дифузійну довжину. З отриманих результатів випливає, що у квазістаціонарному режимі розмір острівців на кожному шарі (крім першого) менший за дифузійну довжину:  $\langle R_n \rangle < L_D$ . Середня ширина тераси змінюється немонотонним чином з ростом  $u$  для всіх шарів, крім останнього (див. рис. 6.31б). Тут при малих  $u$  ширина тераси збільшується з  $u$  за рахунок малого вкладу анізотропії, індукованої зовнішнім впливом. Основні механізми, що керують ростом острівців, пов'язані з термічною адсорбцією/десорбцією та квазіізотропною вертикальною дифузією. Вище певного значення сили анізотропії  $u$  ключову роль у формуванні поверхневих структур відіграє анізотропна вертикальна дифузія, індукована зовнішнім полем. При великих  $u$  значення  $\langle L_n \rangle$  зменшується внаслідок руху адатомів від нижніх шарів до верхніх. Величина  $\langle L_5 \rangle$  (пов'язана з острівцями на передостанньому шарі)



**Рисунок 6.31** — Квазістаціонарні значення середнього лінійного розміру структур адсорбату  $\langle R \rangle$  (а) та середньої ширини тераси пірамідальних структур  $\langle L \rangle$  (б) в одиницях дифузійної довжини  $L_D$  на кожному ( $n$ )-му шарі при  $\varepsilon = 4.0$  та  $\alpha = 0.2$

набуває великих значень. З ростом  $u$  середні значення ширини тераси  $\langle L_5 \rangle$  зменшується за рахунок утворення острівців на останньому шарі, викликаного анізотропною дифузією адатомів. Цікаво відзначити, що відношення між середніми ширинами терас при малих  $u$  (до порогового значення, пов'язаного з максимумом залежності  $\langle L_n \rangle(u)$ ) має вигляд  $\langle L_n \rangle < \langle L_{n+1} \rangle$ . Тут адсорбція/десорбція та ізотропна вертикальна дифузія сприяють руху адатомів до нижніх шарів. При підвищенні  $u$  (вище порога) різниця в  $\langle L_n \rangle$  зменшується і більшість шарів характеризуються однакою шириною тераси. Цей ефект обумовлений анізотропною дифузією адатомів між шарами.

На рис. 6.32 наведено результати щодо зміни стаціонарного значення середнього розміру структур адсорбату на кожному шарі при варіюванні умов осадження. Аналізуючи отримані дані при різних значеннях тиску всередині камери (зміна параметра  $\alpha$ ), маємо, що збільшення тиску приводить до збільшення середнього розміру за



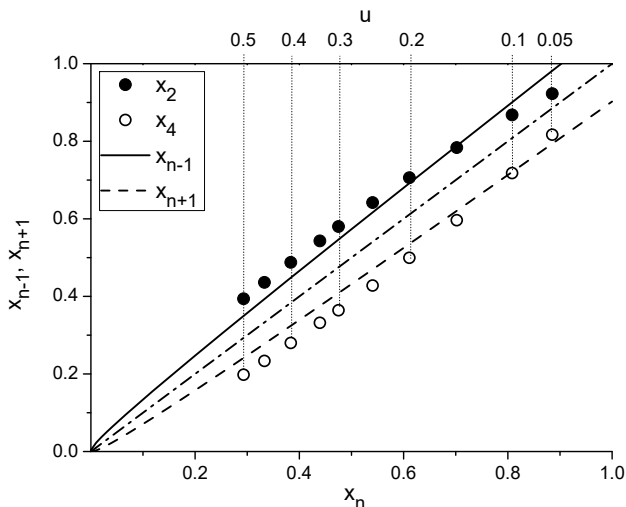
**Рисунок 6.32** — Квазістаціонарні значення середнього лінійного розміру структур адсорбату  $\langle R \rangle$  в одиницях дифузійної довжини  $L_D$  на кожному ( $n$ )-му шарі при різних значеннях параметрів системи

рахунок ефективної адсорбції адатомів (пор. криві з квадратами та кружками). Збільшення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  приводить до аналогічного ефекту (пор. криві з квадратами та ромбами), проте за таких умов вищого шару процеси десорбції стають менш ефективними порівняно з адсорбцією. Зі збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля (пор. криві з квадратами та трикутниками) середній розмір структур стає меншим.

Відповідно до отриманих числових результатів середній розмір структур адсорбату змінюється в інтервалі  $\langle R \rangle \in [0.35, 1.6]L_D$ , або  $\langle R \rangle \in [17, 80]$  нм, що добре узгоджується з відомими експериментальними даними [226, 227, 230, 231].

#### 6.3.4. Перехід від багатшарової моделі до одношарового наближення

Отримані дані щодо залежності стаціонарного значення концентрації адсорбату на кожному шарі багатшарової системи при різних значеннях керуючих параметрів дозволяють встановити залежність концентрації адсорбату на  $(n + 1)$ -му та  $(n - 1)$ -му шарах від концентрації адсорбату на  $n$ -му шарі. З цієї метою, аналізуючи



**Рисунок 6.33** — Залежності стаціонарного значення концентрації адсорбату на  $(n + 1)$ -му (пусті кружки) та  $(n - 1)$ -му (затушовані кружки) шарах від концентрації адсорбату на  $n$ -му шарі при  $\alpha = 0.2$ ,  $\varepsilon = 4.0$  та  $n = 3$  при різних значеннях сили анізотропії  $u$  (наведено на верхній осі). Суцільною та штриховою кривими подано залежності  $x_{n-1} = (\sqrt{x_n} + \beta/2)^2$ ,  $x_{n+1} = (\sqrt{x_n} - \beta/2)^2$  при  $\beta = 0.1$ . Штрихпунктирна пряма задає  $x_{n+1} = x_n$

результати  $\langle x_n \rangle_{st}(u)$  (див. рис. 6.26а), було розраховано залежності  $x_2(x_3)$  та  $x_4(x_3)$ , що показані на рис. 6.33 затушованими та пустими кружками відповідно. Суцільною та штриховою кривими подано залежності  $x_{n-1} = (\sqrt{x_n} + \beta/2)^2$ ,  $x_{n+1} = (\sqrt{x_n} - \beta/2)^2$  при  $\beta = 0.1$ . Штрихпунктирна пряма задає  $x_{n+1} = x_n$ . З отриманих результатів бачимо, що теоретичні залежності добре узгоджуються з числовими даними, а отже, побудована математична модель еволюції адсорбату на проміжному шарі з функціональною залежністю концентрації адсорбату на сусідніх шарах від концентрації на виділеному шарі,  $x_{n+1} = (\sqrt{x_n} \mp \beta/2)^2$  відтворює якісну картину просторово-часової еволюції адсорбату при багатошаровій конденсації.

---

Розділ **7**

# МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЕПІТАКСІАЛЬНОГО РОСТУ

У попередніх розділах при моделюванні процесів формування та росту поверхневих структур у процесах конденсації з газової фази чи плазми ми досліджували просторово-часову еволюцію концентрації адсорбату на певному (у випадку одношарової моделі) або кожному (для багатшарової моделі) шарі багатшарової системи. При цьому, описуючи процеси адсорбції, вважалося, що вона можлива лише на місця, вільні від адсорбату. У процесах епітаксіального росту наявність потоку адсорбату до зростаючої поверхні приводить до постійного зростання висоти поверхні, а отже, і до збільшення кількості шарів пірамідальних структур. При моделюванні таких процесів для моделювання еволюції висоти поверхні використовують метод фазового поля, у рамках якого разом із еволюційним рівнянням на концентрацію адсорбату у розгляд уводиться еволюційне рівняння на фазове поле, яке вимірює висоту поверхні. Таким чином, математична модель для моделювання процесів епі-

таксіального росту є неперервною як на поверхні (аналогічно моделі для дослідження процесів конденсації), так і у вертикальному напрямку.

У цьому розділі нами буде розвинено метод фазового поля для моделювання процесів формування та росту пірамідальних структур адсорбату при епітаксії з урахуванням взаємодії адатомів та локальних змін температури зростаючої поверхні при проходженні процесів адсорбції/десорбції. Буде досліджено динаміку росту поверхневих структур та вплив потоку осадження й енергії взаємодії адсорбату на морфологію поверхні та її статистичні властивості. Окремо буде розглянуто випадок впливу флуктуацій поверхневого потоку адсорбату із інтенсивністю, залежною від концентрації адатомів, на процеси структурування поверхні при епітаксіальному рості. Шляхом урахування локальних змін температури зростаючої поверхні буде проаналізовано конкуренцію різних механізмів, які можуть приводити до нагріву/охолодження поверхні внаслідок адсорбції/десорбції та динаміку просторової організації адсорбату. Буде проведено детальний аналіз статистичних та скейлінгових властивостей процесу росту пірамідальних структур адсорбату. Наприкінці розділу в рамках нелінійного дифузійного рівняння та неадитивної статистики Цаліса буде проаналізовано фрактальні властивості росту поверхні та аналітично отримано закон розподілу структур за розмірами.

## 7.1. Модель фазового поля еволюції висоти поверхні при епітаксіальному рості

Для опису зростаючої поверхні при епітаксіальному рості кристалів будемо досліджувати поведінку безрозмірної концентрації адсорбату  $x = \Omega(c - c_{eq}^0)$ , де  $c$  — концентрація адатомів;  $\Omega$  — атомна площа;  $c_{eq}^0$  — рівноважна концентрація адатомів. У рамках класичної БКФ моделі зростаючої поверхні рівняння еволюції концентрації адсорбату має вигляд [162]:

$$\partial_t x = F - k_d^0 x \exp(U/T) - \nabla \cdot \mathbf{J}. \quad (7.1)$$



Тут перший доданок описує процеси осадження з ефективною швидкістю осадження  $F$ , яка пов'язана з потоком осадження  $F_d$ , що припадає на атомну площу  $\Omega$  у вигляді  $F = F_d - c_{eq}\Omega/\tau_{x0}$ . Друга складова рівняння (7.1), аналогічно опису процесів конденсації (2.5), задає процеси десорбції. Остання складова визначає дифузійний потік адсорбату на підкладці, який визначається рівнянням (2.8). Для встановлення вигляду потенціалу взаємодії  $U(r)$  будемо використовувати рецепт, описаний у розділі 2.2., залишаючи у розвиненні (2.11) лише перший доданок, що у результаті для потенціалу взаємодії  $U$  дає  $U \simeq -\epsilon x$ .

Для проведення числового моделювання процесів епітаксiально-го росту пірамідальних структур модель БКФ може бути замінена на відповідну модель фазового поля [167, 168, 232], уводячи у розгляд фазове поле  $\phi(\mathbf{r}, t)$ . Воно визначає висоту поверхні, виміряну в одиницях параметра ґратки  $a$ , та кількість моноатомних шарів у структурах адсорбату (див. роботи [168, 233–235]). Рівняння еволюції для фазового поля  $\phi$  має вигляд [167, 168]:

$$\partial_t \phi = -\frac{\delta H}{\delta \phi}, \quad (7.2)$$

де функціонал вільної енергії

$$H = \int d\mathbf{r} [\varpi^2 (\nabla \phi)^2 / 2 + h(\phi, x)] \quad (7.3)$$

визначається через густину вільної енергії:

$$h(\phi, x) = \frac{1}{2\pi} \cos(2\pi[\phi - \phi_s]) - \lambda x \left( \phi + \frac{1}{2\pi} \sin(2\pi[\phi - \phi_s]) \right). \quad (7.4)$$

Тут  $\varpi$  визначає ширину сходинки;  $\lambda$  — безрозмірна константа зв'язку;  $\phi_s/2$  — початкова висота субстрату (підкладки). Складова  $1 + \cos(\pi[\phi - \phi_s])$  означає, що мінімуми функціонала вільної енергії  $H$  можливі лише за умови  $\phi - \phi_s = 2n + 1$ , незалежно від концентрації адатомів [168], та пов'язані з терасами пірамідальних структур [167]. У

такому разі динаміка еволюції поверхні у процесах епітаксіального росту визначається системою рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= F - \frac{x}{k_d^0} e^{-\varepsilon x} + D_0 \nabla \cdot \{ [1 - \varepsilon \mu(x)] \nabla x \} \\ \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \varpi^2 \Delta \phi + \sin(\pi[\phi - \phi_s]) + \lambda x (1 + \cos(\pi[\phi - \phi_s])), \end{aligned} \quad (7.5)$$

де час вимірюється в одиницях  $k_d^0$  та уведено безрозмірні константи  $F \equiv F/k_d^0$  та  $D_0 = D_{\leftrightarrow}/k_d^0$ .

Як було зазначено в розділі 2.2., температура зростаючої поверхні може локально змінюватися у процесах адсорбції/десорбції. У такому разі повний потік адсорбату задається рівнянням (2.23). Рівняння еволюції поля температури (2.26) узагальнюється врахуванням зміни температури поверхні  $\vartheta Fx$  з інтенсивністю  $\vartheta$  внаслідок обміну енергією із середовищем за рахунок потоку адсорбції  $F$ .

Отже, вимірюючи час в одиницях  $k_d^0$ , уводячи безрозмірні величини  $\chi' \equiv \chi h/\gamma_0$ ,  $\vartheta' \equiv \vartheta h/\gamma_0 T_0$ ,  $\eta' \equiv \eta h/\gamma_0 T_0$ ,  $F' \equiv F/k_d^0$ ,  $\nu \equiv C\rho h/\gamma_0/k_d^0$ ,  $\varepsilon \equiv \varepsilon/T_0$  та опускаючи штрихи, загальна система рівнянь, що описує процеси росту пірамідальних острівців адсорбату у процесі епітаксіального росту з урахуванням локальних змін поля температури, має вигляд

$$\begin{cases} \partial_t x = F - x e^{-\varepsilon x/\theta} - \nabla \cdot \mathbf{J} - \frac{1}{2} \partial_t \phi, \\ \partial_t \phi = \varpi^2 \Delta \phi - \partial_\phi h(x, \phi), \\ \nu \partial_t \theta = 1 - \theta + \chi \Delta \theta + a F x + b \partial_t x. \end{cases} \quad (7.6)$$

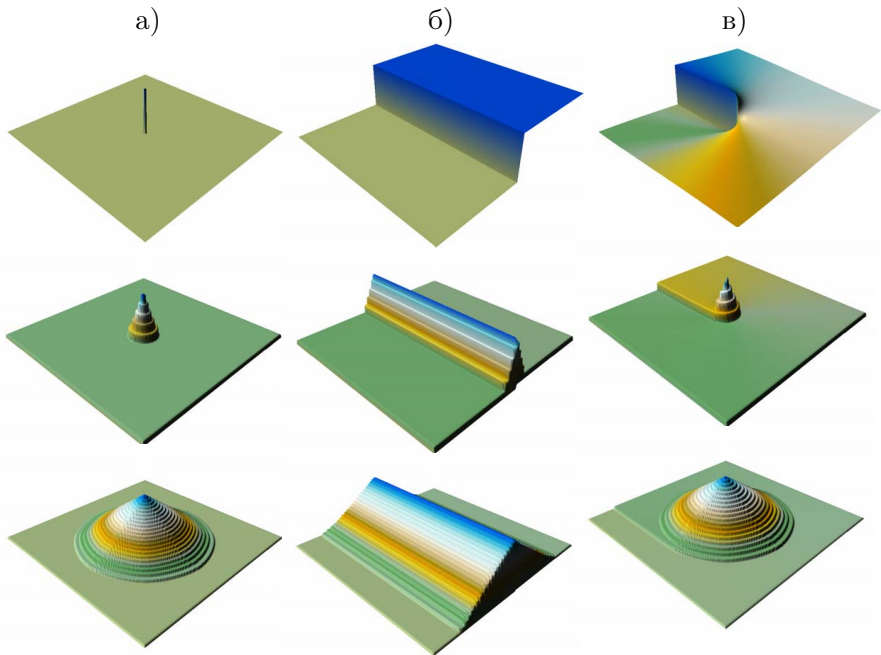
Тут  $\nu$  визначає час релаксації поля температури. Останній доданок у рівнянні концентрації адатомів пов'язаний з перенесенням маси через сходинку.

У наступних розділах розглянемо властивості зростаючої поверхні при епітаксіальному рості, проаналізуємо вплив основних параметрів системи на характер зміни поверхневих структур, детально вивчимо статистичні характеристики утворюваних пірамідальних структур на поверхні матеріалів у процесі епітаксіального росту.

## 7.2. Еволюція поверхні за умови сталої температури

Цей розділ присвячено дослідженню процесів формування пірамідальних структур на поверхні при епітаксialьному рості за умови, що температура адсорбату  $T$  слабо відрізняється від температури бані  $T_0$ . Таким чином, за умови постійної температури система рівнянь (7.6) зведеться до системи рівнянь (7.5) на концентрацію адатомів  $x$  та фазове поле  $\phi$ .

Для дослідження динаміки росту поверхні будемо проводити числове моделювання шляхом розв'язування системи рівнянь (7.5) на двовимірній квадратній ґратці розміром  $L \times L$  з  $L = 512\ell$ , просторовим кроком інтегрування  $\ell = 1.0$ , кроком за часом  $\delta t = 0.005$ ,

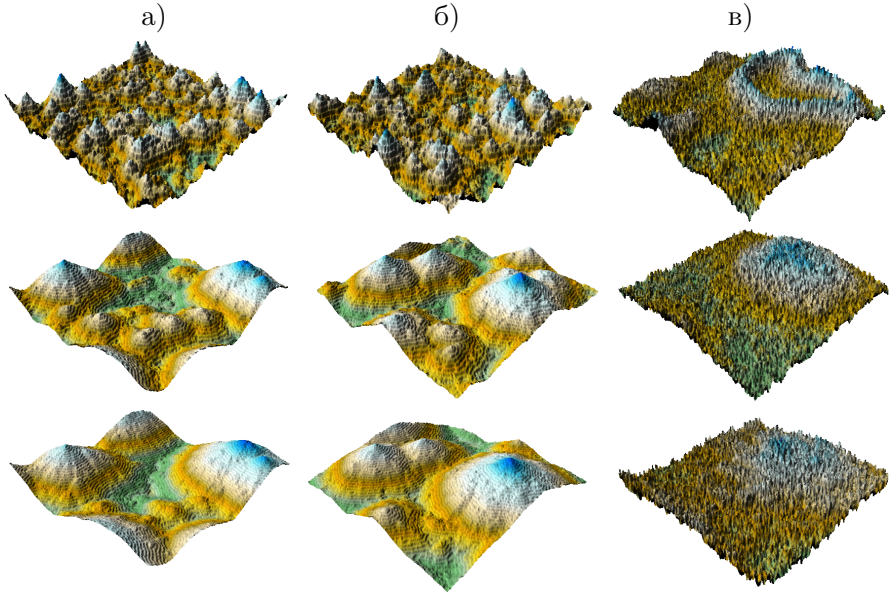


**Рисунок 7.1** — Ілюстрації еволюції фазового поля  $\phi$  при  $t = 0, 20$  та  $70$  (зверху вниз) за різних початкових умов: а) один адатом; б) крайова дислокація; в) гвинтова дислокація

при  $\varpi^2 = 2.0$ ,  $\lambda = 10.0$ . Варто зазначити, що за різних початкових умов (початковий розподіл фазового поля) у процесі епітаксіального росту будуть формуватися різні типи поверхневих структур, які успадковують структуру початкової поверхні. Так, за умови абсолютно гладкої поверхні (без дефектів), що відповідає значенню  $\phi_s(\mathbf{r}, 0) = 0$ , з часом поверхня буде рости шар за шаром без будь-яких структур. За умови наявності точкового дефекту на поверхні (адатома), що визначається умовами ( $\phi_s = 0$  при всіх значеннях  $i$ ,  $j$  крім  $i = j = L/2$ , де  $\phi_s = \pm 1$ ), з часом буде утворюватися «дитяча» піраміда, що зростатиме вгору на адатомі. На лінійних дефектах (одна крайова дислокація з початковими умовами  $\phi_s = 1$  для  $i, j > L/2$ , в інших випадках  $\phi_s = 0$ ) тераси піраміди утворюватимуться у паралельних до лінійних дефектів напрямках. Наявність гвинтової дислокації ( $\pi\phi_s = \arctan(j/i)$ ) приведе до формування пірамідальної структури (гвинтової піраміди). Еволюцію типових структур при різних початкових умовах показано на рис. 7.1а, б, в для адатома, крайової та гвинтової дислокацій відповідно.

### 7.2.1. Зміна морфології поверхні у детерміністичній системі

За реальних умов поверхня характеризується ненульовою шорсткістю, а отже, і великою кількістю різних поверхневих дефектів. Для дослідження росту такої поверхні розглянемо систему з такими початковими умовами:  $x(\mathbf{r}, t = 0) = 0$  і  $\langle \phi(\mathbf{r}, t = 0) \rangle \equiv \langle \phi_s \rangle = 0$  з малою дисперсією  $\langle (\delta\phi(\mathbf{r}, t = 0))^2 \rangle = 0.1$  (гаусів розподіл фазового поля). Типову картину еволюції системи за різних значень енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  та потоку осадження  $F$  для детерміністичної системи зображено на рис. 7.2. З нього бачимо, що під час еволюції системи на поверхні при підвищеній енергії взаємодії адсорбату (див. рис. 7.2а та 7.2б) утворюються пірамідальні структури. З часом ці структури ростуть та збільшуються: на великих часових інтервалах залишаються лише великі піраміди. У випадку малих  $\varepsilon$  (див. рис. 7.2в) структури починають утворюватися вже на ранніх стадіях, однак із часом у зв'язку з малою енергією взаємодії адсорбату укрупнення не відбувається. Тут процеси десорбції переважають процеси поєднання кластерів адатомів.



**Рисунок 7.2** — Ілюстрації еволюції фазового поля  $\phi$  при: а)  $\varepsilon = 4, F = 2$ ; б)  $\varepsilon = 4, F = 4$ ; в)  $\varepsilon = 2, F = 2$

Далі дослідимо поведінку системи, розглядаючи три величини: дисперсію  $W^2$ , асиметрію  $m_3$ , та ексцес  $m_4$ :

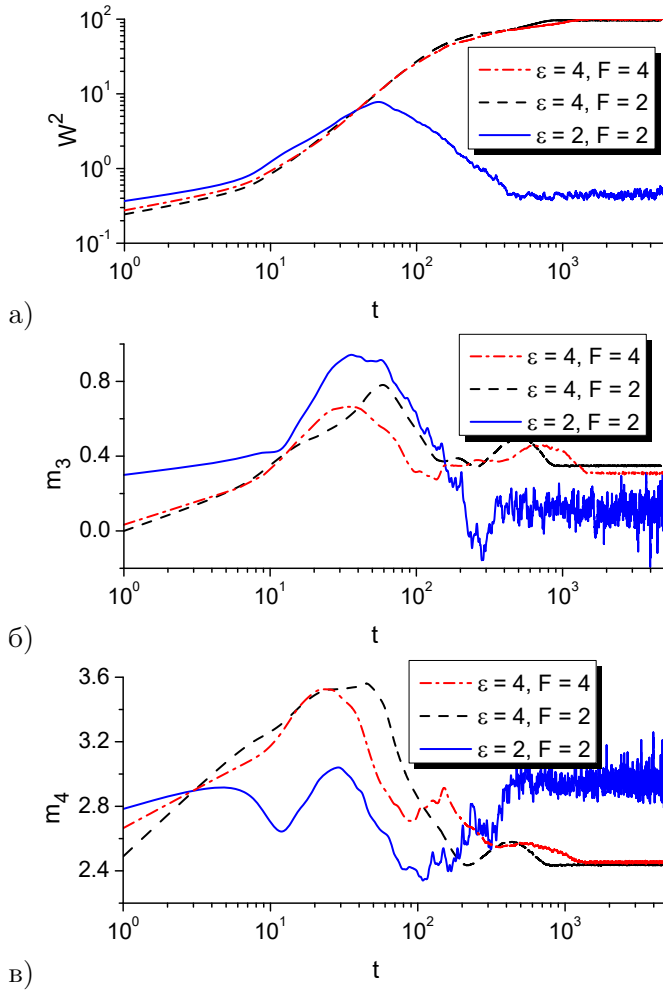
$$\begin{aligned}
 m_3 &= \frac{\langle (\phi(\mathbf{r}) - \langle \phi(\mathbf{r}) \rangle)^3 \rangle}{W^3}, \\
 m_4 &= \frac{\langle (\phi(\mathbf{r}) - \langle \phi(\mathbf{r}) \rangle)^4 \rangle}{W^4}, \\
 W^2 &= \langle (\phi(\mathbf{r}) - \langle \phi(\mathbf{r}) \rangle)^2 \rangle,
 \end{aligned} \tag{7.7}$$

де  $\langle \phi(\mathbf{r}) \rangle$  — середнє значення поля висоти, визначене у стандартний спосіб:  $\langle \phi(\mathbf{r}) \rangle \equiv L^{-2} \sum_{\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}, t)$ . Величина  $W^2$  відіграє роль ефективного параметра порядку: для ідеально гладкої поверхні він прямує до нуля, а отже, організовані структури не реалізуються. Для повністю неупорядкованої поверхні цей параметр змінюється випадковим чином в околі малого ненульового значення. Збільшення  $W^2$  з часом означає реалізацію процесів упорядкування на поверхні і, як наслідок, формування чітко визначених розділених острівців. Коли

$W^2(t)$  досягає стаціонарного ненульового значення, процеси впорядкування завершуються і зростаючу поверхню можна характеризувати як повністю впорядковану. Величина  $m_3$  визначає симетрію профілю розподілу висоти (параметра порядку) відносно середнього рівня. Її знак свідчить про положення точок поверхні пропорційно над ( $m_3 > 0$ ) або під ( $m_3 < 0$ ) середнім рівнем поверхні. Експес  $m_4$  є мірою хаотичності поверхні і показує рівень гладкості функції розподілу ймовірності висот.

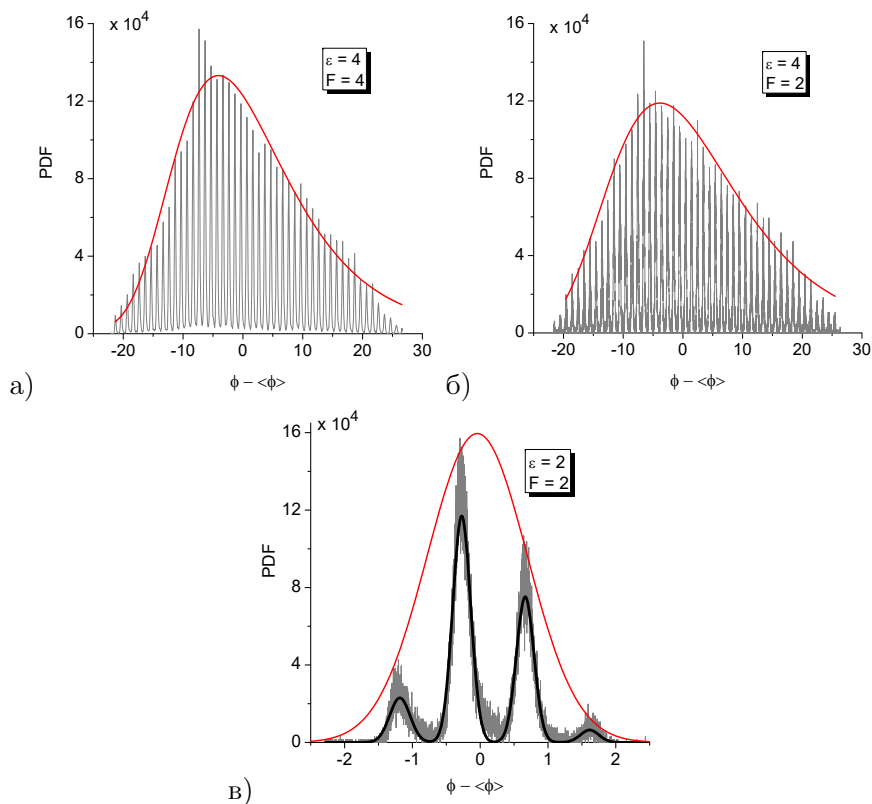
Динаміку трьох вищезазначених величин за різних значень енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  та потоку осадження  $F$  зображено на рис. 7.3. За різних значень  $\varepsilon$  на поданих залежностях можна бачити різну динаміку поверхні. Дійсно, при  $\varepsilon = 4$  величина  $W^2(t)$  зростає до свого стаціонарного значення, тоді як при малих  $\varepsilon = 2$  вона спочатку зростає, а потім починає спадати. Така радикальна зміна поведінки є наслідком малої сили взаємодії, яка не може спровокувати зростання структур. Структури розпорошуються, формуючи поверхню з гаусовою функцією розподілу висот. Збільшення потоку осадження  $F$  не має суттєвого впливу на динаміку  $W^2(t)$ . При малих  $F$  шум підтримує розвиток поверхні на великих часових інтервалах, коли визначну роль при структуроутворенні починають відігравати нелінійні ефекти.

У випадку малих значень енергії взаємодії адсорбату,  $\varepsilon = 2$ , асиметрія та експес прямують до гаусових значень,  $m_3 = 0$  і  $m_4 = 3$ , та флюктуують в їх околі. Отже, функція ймовірності розподілу висот буде гаусовою (симетричною) і центрованою в околі середнього  $\langle \phi \rangle$ . Порівнюючи криві для асиметрії та експесу при великих  $\varepsilon$  на пізніх стадіях, легко бачити, що як  $m_3$ , так і  $m_4$  відхиляються від значень, що відповідають гаусовому розподілу. Таким чином, відповідна функція розподілу висот не є гаусовою. Вона буде асиметричною і не центрованою в околі середнього  $\langle \phi \rangle$ . Функції розподілу за висотами за різних значень  $\varepsilon$  та  $F$  зображені на рис. 7.4. Бачимо, що за умови сильної взаємодії (див. рис. 7.4а,б) густина ймовірності характеризується великою кількістю піків, що відповідають терасам на пірамідальних структурах (кількість піків відповідає кількості терас): найнижчий пік відповідає верхньому рівню пірамідальної структури, тоді як найвищий пік позначає найнижчий її рівень.



**Рисунок 7.3** — Еволюція: а) параметра порядку  $W^2$ , б) асиметрії  $m_3$  та в) ексцесу  $m_4$  при різних значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\epsilon$  та потоку осадження  $F$

Тут апроксимація піків, що зображена штриховою кривою, задовольняє узагальнений екстремальний розподіл (4.10). Залежності густин імовірності при малих  $\epsilon$  наведено на рис. 7.4в на великих часових інтервалах. Тут суцільною чорною кривою показано апрокси-



**Рисунок 7.4** — Функції розподілу за висотами при  $t = 200$  та за різних значень енергії взаємодії адсорбату і потоку осадження

мацію числових залежностей мультипіковим гаусіаном; штриховою кривою — апроксимацію гаусіаном основних піків числових даних. Звідси випливає, що для майже гаусової поверхні при  $\varepsilon = 2$  загальна густина ймовірності задовольняє розподіл Гауса, центрований в нулі. Бачимо, що у такому разі кількість піків незначна. Це означає, що під час еволюції при досягненні великої концентрації адатомів вирішальними стають процеси десорбції та дифузії, які руйнують тераси. При цьому адатомам недостатньо енергії для того, щоб взаємодіяти, утворюючи пірамідальні структури. Таким чином, при малих  $\varepsilon$  не формуються явно виражені структури і поверхня має



профіль Гауса.

Одним із критеріїв просторового упорядкування є кореляційна функція висоти, визначена так:

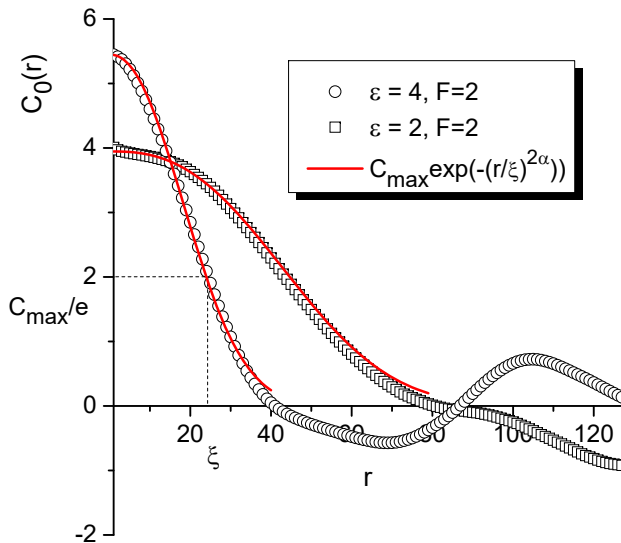
$$C_0(r) = \langle (\phi(r_0 + r) - \langle \phi \rangle)(\phi(r_0) - \langle \phi \rangle) \rangle. \quad (7.8)$$

Для поверхні, яка має самоафінний характер на малих просторових масштабах і гладка на великих масштабах, можна використати наближення

$$C_0(r) = C_{max} \exp(-(r/\xi)^{2\alpha}), \quad (7.9)$$

де  $\xi$  – поверхневий кореляційний радіус, що визначає середню довжину, для якої висоти між двома точками поверхні є скорельованими. Показник шорсткості  $\alpha$  пов'язаний із локальною фрактальною розмірністю  $D = 3 - \alpha$  [236–238]. Величина  $C_{max}$  характеризує вертикальну шорсткість поверхні. Великі  $\xi$  означають, що будь-які дві точки поверхні скорельовані між собою, тобто різниця їх висот мала і неможливе утворення добре виражених пірамідальних структур. Навпаки, якщо така різниця висот є значною, то  $\xi$  є малим, тобто дві точки поверхні менш пов'язані між собою. Таким чином, можлива поява різних терас, що проявляється у формуванні пірамідальних структур. Залежності кореляційних функцій за різних значень параметрів системи та відповідні апроксимації показано на рис. 7.5. З нього бачимо, що спадання відповідної кореляційної функції незалежно від параметрів системи добре апроксимується залежністю (7.9), що дає змогу з великою точністю встановити значення кореляційного радіуса.

Розглянемо залежності  $\xi(\varepsilon)$  у фіксований момент часу  $t = 40$ , що зображені на рис. 7.6. Як було зазначено раніше, при малих  $\varepsilon$  у зв'язку з малою силою взаємодії адатомів утворення пірамідальних структур є неможливим. При збільшенні значення  $\varepsilon$  з'являються пірамідальні структури з добре вираженими терасами. Аналогічна ситуація спостерігається і на залежності  $\xi(\varepsilon)$  (див. рис. 7.6). При малих  $\varepsilon$  структурам притаманне мале значення кореляційного радіуса та велика різниця висот. При великих  $\varepsilon$  добре визначені пірамідальні структури описуються великою різницею висот та малими значеннями кореляційного радіуса. При проміжних значеннях  $\varepsilon$  утворюються структури з великим значенням кореляційного радіуса і

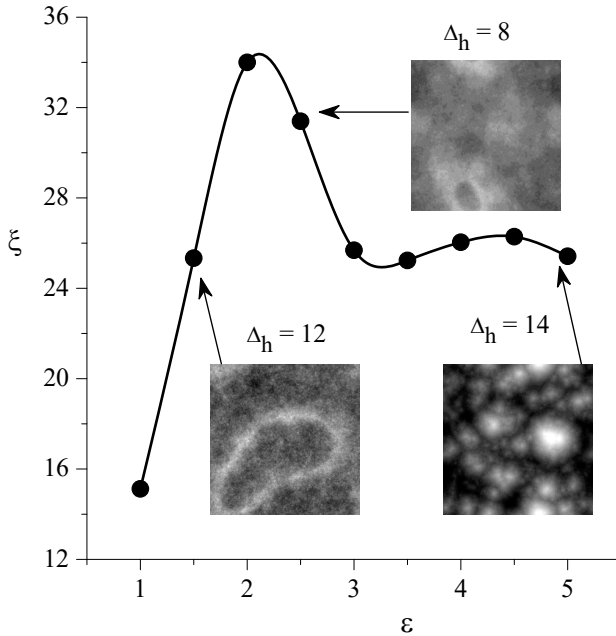


**Рисунок 7.5** — Залежності кореляційних функцій за різних значень параметрів системи та відповідні апроксимації

малою різницею висот (див. вставки на рис. 7.6). Реверсивний характер залежності кореляційного радіуса від енергії взаємодії адсорбату свідчить про перехід від випадкової неупорядкованої поверхні з великою різницею висот до пірамідальних структур через гаусову поверхню з малою різницею висот. Іншими словами, збільшення енергії взаємодії приводить до конкуренції процесів абсорбції та десорбції/дифузії, що сприяє формуванню поверхні з пірамідальними структурами.

### 7.2.2. Індуковані шумом процеси упорядкування

Оскільки опис системи проводиться на мезоскопічному рівні, то для розгляду системи за реальних умов необхідним є врахування ефектів перерозподілу адатомів на мікроскопічному рівні. Це забезпечується введенням у розгляд відповідних флуктуацій. У рамках стандартної процедури [178, 179] будемо вважати, що повний потік складається з регулярної компоненти  $-D_{ef}(x)\nabla x$ , де  $D_{ef}(x) = D[1 - \varepsilon\mu(x)]$ , та зі стохастичної  $\xi(x; \mathbf{r}, t)$ . Такі флуктуації будуть



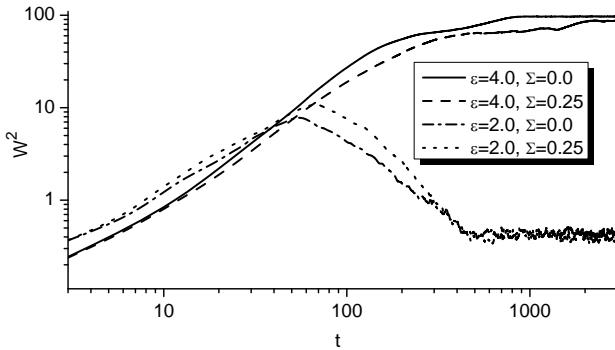
**Рисунок 7.6** — Залежності кореляційного радіуса  $\xi$  від енергії взаємодії адсорбату (вставлені знімки відповідають  $\varepsilon = 1.5$ ,  $\varepsilon = 2.5$  і  $\varepsilon = 5$ ) при  $F = 2$ ,  $t = 40$ . Тут  $\Delta_h = \langle \phi_{max} - \phi_{min} \rangle$  визначає середню різницю висот між найнижчою  $\phi_{min}$  і найвищою  $\phi_{max}$  точками поверхні

подані мультиплікативним шумом із гаусовими властивостями:

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\Sigma D_{ef}(x) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t');$$

$\Sigma$  — інтенсивність шуму, пропорційна температурі  $T_0$ . Тоді в представленні Стратоновича система рівнянь (7.5) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \varpi^2 \Delta \phi \\ &+ \sin(\pi[\phi - \phi_s]) + \lambda x (1 + \cos(\pi[\phi - \phi_s])), \\ \frac{\partial x}{\partial t} &= F - x e^{-\varepsilon x} + \nabla \cdot D_{ef}(x) \nabla x - \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \\ &- \frac{\Sigma}{2} \nabla \cdot \left( \nabla \frac{\partial D_{ef}(x)}{\partial x} \right) + \nabla \cdot \sqrt{D_{ef}(x)} \zeta(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (7.10)$$



**Рисунок 7.7** — Еволюція ширини границі  $W^2$  при  $F = 2$  та різних значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  для детерміністичної ( $\Sigma = 0$ ) та стохастичної ( $\Sigma = 0.25$ ) моделей.

де  $\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$   $\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\Sigma \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$ .

Для аналізу системи на стійкість розглянемо поведінку середнього  $\langle x \rangle$ . Усереднюючи за шумом, одержуємо рівняння на перший статистичний момент у формі

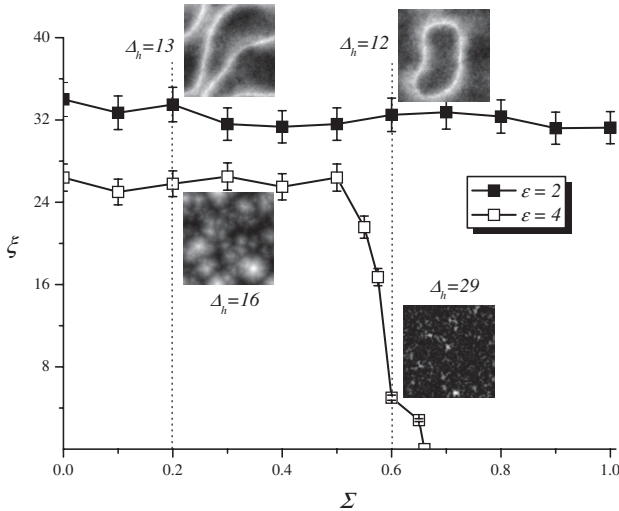
$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} &= F - \langle x e^{-\varepsilon x} \rangle + \nabla \cdot \langle D_{ef}(x) \nabla x \rangle \\ &- \frac{\Sigma}{2} \nabla \cdot \left( \nabla \left\langle \frac{\partial D_{ef}(x)}{\partial x} \right\rangle \right). \end{aligned} \quad (7.11)$$

Звідси випливає, що на малому часі флуктуації потоку не приводять до дестабілізації стану  $\langle x \rangle = 0$ . Дійсно, у лінійному наближенні при  $\varepsilon \ll 1$  для Фур'є перетворення  $\langle x(t)_{\mathbf{k}} \rangle = \int \langle x(\mathbf{r}, t) \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$  маємо

$$\frac{\partial \langle x_{\mathbf{k}} \rangle}{\partial t} = F + \varepsilon k^2 - \langle x_{\mathbf{k}} \rangle - k^2(1 + \Sigma\varepsilon) \langle x_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (7.12)$$

Бачимо, що флуктуації потоку сприяють стабілізації стану  $\langle x \rangle = 0$ .

Талі дослідимо вплив уведених флуктуацій на статистичні властивості процесу росту поверхневих структур. Динаміку параметра порядку  $W^2$  для детерміністичної та стохастичної моделей подано на рис. 7.7. Аналізуючи отримані результати, можна стверджувати, що при великих  $\varepsilon$  шум затримує процеси росту поверхневих



**Рисунок 7.8** — Залежності кореляційного радіуса  $\xi$  від інтенсивності флуктуацій потоку адсорбату  $\Sigma$  (вставлені знімки відповідають  $\Sigma = 0.2$  і  $\Sigma = 0.6$ ) при  $F = 2$ ,  $t = 40$

структур, тоді як при малих значеннях  $\epsilon$  флуктуації прискорюють процеси структурування на ранніх стадіях: при малих  $\epsilon$  з  $\Sigma \neq 0$  залежність  $W^2(t)$  знаходиться над відповідною детерміністичною кривою. За підвищених значень потоку осадження шум приводить до зменшення  $W^2$  на великих часових інтервалах. Аналіз функцій розподілу за висотами показав, що флуктуації суттєво не впливають на характер такого розподілу.

Далі розглянемо поведінку кореляційного радіуса залежно від інтенсивності шуму, що показано на рис. 7.8. При малих  $\epsilon$  шум не приводить до утворення пірамідальних структур з добре вираженими терасами, а отже, кореляційний радіус не залежить від інтенсивності шуму  $\Sigma$  (див. затушовані квадрати на рис. 7.8). У випадку великої енергії взаємодії (див. пусті квадрати на рис. 7.8) шум суттєво не впливає на структуроутворення при малих інтенсивностях. При великій інтенсивності шуму відповідні флуктуації приводять до утворення голкоподібних структур, коли ширина тераси є нескінченно малою.

### 7.3. Урахування локальних змін температури поверхні

Далі детально розглянемо узагальнену модель, враховуючи вплив локальної зміни температури адсорбату у процесах адсорбції, десорбції та реконструкції терас. У такому разі процес епітаксіального росту поверхні буде описуватися системою рівнянь (7.6) з потоком адсорбату у вигляді

$$\mathbf{J} = -\nabla x + 2\varepsilon \frac{\mu(x)}{\theta} \left[ \nabla x - \frac{x}{\theta} \nabla \theta \right]. \quad (7.13)$$

Спочатку розглянемо окремо двокомпонентну модель, виключаючи фазове поле.

#### 7.3.1. Аналіз на стійкість двокомпонентної моделі

Досліджуючи часову поведінку поля  $\phi$  можна описати різні режими еволюції системи і відповідну зміну морфології поверхні [167]. У разі  $\partial_t \phi = 0$  висота поверхні з часом не змінюється: ймовірності процесів адсорбції та десорбції є еквівалентними. У разі  $\partial_t \phi \equiv v_\phi > 0$  висота поверхні зростає з часом. Тут слід розрізнити два можливі випадки  $v_\phi = const$  та  $v_\phi = v_\phi(t)$ . У першому випадку висота зростає з постійною швидкістю. Така ситуація відповідає механізму Франка-ван дер Мерве (пошарове зростання). У більш складному випадку, коли  $v_\phi = v_\phi(t)$ , динаміка поля висоти  $\phi$  визначає процеси формування острівців (механізм Фольмера-Вебера або Странського-Крастанова). У випадку  $\partial_t \phi < 0$ , процеси десорбції/випаровування мають перевагу і, як наслідок, висота поверхні зменшується. Ми розглянемо два випадки, а саме,  $v_\phi = 0$  та  $v_\phi = const > 0$ . Для цих двох випадків проаналізуємо статистичні середні. При проведенні аналізу системи на стійкість розглянемо найпростіший випадок, пов'язаний з макроскопічним наближенням, що дозволяє знехтувати всіма можливими кореляціями (складовими з просторовими операторами) у системі. Для вивчення випадку  $v_\phi > 0$  припустимо, що  $\phi \simeq v_\phi t$ . Таким чином, проводячи усереднення другого рівняння системи (7.6), отримуємо співвідношення

$\langle v_\phi \rangle \simeq \lambda x_0$ , де  $x_0 \equiv \langle x(t \rightarrow \infty) \rangle = \text{const}$  визначає стаціонарне значення поля концентрації. Таким чином, динаміка середніх у макроскопічному наближенні може бути описана системою двох рівнянь у вигляді:

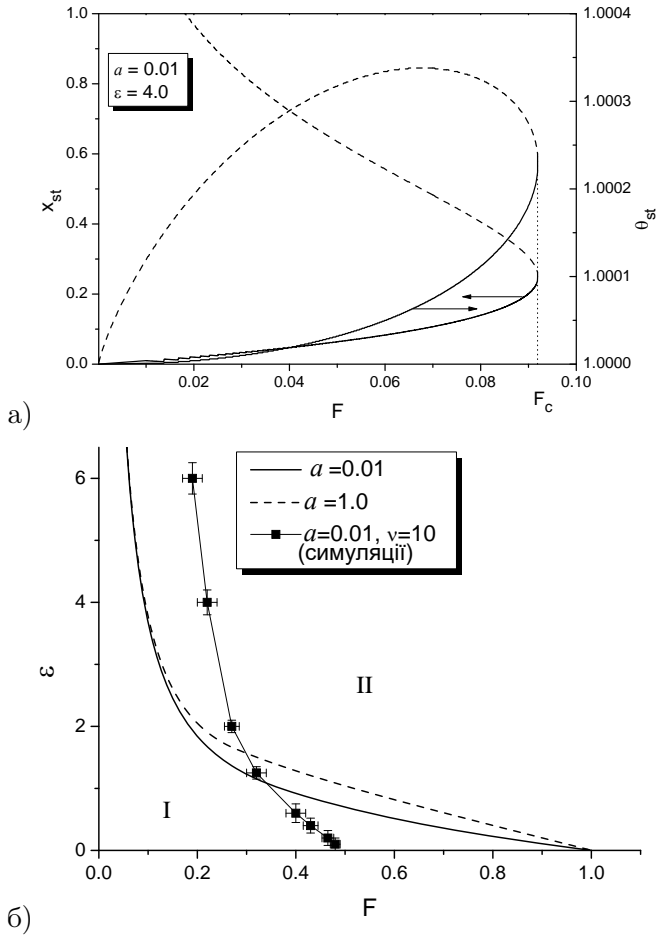
$$\begin{cases} \partial_t \langle x \rangle = F - \langle x \rangle e^{-\varepsilon \langle x \rangle / \langle \theta \rangle} - \frac{1}{2} \langle v_\phi \rangle, \\ \nu \partial_t \langle \theta \rangle = 1 - \langle \theta \rangle + aF \langle x \rangle + b \partial_t \langle x \rangle \end{cases}, \quad (7.14)$$

де  $\langle v_\phi \rangle$  набуває двох значень:  $\langle v_\phi \rangle = 0$  (поверхня не зростає) та  $\langle v_\phi \rangle = \lambda x_{st} > 0$  (зростання поверхні з постійною швидкістю). При  $v_\phi = 0$  ця система характеризується двома стаціонарними станами  $\{x_{st}^{(1)}, \theta_{st}^{(1)}\}$ ,  $\{x_{st}^{(2)}, \theta_{st}^{(2)}\}$  при певних фіксованих значеннях керуючих параметрів, що зводяться до  $F$ ,  $\varepsilon$ ,  $a$  та  $b$ .

Розглянемо найпростіший випадок формування гладкої поверхні. Стаціонарні значення концентрації адатомів та температури визначаються розв'язком системи алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{cases} \theta_{st} = 1 + aF x_{st} \\ F = x_{st} e^{-\varepsilon x_{st} / (1 + aF x_{st})} \end{cases}. \quad (7.15)$$

Залежності стаціонарних значень  $x_{st}^{(1,2)}$  та  $\theta_{st}^{(1,2)}$  від потоку осадження  $F$  показані на рис. 7.9а. Тут суцільна та штрихова криві відповідають  $\{x_{st}^{(1)}, \theta_{st}^{(1)}\}$  та  $\{x_{st}^{(2)}, \theta_{st}^{(2)}\}$  відповідно. Бачимо, що стаціонарні стани можливі нижче критичного значення потоку осадження  $F = F_c$ . Використовуючи стандартну процедуру лінійного аналізу стійкості стаціонарних станів при  $v_\phi = 0$ , легко показати, що стан, який характеризується великим значенням концентрації адсорбату та відповідної температури (штрихові лінії на рис. 7.9а), є нестійким. Порівнюючи отримані результати для узагальненої моделі із результатами, отриманими у підході при незмінній температурі ( $\theta = 1$ ), можна показати, що стаціонарне значення для концентрації адатомів визначається з розв'язку рівняння  $F = x_{st} e^{\varepsilon x_{st}}$ . Відповідна фазова діаграма може бути отримана аналітично, а зв'язок між критичними значеннями  $\varepsilon$  та  $F$  дається виразом  $F = (\varepsilon)^{-1}$ . Використовуючи біфуркаційну діаграму, показану на рис. 7.9а, можна обчислити фазову діаграму залежності критичного значення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  та потоку осадження  $F$ , що обмежують



**Рисунок 7.9** — (а) Залежності стаціонарних станів однорідної системи (7.15) від потоку  $F$ . (б) Фазова діаграма системи (в області 1 острівці не зростають, оскільки  $\partial_t \langle \phi \rangle = 0$ , в області 2 острівці зростають завдяки  $\partial_t \langle \phi \rangle > 0$ )

область параметрів (область II), коли коли поверхня зростатиме (див. рис. 7.9б); в області I реалізується режим, коли поверхня не зростає.

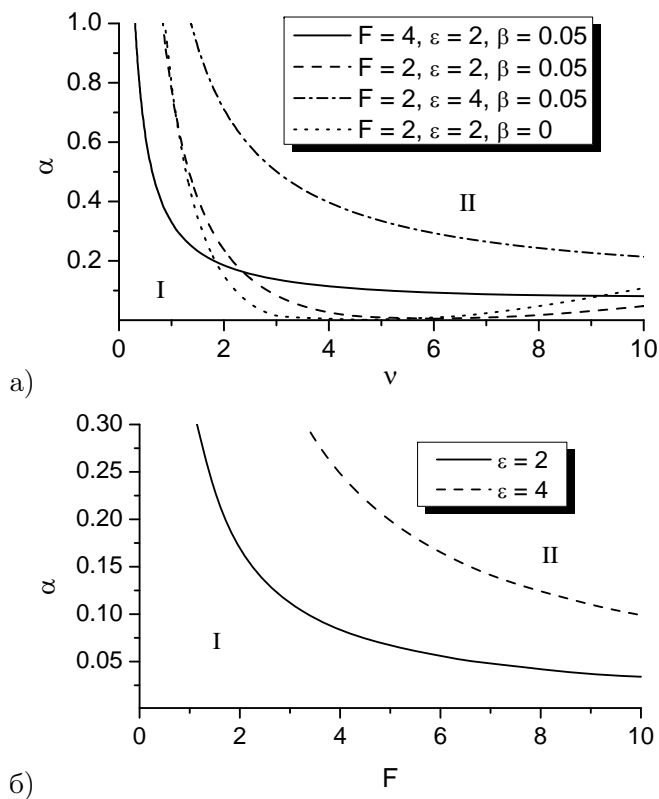
Далі розглянемо процес зростання острівців, поклавши  $v_\phi > 0$  при  $F > F_c$ . У такому разі існує єдиний стаціонарний однорідний



стан, що визначається з рівнянь  $\theta_{st} = 1 + aFx_{st}$  та  $F - \lambda x_{st}/2 = x_{st}e^{-\varepsilon x_{st}/(1+aFx_{st})}$ . Використовуючи у стандартний спосіб лінійний аналіз на стійкість, знаходимо відповідний показник стійкості та визначаємо інтервали значень  $a$  та  $\nu$  при фіксованих  $\varepsilon$ ,  $F$ , та  $b$ , коли показник стійкості має дійсну та уявну частини. За умови від'ємної дійсної частини та ненульової уявної частини показника Ляпунова реалізується осциляторна поведінка як середньої концентрації адсорбату, так і середньої температури поверхні [194]. На діаграмах на рис. 7.10 наведено критичні значення  $a$ ,  $\nu$  та  $F$ , що обмежують область коливального режиму. Нижче кривих (в області I) реалізується звичайна релаксація Дебая до стаціонарних значень  $x_{st}$  і  $\theta_{st}$ ; вище кривих (в області II) спостерігається осциляторна динаміка. Зниження швидкості осадження  $F$  приводить до збільшення критичного значення  $\nu$  для підвищених  $a$  (суцільна та пунктирна криві на рис. 7.10). При збільшенні енергії взаємодії  $\varepsilon$  критичні значення  $\nu$  і  $a$ , що обмежують область реалізації осциляторної динаміки, набувають великих значень (див. штрихпунктирну криву на рис. 7.10). Принципово важливим є те, що коливальний режим можливий навіть при  $b = 0$  (див. пунктирну криву на рис. 7.10). Тут критичні значення для  $\nu$  зменшуються, а інтервали значень для  $a$  і  $\nu$ , коли реалізується коливальний режим, звужується. Таким чином, у простому випадку, коли поверхня постійно зростає, врахування ненульового часу релаксації температури адсорбату приводить до реалізації осциляторної поведінки як середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$ , так і середньої температури поверхні  $\langle \theta \rangle$ .

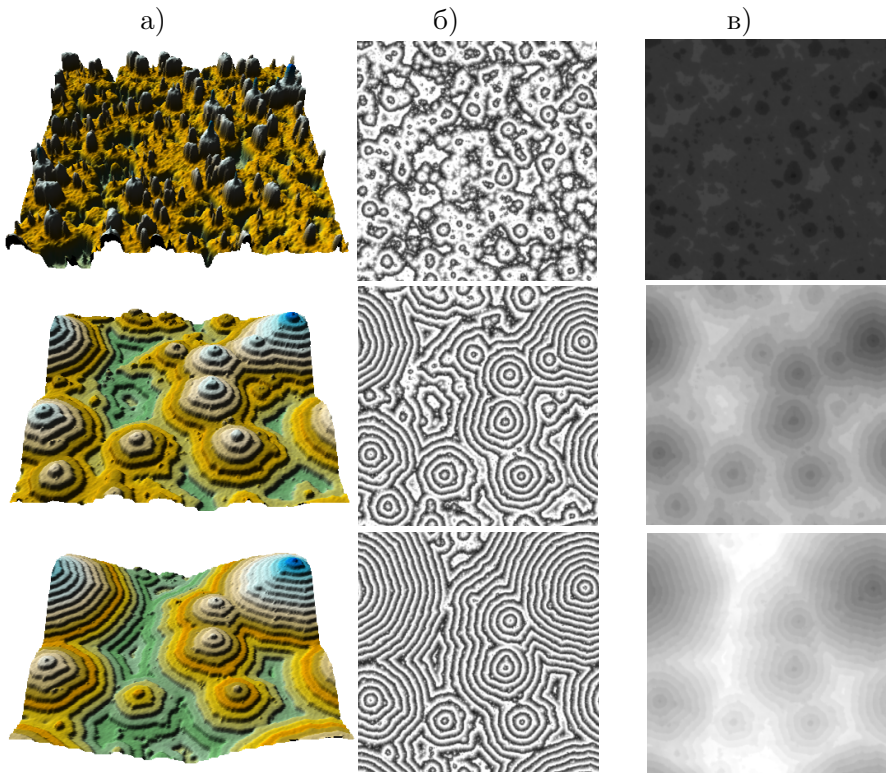
### 7.3.2. Структурування поверхні з урахуванням локальності температури

Далі проведемо дослідження динаміки формування та росту пірамідальних структур адсорбату шляхом чисельного розв'язку системи (7.6) на двовимірній ґратці  $L \times L$  з лінійним розміром  $L = 512\ell$  та періодичними граничними умовами. При моделюванні використовувався крок за часом  $\Delta t = 2.5 \times 10^{-4}$  та крок по ґратці  $\ell = 1$ . Початкові умови для поля концентрації та фазового поля оберемо такими самими, як і в попередньому розділі. За початкові умови для поля температури візьмемо  $\theta(\mathbf{r}, 0) = 1$ .



**Рисунок 7.10** — Фазова діаграма реалізації коливального режиму при  $\lambda = 10$ . В області I реалізується дебайвська релаксація; в області II реалізується осциляторний режим

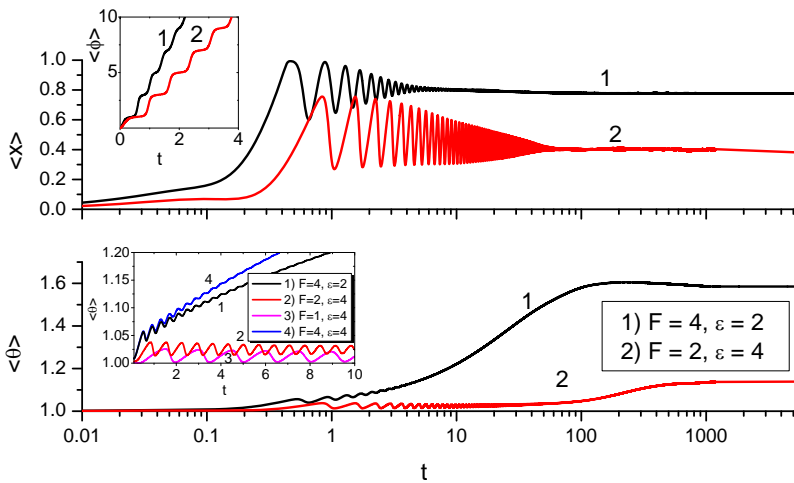
Динаміку еволюції системи подано на рис. 7.11 при  $F > F_c$ . Значення поля концентрації та поля температури подано у відтінках сірого кольору від мінімального (чорний колір) до максимального (білий колір). Бачимо, що на початкових стадіях еволюції системи формуються малі острівці адсорбату. Тут поле температури може локально змінюватись внаслідок процесів адсорбції/десорбції. Під час еволюції системи такі острівці стають центрами пірамідальних структур, відповідні піраміди з'єднуються одна з одною терасами еквівалентної висоти (див. рис. 7.11а,б). Аналізуючи поведінку поля температури необхідно зауважити, що з часом температура збіль-



**Рисунок 7.11** — Еволюція: а) фазового поля; б) поля концентрації; в) поля температури при  $t = 5, 30$ , та  $60$  (зверху вниз). Інші параметри:  $\varepsilon = 4$ ,  $F = 4$ ,  $\nu = 10$ ,  $\chi = 10$ ,  $\varpi = 2$ ,  $\lambda = 10$ ,  $a = 0.01$ ,  $b = 0.05$

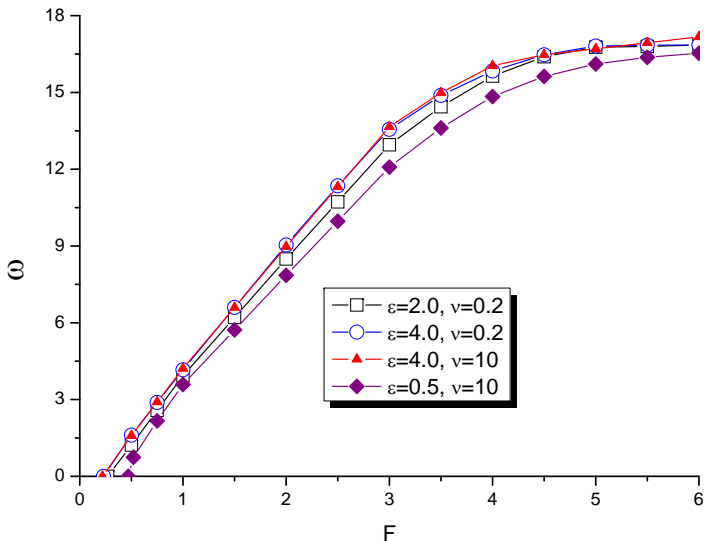
шується, поки не досягне рівня, який відповідає рівновазі між газовою і твердою фазами. Як бачимо з рис. 7.11в, температура набуває більш низьких значень на високих терасах пірамід порівняно з її значеннями на нижніх терасах. Фізична причина цього полягає в такому. На більш високому рівні пірамідалної структури внаслідок реконструкції поверхні адатоми починають організовувати новий рівень піраміди. Цей процес характеризується втратами енергії, що приводить до локального зниження температури в околі високого рівня піраміди або в безпосередній близькості до терас. На ни-

жньому рівні піраміди температура набуває підвищених значень. Тут адсорбований атом локально збільшує температуру поверхні, але ця частина енергії не може бути ефективно перерозподілена у зв'язку з наявністю тераси великої площі та внаслідок того, що всі сходинки дуже розділені. Таким чином, уся кінетична енергія від приєднаних адатомів залишається на найнижчому рівні піраміди. Під час еволюції системи адатоми з більш теплих областей (від найнижчого рівня піраміди) десорбуються з великою ймовірністю, тоді як адатоми на високому рівні, що мають більш низькі температури, десорбують з малою ймовірністю. Тому якщо виникає будь-яка піраміда, то вона буде зростати з часом. Вона може бути захоплена іншими пірамідами з більш високим рівнем висоти, що описується полем  $\phi$ .



**Рисунок 7.12** — Еволюція середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та середньої температури поверхні  $\langle \theta \rangle$  при різних значеннях  $\epsilon$  та  $F$ . Вставка на залежностях  $\langle x \rangle(t)$  ілюструє еволюцію середнього значення фазового поля  $\langle \phi \rangle$ . Інші параметри:  $\nu = 10$ ,  $\chi = 10$ ,  $\varpi = 2$ ,  $\lambda = 10$ ,  $a = 0.01$ ,  $b = 0.05$

Розглянемо детально динаміку системи, досліджуючи поведінку середніх  $\langle x \rangle$ ,  $\langle \theta \rangle$  та  $\langle \phi \rangle$ , типову часову залежність яких показано на рис. 7.12 при різних значеннях параметрів системи. Спершу про-



**Рисунок 7.13** — Залежність частоти осциляцій  $\omega$  від потоку осадження  $F$  при різних значеннях енергії взаємодії  $\varepsilon$  та величини  $\nu$ . Інші параметри:  $\chi = 10$ ,  $\varpi = 2$ ,  $\lambda = 10$ ,  $a = 0.01$ ,  $b = 0.05$

аналізуємо динаміку середнього значення фазового поля  $\langle \phi \rangle$ , що подано на вставці на залежності  $\langle x \rangle(t)$ . Бачимо, що тут спостерігається немонотонне зростання  $\langle \phi \rangle$  з добре вираженою сходинковою структурою. Кожна сходинка відповідає за формування тераси. Завдяки немонотонній поведінці  $\langle \phi \rangle$  середня концентрація адсорбату еволюціонує в осциляторний спосіб. Осциляторний характер  $\langle x \rangle$  приводить до осциляцій середньої температури конденсату. При цьому температура та концентрація проявляють однофазні осциляції. Це означає, що температура зменшується внаслідок десорбції/випаровування та збільшується при осадженні. Бачимо, що осциляції мають різну інтенсивність затухання, яка залежить від параметрів системи. Із вставки на залежності  $\langle \theta \rangle(t)$  можна бачити, що період осциляцій збільшується з ростом потоку осадження  $F$  та слабо змінюється зі збільшенням енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$ . Залежності частоти осциляцій  $\omega$  від потоку осадження  $F$  при різних значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  показані на рис. 7.13.

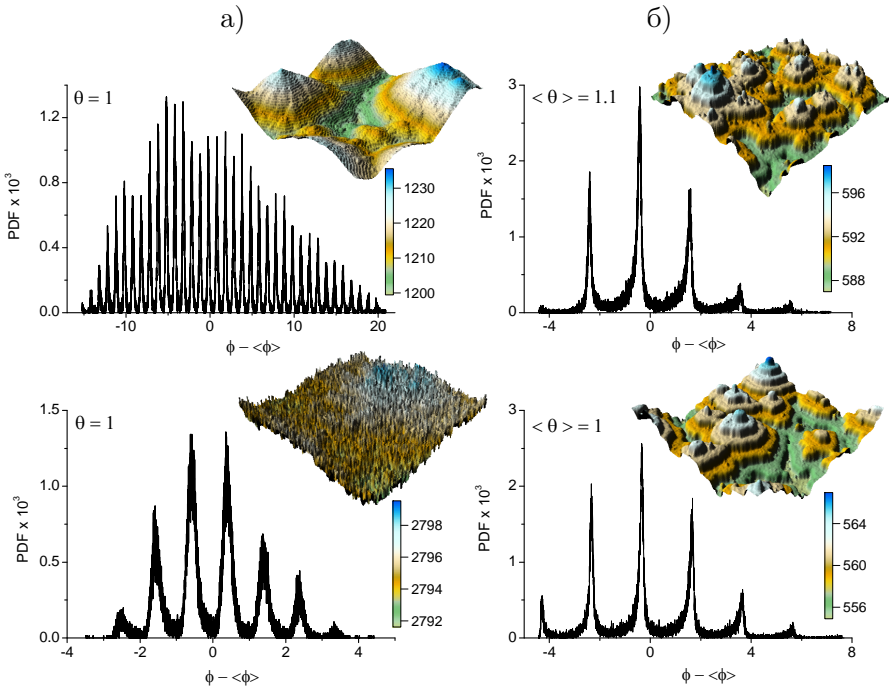
Звідси випливає, що з ростом потоку осадження частота осциляцій збільшується, тоді як варіація енергії взаємодії адсорбату та часу релаксації температури суттєво не впливає на залежність  $\omega(F)$ .

Аналіз еволюції фазового поля дозволяє розрахувати критичні значення енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  та потоку осадження  $F$ , що обмежують область, коли реалізується осциляторна динаміка структуроутворення. Критичні значення параметрів системи, отримані з результатів числового моделювання, відповідають кривій, позначених квадратиками на рис. 7.9б. Чисельні результати загалом повторюють аналітичні. Різниця між критичними значеннями, отриманими з аналітичних розрахунків, та з результатів числового моделювання пов'язана з використанням макроскопічної апроксимації в лінійному аналізі, що дає лише якісний результат. Крім того, чисельний аналіз проводився для трикомпонентної моделі, тоді як аналітичні розрахунки було зроблено для двокомпонентної моделі.

### 7.3.3. Порівняльний аналіз двох моделей

Проведемо порівняльний аналіз процесів формування структур у двох випадках, що зводяться до стандартної моделі фазового поля (7.10) та узагальненої моделі фазового поля (7.6) для росту пірамідальних структур.

Спочатку розглянемо поведінку функції густини ймовірності для стандартної моделі, коли температура є постійною (див. рис. 7.14а). У такому разі потік адсорбату, протилежний дифузійному потоку  $-D\nabla x$ , задається виразом  $\varepsilon\mu(x)\nabla x$ . Таким чином, варіація енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  при постійному  $\varepsilon$  може розумітися як ефективна варіація температури всієї системи. З іншого боку, за умови фіксованої температури варіація  $\varepsilon$  означає варіацію енергії  $\varepsilon$  (залежно від типу матеріалу). При підвищених значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  в системі спостерігаються добре виражені пірамідальні структури адсорбату, коли відмінність у висотах на найвищому та найнижчому рівнях терас  $\Delta_\phi \equiv \phi_{max} - \phi_{min}$  є високою,  $\Delta_\phi = 30$ . Тут реалізується велика кількість терас, що характеризуються малою шириною; висота сходинки є малою. Така структура пірамід є результатом взаємодії адсорбату. При малих  $\varepsilon$  (див. другий рядок на рис. 7.14а) під час еволюції системи, коли досягається



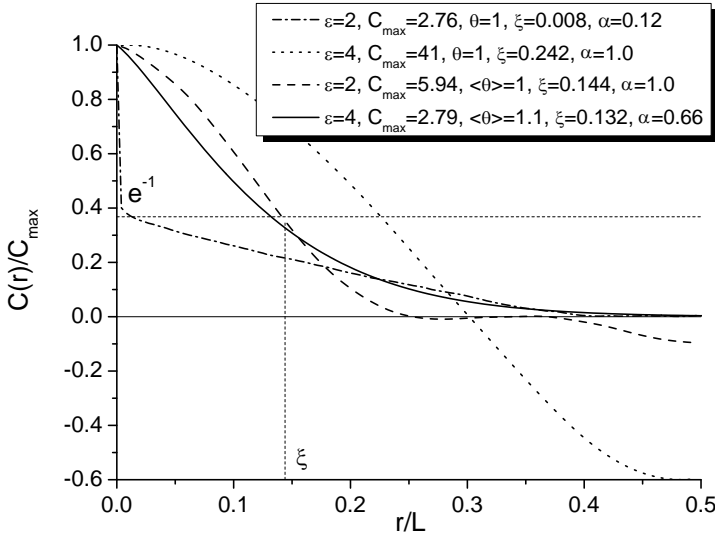
**Рисунок 7.14** — Функції густини розподілу фазового поля, розраховано від середнього значення  $\langle \phi \rangle$  при  $F = 2$  та різних значеннях енергій взаємодії адсорбату  $\epsilon$  для двох типів моделей: а) стандартної двокомпонентної моделі при фіксованій температурі; б) узагальненої моделі при змінному полі температури (середнє значення температур показано на рисунках). Верхній рядок відповідає випадку  $\epsilon = 4$ , нижній рядок відповідає випадку  $\epsilon = 2$

велика концентрація адатомів, процеси випаровування та дифузії починають відігравати визначну роль, що призводить до руйнування терас. Так, при малих значеннях енергії взаємодії адатомів  $\epsilon$  останні не мають змоги взаємодіяти і, як наслідок, формувати пірамідальні структури з добре вираженими терасами ( $\Delta_\phi \simeq 6$ ); вони випаровуються ти дифундують по терасах. У такому разі піки функції густини ймовірності пов'язані з різницею у висотах для гаусової поверхні, але не з терасами.

Далі розглянемо функції густини ймовірності для узагальненої моделі епітаксiального росту при тих самих значеннях потоку осадження  $F$  та енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon = \epsilon/T_0$ , що подано на рис. 7.14б. При підвищених значеннях  $\varepsilon$  середня температура конденсату набуває значень, більших ніж рівноважна температура ( $\langle\theta\rangle = 1.1$ ). Це означає, що потік осадження ефективно збільшується, що зі свого боку має приводити до розупорядкованої гаусової поверхні. Однак зазначена ситуація не реалізується. Дійсно, у такому разі маємо додатковий внесок до потоку адсорбату, що пов'язаний із термодинамічною силою. Цей внесок визначає рух адсорбату до границі терас і, як результат, приводить до формування пірамідальних структур при підвищених температурах. Тут різниця висот є високою,  $\Delta_\phi \simeq 12$ ; відповідна функція густини ймовірності характеризується невеликою кількістю добре виражених піків, що означає формування малої кількості добре виражених терас. Ці тераси характеризуються великою площею та великою різницею у висотах порівняно із відповідним випадком стандартної моделі фазового поля. При малих значеннях  $\varepsilon$  маємо  $\langle\theta\rangle \simeq 1$ . Тут внесок термодинамічної сили до потоку адсорбату приводить до аналогічної ситуації, а саме до формування пірамідальних структур (у випадку стандартної моделі фазового поля цей ефект не спостерігається),  $\Delta_\phi \simeq 10$ . Таким чином, із отриманих результатів можна зробити висновок про те, що у випадку узагальненої моделі фазового поля механізм формування пірамідальних структур при низьких значеннях енергії взаємодії адсорбату пов'язаний з потоком адсорбату, що задається термодинамічною силою.

Як було показано у попередньому розділі, поверхнєве упорядкування для двох типів моделей може бути описано за допомогою кореляційної функції (7.8), що апроксимується виразом (7.9). Залежності кореляційних функцій при фіксованих значеннях потоку осадження подані на рис. 7.15. Спочатку розглянемо поведінку кореляційної функції для стандартної двокомпонентної моделі. При великих значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  реалізуються пірамідальні структури з великим значенням  $C_{max}$  та кореляційною довжиною  $\xi = 0.242$ . У цьому випадку показник шорсткості набуває значення  $\alpha \simeq 1$ , що означає формування добре організо-





**Рисунок 7.15** — Кореляційна функція для двох типів моделей при  $F = 2$  та різних значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$

ваної структури, яка характеризується фрактальною розмірністю  $D = 3 - \alpha \simeq 2$ . При малих значеннях  $\varepsilon$  кореляційна довжина прямує до 0 (вона набуває значень, на декілька порядків менших, ніж у попередньому випадку) та кореляційна функція може бути наближено розглянута як дельта-функція Дірака з  $\xi = 0.008$ . У такому випадку її апроксимація у формі розтягнутої експоненти дає  $\alpha \simeq 0.12$ , що означає формування зашумленої поверхні.

В узагальненому випадку трикомпонентної моделі кореляційна функція суттєво не відрізняється при  $\varepsilon = 2$  та  $\varepsilon = 4$ . Тут кореляційна довжина набуває менших значень при підвищених  $\varepsilon$ , ніж у випадку малої інтенсивності взаємодії адсорбату. Крім того, показник шорсткості набуває більших значень при  $\varepsilon = 2$  порівняно з випадком, коли  $\varepsilon = 4$ . Іншими словами, поверхневі структури при малих  $\varepsilon$  характеризуються фрактальною розмірністю  $D \simeq 2$ , тоді як при підвищених  $\varepsilon$ , маємо  $D \leq 2$ . Цей ефект може бути пояснено лише впливом термодинамічної сили, що задається поверхневим потоком адсорбату на границі тераси.

## 7.4. Універсальність та скейлінгові властивості

У цьому підрозділі розглянемо скейлінгові властивості росту пірамідальних структур у процесах епітаксії при варіюванні часу релаксації поля температури, потоку осадження та енергії взаємодії адсорбату, досліджуючи показники шорсткості та росту поверхні; закони росту середнього розміру структур адсорбату й зменшення кількості острівців з часом; та розподіли структур адсорбату за розмірами.

### 7.4.1. Статистичні властивості морфології поверхні

Спочатку проаналізуємо статистичні властивості зростаючої поверхні. Відомо, що для будь-якої поверхні однією із характеристик, що має прикладне значення, є шорсткість. Для зростаючої у часі поверхні можна простежити зміну шорсткості поверхні з часом. Для проведення дослідження шорсткості поверхні при зміні основних параметрів системи у подальшому розгляді ми будемо базуватися на кореляційному аналізі. Для цього дослідимо кореляційну функцію поля висоти поверхні  $\phi(\mathbf{r}, t)$  у фіксований момент часу  $t$  у положенні  $\mathbf{r}$ . Вона має вигляд

$$C(\mathbf{r}, t) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_0^L [\phi(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t) - \phi(\mathbf{r}', t)]^2 d\mathbf{r}', \quad (7.16)$$

де  $L$  визначає лінійний розмір системи. Згідно з роботами [239–241] можна розділити часову й просторову частини та представити дану кореляційну функцію в такому вигляді [242]:

$$C(\mathbf{r}, t) = r^{2\alpha} \psi\left(\frac{t}{r^z}\right), \quad (7.17)$$

де

$$\psi(v) \sim \begin{cases} v^{2\beta}, & \text{при } v \ll 1, \\ \text{const}, & \text{при } v \gg 1, \end{cases} \quad (7.18)$$

$\alpha$  — показник шорсткості;  $\beta$  — показник росту поверхні;  $z \equiv \alpha/\beta$  — динамічний показник. Отже для просторової частини кореляційної функції (7.16) маємо степеневу апроксимацію  $C(r) \propto r^{2\alpha}$ .

Відомо, що існує декілька класів універсальності, що визначаються різною динамікою росту поверхні, для різних матеріалів та за різних умов [243–248]. Серед них можна виділити чотири класи універсальності, що характеризуються відповідними наборами показників  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $z$ .

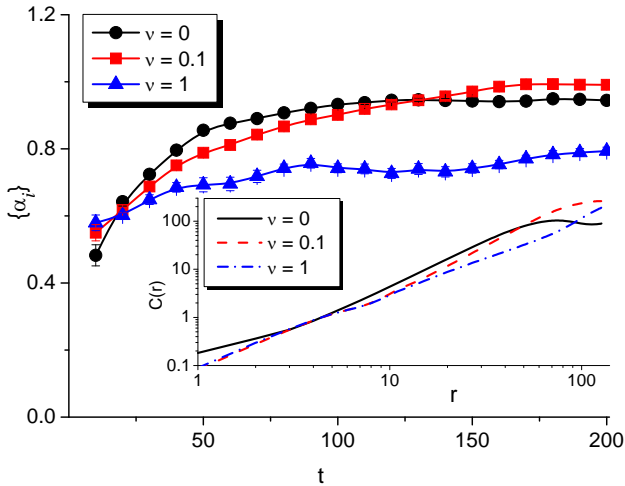
#### **Модель Кардара-Паризи-Жанга** для незбережної динаміки [249].

Для цього класу відповідні показники шорсткості та росту поверхні для одновимірної задачі розраховані точно:  $\alpha = 1/2$ ,  $\beta = 1/3$ , тоді як для двовимірного випадку наближені значення  $\alpha \simeq 0.39$ ,  $\beta = 0.24$  були отримані з використанням процедури числового моделювання [250]. Однак у реальних експериментах щодо зростання поверхонь ці показники мають дещо більші значення.

**Модель Едвардса-Вілкінсона** для збережної динаміки процесів росту поверхні для систем «тверде тіло на тверде тіло» [251] у двовимірному випадку характеризуються нульовими значеннями відповідних показників:  $\alpha = \beta = 0$ , що означає пошарове зростання абсолютно гладкої поверхні.

**Модель Муллінга-Херрінга** для збережної динаміки. Для неї процеси поверхневої дифузії мають визначний характер [252, 253]. Відповідні показники шорсткості та росту отримані точно для двовимірної задачі:  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1/4$ . Авторами [250] було показано, що у певній кількості експериментальних досліджень процесів епітаксialного росту поверхні ці показники відповідають аналітичним результатам моделі Муллінга-Херрінга і мають значення  $\alpha \simeq - \div 1$ ,  $\beta \simeq 0.25$ .

**Модель молекулярно-променевої епітаксії**, відома також як модель Кардара-Паризи-Жанга для збережної динаміки, або модель Вілліана-Лай-Дас Сарма [250, 254]. Для двовимірної задачі цього класу відповідні показники мають значення  $\alpha =$



**Рисунок 7.16** — Показники шорсткості  $\{\alpha_i(t)\}$  для випадку  $F = 4$ ,  $\varepsilon = 4$ , та при різних значеннях часу релаксації поля температури  $\nu$ . На вставці наведені відповідні кореляційні функції  $C(r)$  при  $t = 200$

$2/3$ ,  $\beta = 1/5$  [254]. Ці дані добре узгоджуються з результатами, отриманими у багатьох експериментальних дослідженнях [250] та числових симуляціях, що базується на методах кінетичного Монте-Карло [246, 255]:  $\alpha = 0.6 - 0.9$ ,  $\beta = 0.2 - 0.3$ .

У нашому випадку для типових поверхонь, що показані на рис. 7.2, відповідні показники шорсткості можуть бути знайдені за допомогою чисельного аналізу кореляційної функції висоти поверхні. Для цього кореляційну функцію (7.16) можна подати у вигляді

$$C(\mathbf{r}, t_i) = \left\langle [\phi(\mathbf{r} + \mathbf{r}', t_i) - \phi(\mathbf{r}', t_i)]^2 \right\rangle, \quad (7.19)$$

та для фіксованих моментів часу  $t_i$  визначити показник шорсткості  $\alpha_i$  як нахил кореляційної функції у подвійному логарифмічному масштабі. Відповідні залежності показника шорсткості від часу та кореляційні функції  $C_i(r)$  наведені на рис. 7.16 при різних значеннях часу релаксації поля температури  $\nu$ .

З рисунка бачимо, що у процесі росту поверхні показник шорсткості зростає з часом на ранніх стадіях еволюції системи, що від-

повідляє реалізації процесів формування та руйнування пірамідальних структур на поверхні під час епітаксії. На пізніх стадіях, коли на поверхні сформувалися добре виражені пірамідальні структури, шорсткість поверхні залишається майже незмінною. Таким чином, зростаюча поверхня характеризується набором значень показника шорсткості  $\{\alpha_i\}$ . Крім того, аналіз кривих на рис. 7.16 показує, що шорсткість поверхні змінюється залежно від часу релаксації поля температури. Урахування слабкої локальної зміни температури адсорбату суттєво не впливає на шорсткість поверхні (пор. криву при  $\nu = 0$  для випадку постійної температури та криву при  $\nu = 0.1$ , коли температура поверхні локально змінюється на порядок повільніше, ніж концентрація адатомів). У випадку, коли час релаксації температури збігається з часом релаксації концентрації адатомів ( $\nu = 1$ ), шорсткість поверхні на пізніх стадіях росту є меншою.

Розглянемо властивості процесу росту поверхні. Для визначення показників росту поверхні будемо розглядати часову поведінку середньоквадратичної флуктуації для висоти поверхні, що зростає з часом. У рамках динамічної масштабної гіпотези її залежність можна подати у такому вигляді:

$$W(L, t) \sim L^\alpha \tilde{\psi} \left( \frac{L}{\rho(t)} \right), \quad (7.20)$$

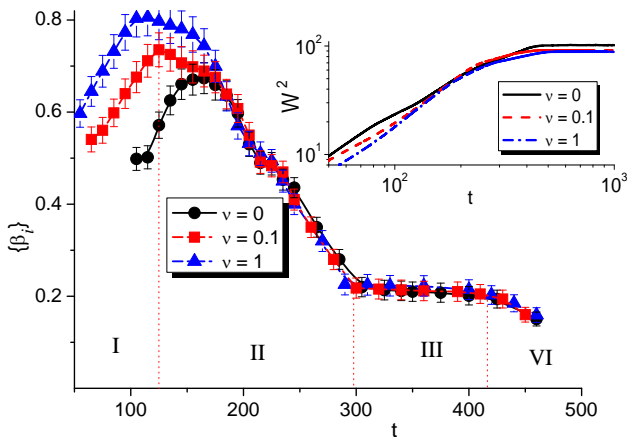
де  $W^2(t)$  визначається з третього рівняння (7.7). Кореляційна довжина  $\rho(t)$  зростає з часом за степеневим законом  $\rho(t) \sim t^{1/z}$ . Функція масштабування  $\tilde{\psi}(y)$  задовольняє такі асимптотики:

$$\tilde{\psi}(y) \sim \begin{cases} y^{-\alpha}, & \text{при } y \ll 1, \\ \text{const}, & \text{при } y \gg 1. \end{cases} \quad (7.21)$$

Для часової поведінки середньоквадратичної флуктуації  $W(L, t)$  маємо такі асимптотики:

$$W(L, t) \sim \begin{cases} t^\beta, & \text{при } t \ll L^z, \\ L^\alpha, & \text{при } t \gg L^z. \end{cases} \quad (7.22)$$

Таким чином, відповідно до скейлінгового опису величина  $W^2(t)$  для зростаючої поверхні спочатку буде зростати з часом за степеневим законом,  $W^2(t) = \langle [\phi - \langle \phi \rangle]^2 \rangle \propto t^{2\beta}$ , після чого на великих



**Рисунок 7.17** — Часова залежність показників росту  $\{\beta_i(t)\}$  при  $F = 4$ ,  $\varepsilon = 4$  та різних значень часу релаксації поля температури  $\nu$ . Залежності  $W^2(t)$  наведено на вставці

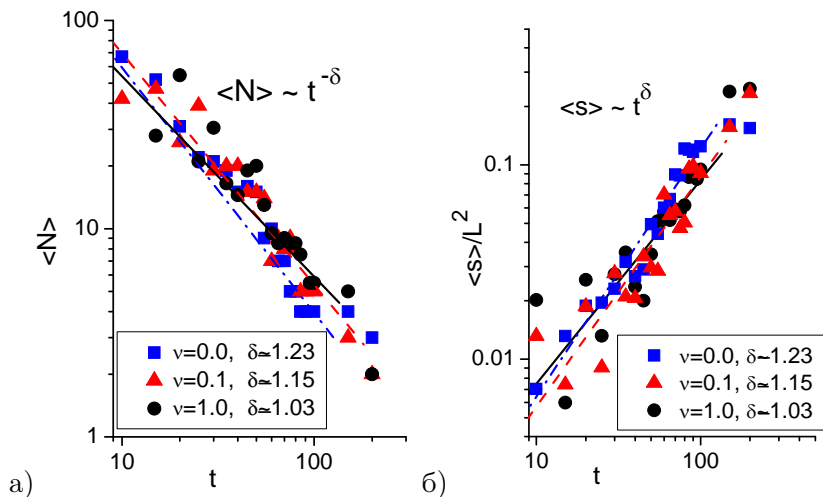
часових масштабах стане постійною величиною. Часові залежності  $W^2(t)$  та відповідні показники росту в різні проміжки часу показані на рис. 7.17 при різних значеннях часу релаксації поля температури та фіксованих значеннях інших параметрів системи. Із вставки на рис. 7.17 у подвійному логарифмічному масштабі бачимо, що в процесі еволюції системи величина  $W^2(t)$  еволюціонує за степеневим законом; на великих часових масштабах вона набуває стаціонарного значення. Таким чином, зростаюча з часом поверхня характеризується набором значень показника росту  $\{\beta_i\}$ . Аналогічна ситуація спостерігалася і в процесі іонно-променевого розпорощення поверхонь (див. [158, 159]). З рис. 7.17 бачимо, що показник росту  $\beta_i$  спочатку збільшується з часом, а після досягнення максимального значення — спадає. На залежності показника росту від часу можна виділити чотири характерні часові інтервали (див. криву для  $\nu = 0.1$ ). На ранніх стадіях еволюції системи показник  $\beta_i$  зростає з часом (область I), що відповідає процесам формування пірамідальних острівців на поверхні. Зменшення показника росту з часом (область II) відповідає процесам коаліценції, коли великі піраміди поглинають малі. Наступна стадія (область III) характе-

ризується універсальною поведінкою  $W^2(t)$ , коли показник росту  $\beta$  не залежить від часу. Цей процес відповідає росту великих пірамідальних структур на поверхні. Область IV характеризується зменшенням показника росту. Тут в ході еволюції системи кількість пірамідальних структур зменшується внаслідок коалесценції і на великих часових інтервалах одна велика пірамідальна структура заповнить всю поверхню, що приведе до  $\beta \rightarrow 0$ . Зі збільшенням часу релаксації поля температури  $\nu$  процеси росту поверхні стають більш вираженими: поверхня росте швидше і максимальне значення показника росту зміщується в бік малих часів. На пізніх стадіях  $\nu$  не впливає на показник росту.

Отримані значення показників шорсткості та росту поверхні на універсальних часових інтервалах зміни кореляційної функції добре узгоджуються із експериментальними та числовими даними Монте-Карло для процесів епітаксialного росту [246, 255].

#### 7.4.2. Скейлінгові властивості процесу росту поверхневих структур

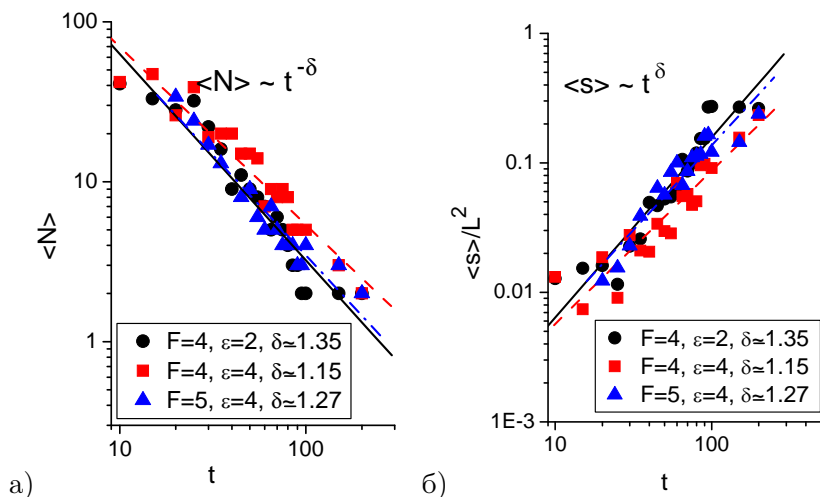
Одним із важливих питань при дослідженні процесів формування відокремлених структур є встановлення закону росту їх розміру. У цій моделі епітаксialного росту цей закон може бути отриманий чисельно з використанням методу перколюючого кластера. Однак, як було зазначено вище, під час еволюції системи пірамідальні структури постійно зростають з часом, а отже, і середня висота поверхні лінійно зростає із часом за законом,  $\langle \phi \rangle = Ft$ . За таких умов числова процедура, що дозволяє отримати закон росту середнього розміру острівців з часом, та закон еволюції середньої кількості острівців, є такою. У виділений момент часу  $t_i$  розраховується середня висота поверхні  $\langle \phi \rangle$  у стандартний спосіб. Далі, на рівні  $\langle \phi \rangle$ , за допомогою методу перколюючого кластера визначається повна кількість острівців адсорбату та відповідний середній розмір (у нашому випадку — площа) острівця. Залежності середньої кількості острівців  $\langle N \rangle$  та перенормованої середньої площі острівця  $\langle s \rangle / L^2$  на середній висоті зростаючої поверхні  $\langle \phi \rangle$  від часу для різних значень часу релаксації поля температури  $\nu$  та фіксованих інших параметрах системи показані на рис. 7.18 у подвійному логарифмічному



**Рисунок 7.18** — Еволюція: а) середньої кількості пірамідальних структур та б) середньої площі острівця на середній висоті поверхні при  $F = 4$ ,  $\varepsilon = 4$

масштабі. Тут наведено результати на часових масштабах, коли реалізуються процеси росту пірамідальних структур. З рисунка бачимо, що числові дані, представлені символами, добре узгоджуються із апроксимаціями степеневими залежностями, а саме,  $\langle N \rangle \propto t^{-\delta}$  та  $\langle s \rangle \propto t^{\delta}$  з  $\delta > 0$  відповідно, що показано лініями. Аналіз цих залежностей показує, що на середній висоті поверхні  $\langle \phi \rangle$  на малих часах спочатку реалізується приблизно 50 малих відокремлених пірамідальних острівців. З часом кількість пірамідальних структур зменшується за степеневим законом  $t^{-\delta}$  і набуває значення  $\langle N \rangle = 1$ , що означає формування єдиного перколюючого кластера на середньому рівні висоти поверхні, а отже, формування однієї великої пірамідальної структури (рис. 7.18а). Середня площа острівця адсорбату на середній висоті поверхні  $\langle \phi \rangle$  зростає з часом за степеневим законом (див. рис. 7.18б). Спочатку середня площа острівця  $\langle s \rangle$  займає приблизно 1% від загальної площі системи (обчислюваної ґратки). На великих часових інтервалах один острів займає площу близько 40% від загальної. З рис. 7.18а та 7.18б випливає, що збільшення часу релаксації поля температури приводить до уповільнення ди-





**Рисунок 7.19** — Еволюція: а) середньої кількості пірамідальних структур та б) середньої площі острівця на середній висоті поверхні при  $\nu = 0.1$

наміки росту середнього розміру острівця.

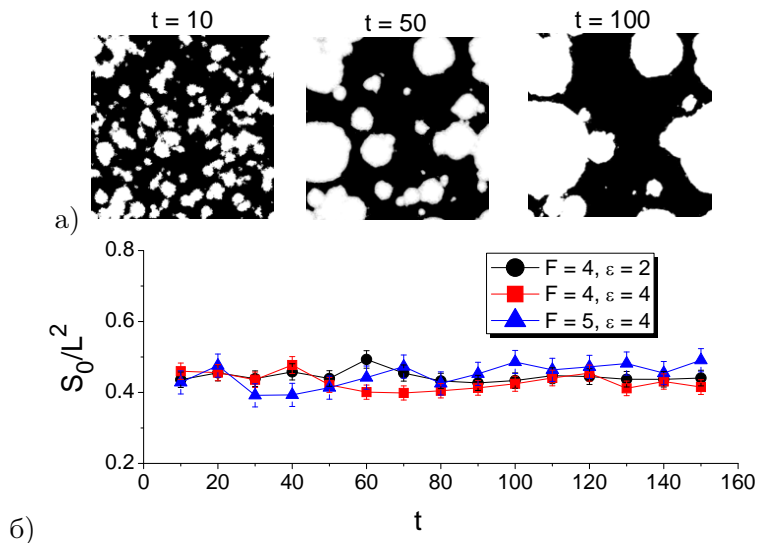
Вплив потоку осадження та енергії взаємодії адатомів на динаміку кількості відокремлених острівців та середній розмір острівця наведено на рис. 7.19. Бачимо, що збільшення потоку осадження  $F$  прискорює процес росту середньої площі острівця на середній висоті поверхні, тоді як енергія взаємодії адатомів впливає протилежним чином, приводячи до уповільнення відповідних процесів, коли  $\varepsilon$  набуває підвищених значень, достатніх для реалізації процесів формування пірамідальних структур при епітаксіальному рості.

Із проведеного аналізу динаміки росту середнього розміру (площі на середній висоті) пірамідального острівця та динаміки спадання кількості острівців можна зробити такі висновки: 1) кількість пірамідальних острівців, що формуються у процесі епітаксіального росту, та їх середню площу на середній висоті поверхні можна контролювати за допомогою  $F$ ,  $\varepsilon$  та  $\nu$ ; 2) динаміка кількості структур та середньої площі дається степеневими асимптотиками  $\langle N \rangle \propto t^{-\delta}$  та  $\langle s \rangle \propto t^{\delta}$ .

### 7.4.3. Універсальність розподілу острівців за розмірами

Наступним кроком у дослідженні скейлінгової поведінки системи є визначення вигляду розподілу пірамідальних структур, що реалізуються у процесі епітаксіального росту, за розмірами. Для проведення таких досліджень лінійний розмір системи було збільшено удвічі, а саме до  $L = 1024\ell$ . Крок за ґраткою та за часом не змінювалися. У попередньому розділі ми показали, що у цій моделі епітаксіального росту середня кількість пірамідальних острівців та відповідний середній розмір (площа) острівця еволюціонують за степеневими залежностями,  $\langle s \rangle \propto t^\delta$  та  $\langle N \rangle \propto t^{-\delta}$ . З цього випливає, що зв'язок між кількістю острівців та середнім розміром дається алгебраїчною залежністю у вигляді закону Ципфа:  $N(s) \propto s^{-1}$ . Крім того, слід зазначити, що ці залежності передбачають, що повна площа  $S_0$ , яку займають всі острівці, на середній висоті поверхні має залишатися незмінною з часом. Вона визначається стандартним чином:  $S_0 = \int_0^\infty sN(s)ds = const$ ; середня висота лінійно зростає з часом,  $\langle \phi \rangle = Ft$ . Часові залежності повної площі, зайнятої острівцями адсорбату з відповідними двовимірними ілюстраціями на середній висоті на різних часових інтервалах подано на рис. 7.20. З рисунка бачимо, що в рамках похибки обчислень площа  $S_0$ , зайнята усіма острівцями адсорбату, залишається незмінною з часом та є інваріантною до зміни основних параметрів системи.

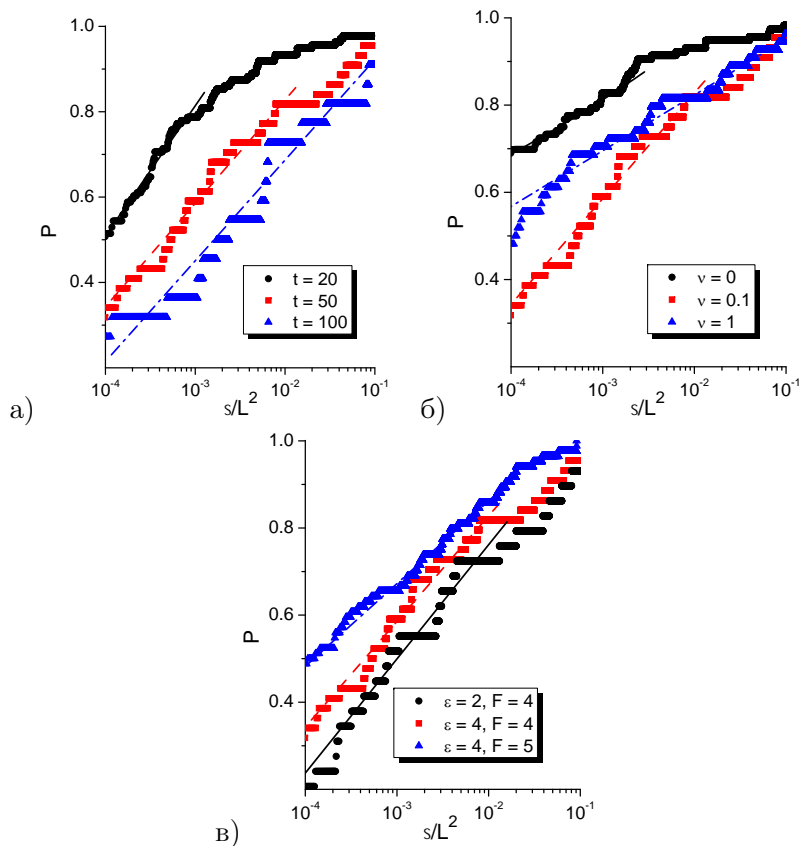
Спочатку проаналізуємо ймовірність розподілу структур адсорбату за розмірами, що показано на рис. 7.21 символами на різних часах еволюції системи подано на рис. 7.21а), при зміні часу релаксації поля температури (рис. 7.21б), різних значеннях потоку осадження та енергії взаємодії адсорбату (рис. 7.21в). Відповідний універсальний інтервал для кожної залежності апроксимовано логарифмічною залежністю  $P(s) = C_0 + C_1 \ln(s)$ , де  $C_0$  та  $C_1$  — апроксимаційні параметри. Розглянемо спочатку зміну ймовірності з часом (див. рис. 7.21а). З рисунка бачимо, що для невеликих значень площі острівця числові дані добре узгоджуються з аналітичною апроксимацією відповідним логарифмічним законом. Крім того, інтервал значень площі острівця  $s$ , де реалізується зазначена відповідність, збільшується зі збільшенням часу: параметр  $C_0$  зменшується з часом, тоді



**Рисунок 7.20** — Ілюстрації перерізів поверхонь на середній висоті при  $F = 4$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\nu = 0.1$  на різних часах еволюції системи та залежності загальної площі, зайнятої адсорбатом на середній висоті при  $\nu = 0.1$

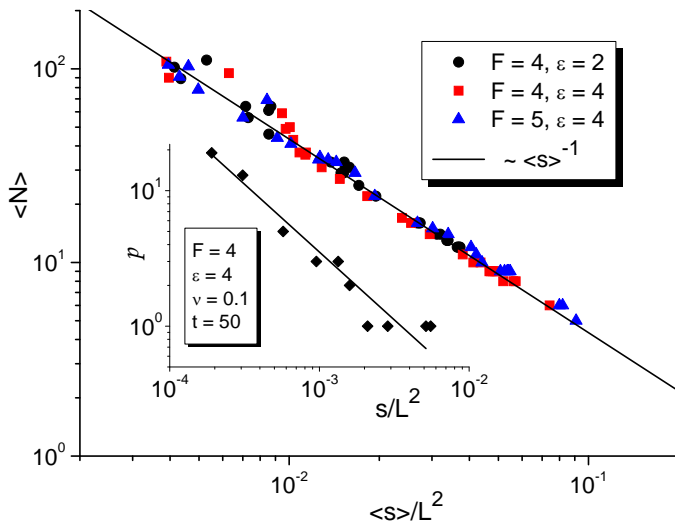
як  $C_1$  залишається незмінним. З рис. 7.21б та 7.21в бачимо, що ймовірність розподілу структур за розмірами є інваріантною до зміни як часу релаксації поля температури  $\nu$  (рис. 7.21б), так і до зміни потоку осадження  $F$  й енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$  (див. рис. 7.21в). Обидва апроксимаційні параметри логарифмічного закону  $C_0$  та  $C_1$  залежать від цих параметрів, тоді як інтервал значень площі острівця, де реалізується логарифмічний закон, суттєво не змінюється.

З отриманих апроксимаційних залежностей для ймовірності розподілу структур за розмірами маємо, що густина ймовірності  $p(s)$ , як похідна від ймовірності:  $p(s) = dP(s)/ds$ , задовольняє згадуваному вище закону Ципфа:  $p(s) \propto s^{-1}$ . На рис. 7.22 наведено залежності середньої кількості острівців  $\langle N \rangle$  від середньої площі острівця  $\langle s \rangle$  отримані з залежностей  $\langle N(t) \rangle$  та  $\langle s(t) \rangle$  на різних часах еволюції системи при різних значеннях потоку осадження та енергії взаємодії адсорбату. Бачимо, що числові дані добре апроксимують



**Рисунок 7.21** — Залежності ймовірності  $P$  від середньої площі острівця при: (а)  $\epsilon = 4$ ,  $F = 4$ ,  $\nu = 0.1$  на різних часах еволюції системи; (б)  $\epsilon = 4$ ,  $F = 4$ ,  $t = 50$  та різних значеннях часу релаксації поля температури  $\nu$ ; (в)  $\nu = 0.1$ ,  $t = 50$  та різних значеннях енергії взаємодії адсорбату  $\epsilon$  та потоку осадження  $F$ . Числові дані показано символами, відповідні апроксимації  $P(s) = C_0 + C_1 \ln(s)$  на універсальних інтервалах наведено лініями

ться алгебраїчною залежністю незалежно від параметрів системи і відповідають закону Ципфа:  $\langle N \rangle \propto \langle s \rangle^{-1}$ . На вставці до рис. 7.22 наведено результати безпосереднього обчислення залежності густини ймовірності розподілу структур за розмірами  $p(s)$  згідно зі стан-



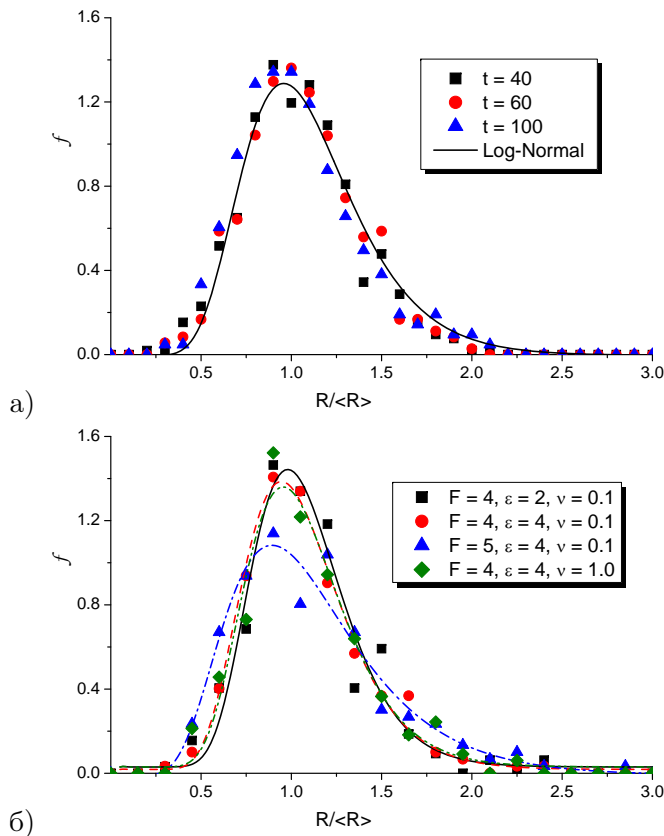
**Рисунок 7.22** — Залежності середньої кількості острівців адсорбату від середньої площі острівця на різних часах при  $\nu = 0.1$ . Густина ймовірності розподілу структур за розмірами  $p(s)$  при  $\varepsilon = 4$ ,  $F = 4$ ,  $\nu = 0.1$  та  $t = 50$  подано на вставці

дартною процедурою, де також маємо гарну відповідність числових даних залежності  $p(s) \propto s^{-1}$ . Таким чином, у цій моделі епітаксiального росту на середньому рівні висоти поверхні середня кількість острівців адсорбату зменшується з часом за степеневим законом і алгебраїчним чином залежить від середньої площі острівця адсорбату.

З отриманих залежностей для густини ймовірності розподілу пірамідальних структур випливає, що на середньому рівні висоти поверхня буде характеризуватися великою кількістю малих острівців адсорбату та одним великим острівцем. Така ситуація унеможливує визначення найбільш імовірного розміру острівця адсорбату. Це пов'язано з тим, що на середньому рівні висоти поверхні лише найбільша пірамідальна структура буде перерізана на половині висоти, деякі структури будуть перерізані на рівні, що перевищує їх половину висоти, а малі піраміди, висота яких менша за середній рівень висоти поверхні, взагалі не враховуються при знаходженні гу-

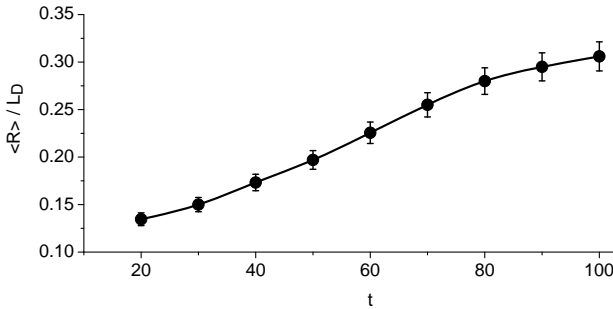
стини ймовірності розподілу структур за розмірами. У такому разі густина ймовірності на рис. 7.22 не має піку, а отже і не дає жодної інформації щодо найбільш імовірного значення розміру острівця адсорбату. З фізичної точки зору розподіл структур за розмірами завжди характеризується найбільш імовірним значенням розміру, що вимірюється в реальних експериментах. Тому далі розглянемо розподіл структур за розмірами за умови перетину кожної структури на рівні, що відповідає половині її висоти. Крім того, будемо використовувати припущення, що на рівні половини висоти переріз кожної пірамідальної структури має форму кола. Процедура визначення такого розподілу структур за розмірами є такою. Спочатку на фіксованому часі еволюції системи визначимо рівень половини висоти найбільшої пірамідальної структури  $h = (\phi_{max} - \phi_{min})/2$ , де  $\phi_{min}$  — мінімальний рівень висоти, що є незмінним для всієї поверхні на певному фіксованому часі. На визначеному рівні висоти розраховуємо площу перерізу максимальної пірамідальної структури  $s_{max}$ . Далі, вважаючи що цей переріз має форму кола, визначимо зенітний кут (кут нахилу піраміди) стандартним чином:  $\tan(\gamma) = h/\sqrt{s_{max}/\pi}$ . Потім, вважаючи що на цьому фіксованому часі еволюції системи всі пірамідальні структури, що є на поверхні, характеризуються одним значенням  $\tan(\gamma)$ , яке задається основними параметрами системи, визначаємо рівень половини висоти кожної пірамідальної структури  $h_i$ , що реалізується на поверхні, та, використовуючи відоме  $\tan(\gamma)$ , розрахуємо радіуси перерізів усіх пірамід на відповідних рівнях  $h_i$ . У результаті отримуємо розподіл структур  $f(R/\langle R \rangle)$  за лінійним розміром (радіусом)  $R$ , де  $\langle R \rangle$  — середній радіус перерізу піраміди при фіксованих значеннях параметрів на певному часі еволюції системи. Залежності  $f(R/\langle R \rangle)$  на різних значеннях часу еволюції системи подано на рис. 7.23а. Числові дані подано символами; суцільна лінія відповідає апроксимаційній кривій. З отриманих результатів випливає, що цей розподіл структур за розмірами є універсальним і не залежить від часу. Числові дані добре апроксимуються лог-нормальним розподілом для змінної  $x \equiv R/\langle R \rangle$  [171]:

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}},$$



**Рисунок 7.23** — Залежності густини розподілу структур за радіусами, розраховані на рівнях, що відповідають половинам висот кожної пірамідальної структури: а) на різних значеннях часу еволюції системи при  $F = 4$ ,  $\varepsilon = 4$ ,  $\nu = 0.1$ ; б) при  $t = 100$  та різних значеннях параметрів системи

де  $\mu$  та  $\sigma$  — апроксимаційні параметри. Вплив основних параметрів системи, а саме часу релаксації поля температури  $\nu$ , потоку осадження  $F$  та енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon$ , на розподіл структур за розмірами представлено на рис. 7.23б, де криві відповідають апроксимації логнормальним розподілом числових даних. З рисунка бачимо, що цей розподіл є інваріантним до зміни зазначених параметрів, тоді як апроксимаційні параметри  $\mu$  та  $\sigma$  залежать



**Рисунок 7.24** — Типова залежність середнього розміру острівця адсорбату в одиницях дифузійної довжини від часу

від параметрів системи. Залежність середнього розміру острівця, що визначається на половині висоти кожної піраміди в одиницях  $L_D$  від часу подано на рис. 7.24. Бачимо, що середній розмір структур адсорбату не перевищує половини дифузійної довжини.

## 7.5. Узагальнений кінетичний підхід до розподілу структур за розмірами

Для того щоб аналітично описати отримані чисельно результати щодо універсальної поведінки густини розподілу структур за розмірами (площею) за умови виконання умови незмінності загальної площі, зайнятої всіма острівцями, з часом будемо базуватись на підході нелінійного рівняння Фоккера-Планка [256]. Оскільки площа острівця зростає дифузійним чином (унаслідок приєднання/від'єднання взаємодіючих атомів), будемо стартувати з нелінійного дифузійного рівняння для кількості острівців  $N(s, t)$ , записаного у вигляді

$$\partial_t N = \nabla_s [D(N) \nabla_s N]. \quad (7.23)$$

де узагальнений коефіцієнт дифузії візьмемо у степеневій формі  $D(N) = D_0 N^{1-Q}$ , де  $D_0 = const$ ,  $\nabla_s \equiv \partial/\partial s$ ,  $Q$  — показник Цалліса [257]. Далі для отримання відповідного розв'язку розглянемо систему в автомоделльному режимі, взявши:  $s(t) = a(t)y$ ,  $N(s, t) = a^e \varphi(y)$ ,



де  $a(t)$  — масштабна функція, що визначає розбіжність дифузійного пакета. Використання умови нормування та закону збереження загальної площі острівців дає  $\varrho = -2$ . Підставляючи вищенаведені вирази у рівняння (7.23), можна розділити часовозалежну частину та частину, залежну від просторової змінної  $y$  у вигляді:

$$\dot{a}a^{1+2(1-Q)} = \lambda_0; \quad -\lambda_0\varphi = [\lambda_0y\varphi + \varphi^{1-Q}\varphi']'. \quad (7.24)$$

Тут  $\lambda_0$  — константа, що пов'язана із часовою залежністю. З першого рівняння отримуємо зв'язок між параметром Цалліса  $Q$  та показником  $\delta$ , що визначає швидкість росту середньої площі острівця  $\langle s(t) \rangle \sim t^\delta$ , у вигляді

$$\delta = [2(2 - Q)]^{-1}. \quad (7.25)$$

Розв'язок другого рівняння (7.24) візьмемо у формі Цалліса:  $\varphi(y) = [C_0 - \frac{1-Q}{D_0\kappa}y^\kappa]^{1/(1-Q)}$ , де  $C_0$ ,  $\kappa$  — константи, що мають бути визначені. Далі, використовуючи зв'язок  $\varphi' = -D_0^{-1}y^{\kappa-1}\varphi^Q$ , підставляючи його в рівняння для  $\varphi$ , приходимо до алгебраїчного рівняння, розв'язок якого має такий вигляд:

$$\varphi(y) = \left[ \frac{\frac{y^\kappa}{D_0} \left( 1 - \frac{y^{\kappa-2}}{D_0\lambda_0} \right)}{2 - \frac{(\kappa-1)}{D_0\lambda_0}y^{\kappa-2}} \right]^{\frac{1}{1-Q}}. \quad (7.26)$$

Для подальшого розгляду будемо вважати  $1/D_0\lambda_0$  малою величиною теорії. Таке припущення дозволяє отримати розв'язок для густини ймовірності у вигляді  $\varphi \propto y^{-1}$  за умови  $C_0 = 0$  та  $\kappa = Q - 1$ . У такому разі, розподіл структур за розмірами набуває вигляду [258]

$$N(s, t) \approx \left( \frac{t_0}{t} \right)^{\frac{1}{2(2-Q)}} \frac{s_0}{s}, \quad (7.27)$$

де  $t_0$  та  $s_0$  залежать від  $D_0$  та визначаються через умову нормування. Звідси маємо, що залежно від параметра Цалліса  $Q$  реалізуються різні динамічні режими для росту площі острівця, тоді як відповідний розподіл структур за площею залишається універсальним і не залежить від параметра  $Q$ . Згідно зі зв'язком (7.25) параметр Цалліса змінюється у інтервалі  $1 \leq Q < 2$ . Для процесу

нормального росту острівців, що характеризується значенням  $\delta = 1$ , маємо  $Q = 3/2$ . Отже, уповільнена динаміка росту площі острівця адсорбату ( $\delta < 1$ ) характеризується значеннями параметра Цалліса  $Q \in [1, 3/2)$ , тоді як в умовах прискореного росту площі острівця, що показано на рис. 7.18 та 7.19, параметр Цалліса змінюється в інтервалі  $Q \in (3/2, 2)$ .

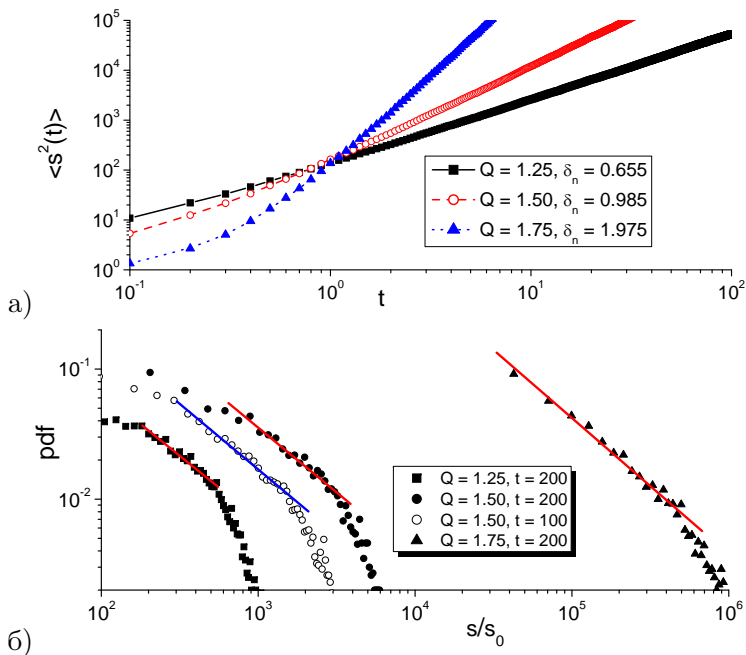
Використовуючи розвинутий формалізм нелінійного дифузійного рівняння для кількості острівців адсорбату  $N(s, t)$ , ми можемо записати відповідне рівняння Ланжевена в такому вигляді [259, 260]:

$$\frac{ds}{dt} = \sqrt{D(N(s, t))} \xi(t) \equiv \left( t^{\frac{1}{2(2-Q)}} s(t) \right)^{\frac{Q-1}{2}} \xi(t), \quad (7.28)$$

де  $\xi(t)$  — білий гаусів шум із стандартними властивостями. Використовуючи його формальний розв'язок разом із корелятором  $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \kappa(t - t')$  в автономному режимі, отримуємо

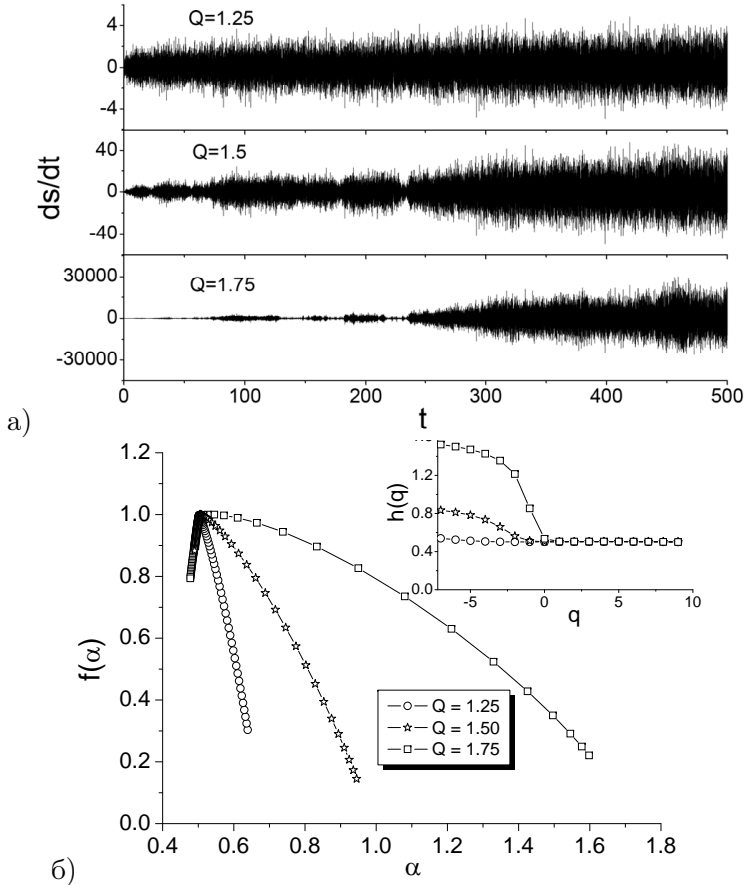
$$\langle (s(t) - s(0))^2 \rangle \propto t^{2\delta(Q-1)+1}.$$

Порівнюючи цей вираз із апіорі відомим  $\langle (s(t) - s(0))^2 \rangle \propto t^{2\delta}$  приходимо до зв'язку (7.25). Далі порівняємо отримані аналітичні результати із даними числового розв'язку рівняння Ланжевена (7.28). Результати подано на рис. 7.25. З рис. 7.25а бачимо, що результати числового моделювання для  $\langle s^2(t) \rangle$  добре узгоджуються із аналітичним результатом та відповідають залежностям  $\langle s^2(t) \rangle \propto t^{\delta_n}$ , де  $\delta_n$  — апроксимаційний параметр. При розв'язку рівняння Ланжевена (7.28) фіксувалося значення параметра Цалліса  $Q$ . Апроксимація даних числового моделювання показала, що в рамках похибки обчислень  $\delta_n$  збігається із аналітичним значенням  $\delta$  з (7.25):  $\delta(Q) \simeq \delta_n(Q)$ . Відповідні залежності густини розподілу кількості острівців адсорбату за площею наведено на рис. 7.25б. Бачимо, що незалежно від часу (див. білі та темні кружки) та параметра Цалліса на отриманих залежностях можна виділити універсальний часовий інтервал, де реалізується відповідність аналітичному закону  $s^{-1}$ . Збільшення часу еволюції та параметра Цалліса (перехід до умов прискореного росту площі острівця адсорбату з  $\delta > 1$ ) приводить до зсуву відповідного універсального часового інтервалу в бік великих значень.



**Рисунок 7.25** — Еволюція другого моменту (а) та відповідні залежності густини ймовірності (б) на різних часах (пусті та затушовані кружки) при фіксованих значеннях  $Q$

Далі проаналізуємо часові ряди  $s(t)$ , отримані як розв'язок рівняння Ланжевена (7.28), за допомогою мультифрактального флуктуаційного аналізу з видаленням тренду [261], що є узагальненням стандартної мультифрактальної теорії [262]. Згідно з цим підходом можна отримати фрактальні показники  $h(q)$  та сингулярний спектр  $f(\alpha) = q[\alpha - h(q)] + 1$  для мультифракталів, де  $\alpha = h(q) + qh'(q)$  — рівень сингулярності;  $q$  — показник мультифрактальності. Відомо, що величина  $h(q = 2)$  відповідає показнику Херста  $0 \leq H \leq 1$ , що характеризує гладкість часового ряду [263] та визначає фрактальну розмірність часового ряду,  $D_f = 2 - H$  [262]. Еволюція похідної  $ds(t)/dt$  при різних значеннях параметра Цалліса  $Q$  показана на рис. 7.26а. Відповідні залежності  $f(\alpha)$  та  $h(q)$  подані на рис. 7.26б. З рисунка бачимо, що при  $Q \gtrsim 1$  відповідна часова залежність похідної



**Рисунок 7.26** — (а) Еволюція похідної  $ds(t)/dt$  при різних значеннях параметра Цалліса  $Q$ ; (б) спектри сингулярності  $f(\alpha)$  та залежності  $h(q)$

$ds(t)/dt$  характеризується слабкими варіаціями в околі  $h(q) \simeq 1/2$  та вузьким спектром  $f(\alpha)$ , що означає слабку мультифрактальність часового ряду. Іншими словами, при  $Q \gtrsim 1$  флуктуації  $ds(t)/dt$  мають гаусовий розподіл. При підвищених значеннях  $Q$  відповідний часовий ряд є мультифрактальним та характеризується широким спектром  $f(\alpha)$ . З отриманих залежностей випливає, що фізичною причиною мультифрактальності є кореляції часового ряду.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Г. Хакен, *Синергетика* (Мир, Москва, 1980).
2. Дж. Николис, *Динамика иерархических систем: Эволюционное представление* (Мир, Москва, 1989).
3. Дж. Николис, И. Пригожин, *Самоорганизация в неравновесных системах* (Мир, Москва, 1979).
4. H. Haken, *Synergetics. An Introduction. Nonequilibrium phase transitions and self-organization in physics, chemistry, and biology* (3rd ed.) (Springer Verlag, Berlin, 1983).
5. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, Москва, 1971).
6. Г. М. Заславский, Р. Э. Сагдеев, *Введение в нелинейную физику: от маятника до турбулентности и хаоса* (Наука, Москва, 1988).
7. В. Й. Сугаков, *Основы синергетики* (Обереги, Київ, 2001).
8. H. Risken *The Fokker-Planck equation* (Springer Verlag, Berlin, 1984).
9. К. В. Гардинер, *Стохастические методы в естественных науках* (Мир, Москва, 1986).
10. C. W. Gardiner, P. Zoller, *Quantum noise* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 2000).
11. Г. Хакен, *Информация и самоорганизация: макроскопический подход к сложным системам* (Мир, Москва, 1991).
12. В. Хорстхемке, Р. Лефевр, *Индукцированные шумом переходы* (Мир, Москва, 1987).
13. J. Garcia-Ojalvo, J. M. Sancho, *Noise in Spatially Extended Systems* (Springer-Verlag, New York, 1999).
14. A. S. Mikhailov, A. Yu. Loskutov, *Foundations in synergetics II* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996).

15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч. I* (Наука, Москва, 1976).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Физическая кинетика* (Наука, Москва, 2002).
17. H. G. Shuster, *Deterministic Chaos, An Introduction* (Physik-Verlag, Weinheim, 1984).
18. G. Parisi, *Physica A*, **263**, 557 (1999).
19. Г. Репке, *Неравновесная статистическая механика* (Мир, Москва, 1990).
20. Р. Л. Стратонович, *Нелинейная неравновесная термодинамика* (Наука, Москва, 1985).
21. E. D. Belokolos, A. I. Bobenko, V. Z. Enolskii et al., *Algebro-geometrical approach to nonlinear integrable equations* (Springer Series in Nonlinear Dynamics) (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
22. А. И. Олемской, Д. О. Харченко, *Самоорганизация самоподобных стохастических систем* (НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, Институт компьютерных исследований, Ижевск, 2007).
23. P. Bak, *How nature works* (Oxford Univ. Press., Oxford, 1997).
24. F. Sagues, J. M. Sancho, J. Garcia-Ojalvo, *Rev. of Mod. Phys.*, **79**, 829 (2007).
25. P. Jung, P. Hanggi, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3365 (1990).
26. K. Wiesenfeld, F. Moss, *Nature*, **373**, 33 (1995).
27. J. A. Sierra, H. S. Wio, *Cent. Eur. J. Phys.*, **10**, 625 (2012).
28. M. C. Gimenez, *Eur. Phys. J. B*, **89**, 83 (2016).
29. H. S. Wio, *Phys. Rev. E*, **55**, R3075 (1996).
30. F. Castelpoggi, H. S. Wio, *Europhysics Letters*, **38**, 91 (1997).
31. A. I. Olemskoi, D. O. Kharchenko, *Self-organized criticality within the framework of the variational principles, Variational and extremum principles in macroscopic systems* (Ed. by S. Sieniutycz, H. Farkas) (Elsevier, Amsterdam, 2005).
32. A. I. Olemskoi, A. V. Khomenko, D. O. Kharchenko, *Physica A*, **323**, 263 (2003).

33. A. I. Olemskoi, D. O. Kharchenko, *Representation of self-organized criticality. In: Order disorder and criticality. Advanced problems of phase transitions theory V.2* (Ed. by Yu.Holovach, 2007, p.181-230).
34. H. J. Jensen, *Self-Organized Criticality* (Cambridge Univ. Press., Cambridge, 1998).
35. B. Lindner, J. Garcia-Ojalvo, A. Neiman, L. Schimansky-Geier, *Physics Report*, **392**, 321 (2004).
36. S. B. Casal, H. S. Wio, S. Mangioni, *Physica A*, **311**, 443 (2002).
37. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, *Phys. Rev. E.*, **86**, 041143 (2012).
38. D. Walgraef, *Spatio-Temporal Pattern Formation: With Examples from Physics, Chemistry, and Materials Science* (Springer-Verlag, New York, 1996).
39. D. Kharchenko, I. Lysenko, V. Kharchenko, *Physica A*, **389**, 3356 (2010).
40. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films, 2nd Ed.* (Academic press, New York, 2001).
41. E. Hirota, H. Sakakima, K. Inomata, *Giant Magneto-Resistance Devices* (Springer, Berlin, 2002).
42. R. J. Warburton, C. Schaflein, D. Haft et al., *Nature*, **405**, 926 (2000).
43. A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner et al., *Science*, **285**, 692 (1999).
44. L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y.Zhang et al., *Nature*, **508**, 373 (2014).
45. S.A.Campbell, *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication* (Oxford University Press, New York, 1996).
46. J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski et al., *Thin Solid Films*, **349**, 186 (1999).
47. P. Vitinov, A. Harizanova, T. Ivanova, T. Dimitrova, *Thin Solid Films*, **517**, 6327 (2009).
48. A. K. Chin, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, **1**, 72 (1983).
49. J. Echigoya, H. Enoki, *J. Mater. Sci.*, **31**, 5247 (1996).
50. J. Gottmann, A. Husmann, T. Klotzbücher, E. W. Kreutz, *Eur. Phys. Journal. Appl. Phys.*, **101**, 1 (1998).
51. S. Carmona-Tellez, J. Guzman-Mendoza, M. Aguilar-Frutis et al., *J. Appl. Phys.*, **103**, 34105 (2008).

52. M. Aguilar-frutis, M. Garcia, C. Falcony et al., *Thin Solid Films*, **389**, 200 (2001).
53. B. P. Dhonge, T. Mathews, S. T. Sundari et al., *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 1091 (2011).
54. J. C. Ortiz, A. Alonso, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **13**, 7 (2002).
55. Y. Wu, K. L. Choy, *Surf. Coatings Technol.*, **180-181**, 436 (2004).
56. P. Capper, S. Irvine, T. Joyce, *Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials* (In: Kasap S., Capper P. (eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, Cham, 2017).
57. A.-L. Barabasi, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
58. A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
59. J. Krug, *Physica A*, **318**, 47 (2002).
60. J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35**, 05C204 (2017).
61. K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, second ed.* (William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA, 2002).
62. G. Cao, Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials, second ed.* (World Scientific Publishing, Singapore, 2011).
63. L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2008).
64. M. Benelmekki, M. Torrell, E. Xuriguera et al., *J. Nano Res.*, **18**, 105 (2012).
65. N.-W. Park, W.-Y. Lee, J.-A. Kim et al., *Nanoscale Research Letters* **9**, 96 (2014).
66. A. Pockels, *Nature*, **43** 437 (1891).
67. I. R. Peterson, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **23**, 379 (1990).
68. T. Miyashita, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 263 (1993).
69. J. B. Peng, G. T. Barnes, I. R. Gentle, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**, 163 (2001).
70. P. Dynarowicz-Latka, A. Dhanabalan, O. N. Oliveira Jr., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**, 221 (2001).



71. K. Ariga, Y. Yamauchi, T. Mori, J. P. Hill, *Adv. Mater.*, **25**, 6477 (2013).
72. D. K. Schwartz, *Surf. Sci. Rep.*, **27**, 245 (1997).
73. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* (Academic Press, San Diego, USA, 1991).
74. W. T. S. Huck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2754 (2007).
75. B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart et al., *Chem. Rev.*, **105**, 1171 (2005).
76. H. H. Strehblow, V. Maurice, P. Marcus, *Passivity of metals, in: P. Marcus (Ed.), Corrosion Mechanisms in Theory and Practise, third ed.* (CRC Press, Boca Raton, USA, 2012).
77. A. Sarfraz, R. Posner, M. M. Lange et al., *J. Electrochem. Soc.*, **161**, C509 (2014).
78. I. Milosev, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, C127 (2018).
79. L.-G. Wang, X. Qian, Y.-Q. Cao et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 135 (2015).
80. K. Pohl, M. C. Bartelt, J. de la Figuera et al., *Nature*, **397**, 238 (1999).
81. Y. W. Mo, B. S. Swartzentruber, R. Kariotis et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2393 (1989).
82. G. E. Cirlin, V. A. Egorov, L. V. Sokolov, P. Werner, *Semiconductors*, **36**, 1294 (2002).
83. J. P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez et al., *Europhys. Lett.*, **27**, 473 (1994).
84. F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, P. T. Sprunger, *Chapter 6. Surface alloying in het-eroepitaxial metal-on-metal growth* (In: D. A. King and D. P. Woodruff, Editor(s), *The Chemical Physics of Solid Surfaces*) (Elsevier, 1997).
85. H. Brune, *Surf. Sci. Reports*, **31**, 121 (1998).
86. P. Pandey, S. Kunwar, M. Sui et al., *RSC Advances*, **7**, 55471 (2017).
87. T. Braniste, E. Monaico, D. Martin et al., *Proc. SPIE 10248, Nanotechnology VIII*, 102480R (2017).
88. B. Voigtlander, *Surface Science Reports*, **43**, 127 (2001).
89. T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 795 (1996).

90. V. Gorodetskii, J. Lauterbach, H. A. Rotermund et al., *Nature*, **370**, 276 (1994).
91. P. Zepfenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk et al., *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2737 (1994).
92. V. I. Marchenko, *JETP Lett.*, **67**, 855 (1991).
93. D. Vanderbit, *Surf. Sci.*, **268**, L300 (1992).
94. P. Nguyen-Tri, T. A. Nguyen, P. Carriere, C. N. Xuan, *Int. J. Corros.*, 4749501 (2018).
95. S. Dunst, T. Rath, A. Reichmann et al., *Synth. Met.*, **222**, 115 (2016).
96. K. Lukaszkowicz, *Review of Nanocomposite Thin Films and Coatings Deposited by PVD and CVD Technology*, in: M. Rahman (Ed.), *Nanomaterials* ( IntechOpen, Rijeka, Croatia, 2011).
97. I. W. Park, S. R. Choi, M. H. Lee, K. H. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surface, and Films*, **21**, 895 (2003).
98. D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang, *Thin Solid Films*, **517**, 4950 (2009).
99. G.-S. Kim, M.-R. Lee, S.-Y. Lee et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **8**, 371 (2013).
100. W. S. Hummers, R. E. Offema, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
101. Q. Weng, X. Wang, X. Wang et al., *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 3989 (2016).
102. L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films*, **99**, 235 (1983).
103. J. Gun, R. Iscovici, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.*, **101**, 201 (1984).
104. G. Schmid, *Adv. Eng. Mater.*, **3**, 737 (2001).
105. X. Ye, L. Qi, *Nano Today*, **6**, 608 (2011).
106. J.-L. Zhuang, A. Terfort, C. Woll, *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 391 (2016).
107. N. Kanani, *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2005).
108. O. O. Van Der Biest, L. J. Vandeperre, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 327 (1999).
109. B. D. Falola, I. I. Suni, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **19**, 77 (2015).
110. S. Ghosh, *Thin Solid Films*, **669**, 641 (2019).
111. J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, *J. Alloy. Comp.*, **571**, 183 (2013).

112. M. Perez-Page, E. Yu, J. Li et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **234**, 51 (2016).
113. C. Binns, in: *J. Blackman (Ed.), Handbook of Metal Physics: Metallic Nanoparticles, first ed.* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2009).
114. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, third ed.* (Academic Press, Burlington, MA, USA, 2011).
115. I. W. Hamley, *Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials, Revised Edition* (Wiley, Chichester, UK, 2007).
116. I. Krastev, T. Dobrovolska, *Periodic Nanostructures in: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017).
117. L. Stappers, J. Fransaer, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C472 (2006).
118. D. Soccol, C. Ntumba-Ngoy, S. Claessens, J. Fransaer, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D601 (2014).
119. T. R. Khan, A. Erbe, M. Auinger, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 055005 (2011).
120. T. R. Khan, A. Vimalanandan, F. Marlow et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 6221 (2012).
121. T. H. Tran, A. Vimalanandan, G. Genchev et al., *Adv. Mater.*, **27**, 3825 (2015).
122. T. R. Khan, A. Vimalanandan, F. Marlow et al., *Z. Phys. Chem.*, **227**, 1083 (2013).
123. N. T. M. Hai, J. Furrer, F. Stricker et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D3116 (2013).
124. P. Moreno-Garcia, N. Schlegel, A. Zanetti et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 31355 (2018).
125. A. Papaderakis, I. Mintsouli, J. Georgieva, S. Sotiropoulos, *Catalysts* **7**, 80 (2017).
126. N. Dimitrov, *Electrochim. Acta*, **209**, 599 (2016).
127. G. G. Li, H. Wang, *Chem. Nano Mat.*, **4**, 897 (2018).
128. T. Song, M. Yan, M. Qian, *Corros. Sci.*, **134**, 78 (2018).
129. T. Fujita, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **18**, 724 (2017).

130. T. Juarez, J. Biener, J. Weissmuller, A. M. Hodge, *Adv. Eng. Mater.*, **19**, 1700389 (2017).
131. I. McCue, E. Benn, B. Gaskey, J. Erlebacher, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **46**, 263 (2016).
132. S. Kuhl, P. Strasser, *Top. Catal.*, **59**, 1628 (2016).
133. J.-H. Kim, M. Benelmekki, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33121 (2016).
134. J.-H. Kim, M. Benelmekki, *Emerg. Appl. Nanoparticles Architect. Nanostruct.*, **18**, 553 (2018).
135. Б. С. Данилин, В. К. Сырчин, *Магнетронные распылительные системы* (Радио и связь, Москва, 1982).
136. А. И. Кузьмичёв, *Магнетронные распылительные системы* ("Аверс", Киев, 2008).
137. P. Sigmund, *Nuc. Instr. Meth. B*, **27**, 1 (1987).
138. R. Behrisch, *Sputtering by Particle bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to Mev Energies* (Springer, Berlin, 2007).
139. Г. Ф. Ивановский, В. И. Петров, *Ионно-плазменная обработка материалов* (Радио и связь, Москва, 1986).
140. Б. С. Данилин, *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок* (Энергоатомиздат, Москва, 1989).
141. J. M. Vila-Fungueirino, R. Bachelet, G. Saint-Girons et al., *Front. Phys.* **3**, 38 (2015).
142. R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3014 (1998).
143. N. Le-Biavan, M. Hugues, M. Montes-Bajo et al., *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 231903 (2017).
144. J.-M. Chauveau, M. Laugt, P. Vennegues et al., *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 035005 (2008).
145. R. Triboulet, J. Perriere, *Prog. Cryst. Growth Char. Mater.*, **47**, 65 (2003).
146. H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition* (William Andrew Publishing, New York, 1999).

147. В. Г. Сыркин, *CVD-метод. Химическое парофазное осаждение* (Наука, Москва, 2000).
148. D. Dobkin, M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition* (Springer Netherlands, Kluwer 2003).
149. Y. Wang, H. Liu, W. Shen, *Nanoscale Res. Lett.*, **13**, 234 (2018).
150. M. R. Saleem, R. Ali, M. B. Khan et al., *Front. Mater.*, **1**, 1 (2014).
151. W. R. Johnson, A. Hultqvist, S. F. Bent, *Mater. Today*, **17**, 5 (2014).
152. E. Weinan. *Principles of multiscale modeling* (Cambridge University Press, Cambridge, 2011).
153. A. Voigt, *Multiscale Modeling in Epitaxial Growth* (International Series of Numerical Mathematics, Vol.149, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 2005).
154. C. Ratsch, P. Puggione, M. Scheffler, in *Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes*, ed. by M. C. Tringides (New York: Plenum, 1997).
155. H. Metiu, Y.-T. Lu, Z. Y. Zhang, *Science*, **255**, 1088 (1992).
156. C. Ratsch, M. F. Gyure, R. E. Caflisch et al., *Phys. Rev. B*, **65**, 195403 (2002).
157. S. Park, H. Jeong, B. Kahng, *Phys. Rev. E*, **59**, 6184 (1999).
158. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, S. V. Kokhan, *Phys. Rev. E*, **82**, 061108 (2010).
159. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, *Cond. Mat. Phys.*, **14**, 23602 (2011).
160. D. D. Vvedensky, *Comp. Materials Sci.*, **6**, 182 (1996).
161. J. D. Weeks, G. H. Gilmer, *Adv. Chem. Phys.*, **40**, 157 (1979).
162. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London A*, **243**, 299 (1951).
163. A. M. Mullis, *Phys. Rev. E*, **68**, 011602 (2003).
164. A. E. Lobkovsky, J. A. Warren, *Phys. Rev. E*, **63**, 051605 (2001).
165. M. Conti, B. Meerson, A. Pleg, P. V. Sasorov, *Phys. Rev. E*, **65**, 046117 (2002).
166. M. Castro, *Phys. Rev. B*, **67**, 035412 (2003).

167. F. Liu, H. Metiu, Phys. Rev. E, **49**, 2601 (1994).
168. A. Karma, M. Plapp, Phys. Rev. Lett., **81**, 4444 (1998).
169. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, Surf. Sci., **637-638**, 90 (2015).
170. A. V. Dvornichenko, D. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, V. O. Kharchenko, Journal of Crystal Growth, **514**, 1 (2019).
171. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, A. V. Dvornichenko, Eur. Phys. J. B, **88**, 3 (2015).
172. A. Korkin, P. S. Krstic, J. C. Wells, *Nanotechnology for Electronics, Photonics, and Renewable Energy* (Springer, New York, USA, 2010).
173. J. A. Singh, N. F. W. Thissen, W.-H. Kim et al., Chem. Mater., **30**, 663 (2018).
174. Y. Zhang, J. J. Magan, W. J. Blau, Sci. Rep., **4**, 4822 (2014).
175. P. M. Visakh, Y. Arao, *Flame Retardants* (Springer, Cham, Switzerland, 2015).
176. W. Jin, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 14931 (2014).
177. J.-H. Cho, V. Vasagar, K. Shanmuganathan et al., Chem. Mater., **27**, 6784 (2015).
178. S. E. Mangioni, H. S. Wio, Phys. Rev. E., **71**, 056203 (2005).
179. S. E. Mangioni, Physica A, **389**, 1799 (2010).
180. A. Mikhailov, G. Ertl, Chem. Phys. Lett., **238**, 104 (1994).
181. D. Batogkh, M. Hildebrand, F. Krischer, A. Mikhailov, Phys. Rep., **288**, 435 (1997).
182. M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, G. Ertl, Phys. Rev. Lett., **81**, 2602 (1998).
183. M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, G. Ertl, Phys. Rev. E, **58**, 5483 (1998).
184. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, V. V. Yanovsky, Nanoscale Research Letters, **12**, 337 (2017).
185. D. Walgraef, Physica E, **18**, 393 (2003).
186. D. Walgraef, Int. Journal of Quantum Chemistry, **98**, 248 (2004).
187. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, S. V. Kokhan, et.al., Physica Scripta, **86** 055401 (2012).

188. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, A. V. Dvornichenko, *Surf. Sci.*, **630**, 158 (2014).
189. D. Walgraef, *Physica E*, **15**, 33 (2002).
190. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, A. V. Dvornichenko, *Physica A*, **444**, 689 (2016).
191. В. О. Харченко, В. В. Яновський, А. В. Дворниченко, *Металлофізика и новейшие технологии*, **38**, 205 (2016).
192. D. O. Kharchenko, S. V. Kokhan, A. V. Dvornichenko, *Physica D*, **238**, 2251 (2009).
193. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, *Physica Scripta*, **83**, 045802 (2011).
194. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, T. I. Zhylenko et al., *Eur. Phys. J. B*, **86**, 175 (2013).
195. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, S. V. Kokhan, *Cond. Mat. Phys.*, **17**, 33004 (2014).
196. В. О. Харченко, Д. О. Харченко, І. О. Лисенко та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **13**, 577 (2015).
197. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, *Eur. Phys. J. B*, **85**, 383 (2012).
198. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, *Cond. Mat. Phys.*, **16**, 33001 (2013).
199. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, A. I. Bashtova, *Ukr. J. Phys.* **58**, 993 (2013).
200. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, A. I. Bashtova, *Radiat. Eff. Def. Sol.*, **169**, 418 (2014).
201. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, *Phys. Rev. E*, **89**, 042133 (2014).
202. J. Swift, P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. A*, **15**, 319 (1977).
203. D. D. Joseph, L. Preziosi, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 41 (1989).
204. W. Horsthemke, *Phys. Rev. E*, **60**, 2651 (1999).
205. N. Lecoq, H. Zapolsky, P. Galenko, *Eur. Phys. J ST*, **177**, 165 (2009).
206. P. K. Galenko, D. Kharchenko, I. Lysenko, *Physica A*, **389**, 3443 (2010).
207. D. Kharchenko, V. Kharchenko, I. Lysenko, *Cent. Eur. J. Phys.*, **9**, 698 (2011).

208. P. Ghosh, S. Sen, D. S. Ray, *Phys. Rev. E*, **81**, 026205 (2010).
209. N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1992).
210. A. I. Olemskoi, D. O. Kharchenko, I. A. Knyaz, *Phys. Rev. E.*, **71**, 041101 (2005).
211. V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, Yu. O. Kosminska, A. A. Mokrenko, *Phys. Lett. A*, **373**, 3386 (2009).
212. Y. A. Kosminska, A. A. Mokrenko, V. I. Perekrestov, *Tech. Phys. Lett.* **37**, 538 (2011).
213. A. G. Zhiglinskiy, V. V. Kuchinskiy, *Mass Transfer at an Interaction of Plasma with Surface* (Energoizdat, Moscow, 1991).
214. V. O. Kharchenko, A. V. Dvornichenko, V. N. Borysiuk, *Eur. Phys. J. B*, **91**, 93 (2018).
215. M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19089 (1996).
216. J. M. Sancho, M. San Miguel, S. L. Katz, J. D. Gunton, *Phys. Rev. A*, **26**, 1589 (1982).
217. G. E. P. Box M. E. Muller, *Ann. Math. Stat.*, **29**, 610 (1958).
218. S. Coles, *An Introduction to Statistical Modeling of Extreme Values* (Springer-Verlag, London, Berlin, Heidelberg, 2001).
219. Y. Lei, A. Uhl, C. Becker et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1264 (2010).
220. X. Lai, T. P. St. Clair, D. W. Goodman, *Faraday Discuss.*, **114**, 279, (1999).
221. M. G. Clerc, E. Tirapegui, M. Trejo, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 176102 (2006).
222. M. G. Clerc, E. Tirapegui, M. Trejo, *Eur. Phys. J. ST.*, **146**, 407 (2007).
223. W. Horsthemke, R. Lefever. *Noise-Induced Transitions* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
224. J. Garcia-Ojalvo, J. M. Sancho. *Noise in Spatially Extended System* (Springer-Verlag, New York, 1999).
225. V. O. Kharchenko, A. V. Dvornichenko, *Eur. Phys. J. B*, **92**, 57 (2019).
226. D. Leonhardt, S. M. Han, *Surface Science*, **603**, 2624 (2009).
227. K. I. Hunter, J. T. Held, K. A. Mkhoyan, U. R. Kortshagen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 8263 (2017).



228. S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, *Physics Uspekhi*, **41**, 983 (1998).
229. S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, *JETP*, **86**, 1201 (1998).
230. V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, A. S. Korniyushchenko, V. M. Latyshev, *Physica B*, **411**, 140 (2013).
231. A. S. Korniyushchenko, V. V. Natalich, V. I. Perekrestov, *Journal of Crystal Growth*, **442**, 68 (2016).
232. H. Emmerich, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **15**, 197 (2003).
233. G. Fix, *Free Boundary Problems* (London, Pittman, 1983).
234. J. B. Collins, H. Levine, *Pys. Rev. B*, **31**, 6119 (1985).
235. J. S. Langer, *Directions in Condensed Matter Physics* (Singapore, World Scientific, 1986).
236. B. B. Mandelbrodt, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, New York, 1982).
237. C. Teichert, *Physics Reports*, **365**, 335 (2002).
238. P. Meakin, *Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
239. F. Family, T. Vicsek, *J. Phys. A*, **18**, L75 (1985).
240. F. Family, *Physica A*, **168**, 561 (1990).
241. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Phys. Rev. B*, **38**, 2297 (1988).
242. L. Giada, A. Giacometti, M. Rossi, *Phys. Rev. E*, **65**, 036134 (2002).
243. A. L. Barabasi, H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge, New York, 1995).
244. J. Krug, *Adv. Phys.*, **46**, 139 (1997).
245. S. Das Sarma, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 2174 (1990); *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 1695 (1992); *Fractals*, **1**, 784 (1993); *Comput. Mater. Sci.* **6**, 149 (1996).
246. S. Das Sarma, C. J. Lanczycki, R. Kotlyar, S. V. Ghaisas, *Phys. Rev. E*, **53**, 359 (1996).
247. P. I. Tamborenea, S. Das Sarma, *Phys. Rev. E*, **48**, 2575 (1993).
248. J. Krim, G. Palasantzas, *Int. J. Mod. Phys. B*, **9**, 599 (1995).

249. M. Kardar, G. Parisi, Y. C. Zhang, Phys. Rev. Lett., **56**, 889 (1986).
250. S. Das Sarma, *Dynamic Scaling in Epitaxial Growth in Morphological Organization in Epitaxial Growth and Removal* (World Scientific, Singapore, 1999).
251. S. F. Edwards, D. R. Wilkinson, Proc. R. Soc. London Ser. A, **381**, 17 (1982).
252. D. E. Wolf, J. Villain, Europhys. Lett., **13**, 389 (1990).
253. S. Das Sarma, P. I. Tamborenea, Phys. Rev. Lett., **66**, 325 (1991).
254. Z. W. Lai, S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett., **66**, 2348 (1991).
255. D. Wilby, D. D. Vvedensky, A. Zangwill, Phys.Rev.B **46**, 12896 (1992).
256. G. Kaniadakis, Phys. Lett. A, **288**, 283 (2001).
257. C. Tsallis, *Nonextensive Statistical Mechanics and its Applications, Lecture Notes in Physics* (Springer, Berlin, 2000).
258. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, S. V. Kokhan, Cond. Mat. Phys., **17**, 33004 (2014).
259. L. Borland, Phys. Rev. E, **57**, 6634 (1998).
260. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, Physica A, **354**, 262 (2005).
261. J. W. Kantelhardt, S. A. Zschiegner, E. Koscielny-Bunde et al, Physica A, **316**, 87 (2002).
262. J. Feder, *Fractals*, (Plenum Press, New York, London, 1988).
263. H. E. Hurst, Trans. Am. Soc. Civ. Eng., **116**, 770 (1951).

Наукове видання

Дворниченко Аліна Василівна,  
Харченко Василь Олегович,  
Харченко Дмитро Олегович

# Моделювання самоорганізації адсорбату при конденсації та епітаксії

Монографія

*Видання здійснене за підтримки Міністерства освіти і науки України  
в рамках виконання проєкту за грантом № 0117U003927.*

Художнє оформлення обкладинки Є. В. Нікітюка  
Редактор Т. Г. Чернишова  
Комп'ютерне верстання В. О. Харченка

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 16,74. Обл.-вид. арк. 17,75. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.