

## CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACS numbers: 05.65.+b, 68.43.Fg, 68.43.Jk, 81.16.Rf, 82.40.Ck, 82.40.Np

### Вплив дифузії адатомів між шарами на структурування зростаючої тонкої плівки під час конденсації

А. В. Дворниченко, В. О. Харченко\*, Н. М. Манько

*Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2,  
40007 Суми, Україна*  
*\*Інститут прикладної фізики НАН України,  
вул. Петропавлівська, 58,  
40000 Суми, Україна*

Проведено теоретичні дослідження процесів формування та росту поверхневих структур адсорбату при конденсації з газової фази в рамках моделі реакційно-дифузійного типу. Враховуючи те, що концентрація адсорбату від шару до шару зменшується, проаналізовано вплив коефіцієнту дифузії адатомів між шарами на середнє значення концентрації адсорбату на першому шарі, просторове упорядкування адсорбату та морфологію поверхневого шару. Отримані теоретичні результати підтверджено незалежним числовим моделюванням.

**Ключові слова:** конденсація, тонкі плівки, адсорбат, структуроутворення, морфологія поверхні.

Theoretical studies of the formation and growth of adsorbate surface structures during condensation from the gas phase are carried out within the framework of the reaction-diffusion model. By taking into account that the adsorbate concentration decreases from layer to layer, the influence of the

---

Corresponding author: Vasyl Kharchenko  
E-mail: [vasiliy@ipfcentr.sumy.ua](mailto:vasiliy@ipfcentr.sumy.ua)

*Sumy State University,  
2 Rymsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*  
*\*Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,  
58 Petropavlivska Str., 40000 Sumy, Ukraine*

Citation: A. V. Dvornichenko, V. O. Kharchenko, and N. M. Manko, Influence of Adatoms Diffusion Between Layers on Structurization of Growing Thin Film during Condensation, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 3: 289–304 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.03.0289](https://doi.org/10.15407/mfint.43.03.0289).

diffusion coefficient of adatoms between layers on the average value of the adsorbate concentration on the first layer, the spatial ordering of the adsorbate, and the morphology of the surface layer is analysed. The obtained theoretical results are confirmed by independent numerical modelling.

**Key words:** condensation, thin films, adsorbate, structure formation, surface morphology.

*(Отримано 11 січня 2021 р.)*

## 1. ВСТУП

Наноструктуровані тонкі плівки широко використовуються для посилення фізико-хімічних властивостей матеріалів майже в усіх галузях матеріалознавства. Унікальні властивості та функціональні здібності тонкоплівкових систем, такі як гігантський магнітоопір [1], контрольована оптична емісія [2], висока ефективність фотоелектричних перетворень [3], наднизька теплопровідність [4] тощо, дають можливість використовувати такі матеріали в магніторезистивних датчиках, пристроях пам'яті, оптичних та комунікаційних пристроях, лазерах на квантових точках і детекторах та сприяють швидкому розвиненню мініатюризації електронних пристроїв [5, 6]. Для оптимізації специфічних властивостей наноструктурованих тонких плівок з метою їх застосування у сучасних наноелектронних приладах використовуються різні методи їх виробництва. Одним із найпоширеніших методів синтезу тонких плівок для отримання складних наноструктурованих тонких плівок із заданими хімічними та фізичними властивостями є конденсація з газової фази [7–9].

Результати теоретичних та експериментальних досліджень показують, що використання різних матеріалів (металів, напівпровідників) дозволяє вирощувати наноструктури різного типу та розміру, а саме рівноважні наноточки, рівноважні наноотвори та видовжені структури у процесах осадження [10–18]. У процесах адсорбції–десорбції, коли матеріал може бути осаджений з газової фази, експериментально досліджувалось формування кластерів або острівців адсорбованих молекул/атомів [19], що можуть мати лінійний розмір наномасштабу [20]. Такі структури на масштабах, менших за дифузійну довжину, виникають завдяки сумісному впливові квазіхімічних реакцій та процесів взаємодії між адсорбованими частинками [21–23].

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. Одним із найпоши-

реніших підходів для математичного моделювання цих процесів є використання моделей реакційно-дифузійного типу [24–37]. Такий підхід загалом дозволяє виробити певні рекомендації щодо корегування технологічних умов вирощування тонких плівок із заданими фізико-хімічними властивостями. При цьому, враховуючи те, що морфологія кожного наступного шару зростаючої наноструктурованої плівки успадковує морфологію попереднього шару, то при теоретичному моделюванні часто розглядаються процеси самоорганізації адсорбату на першому зростаючому шарі від підкладки. При таких дослідженнях за відсутності переходів адатомів між шарами з метою стабілізації просторових структур до реакційної складової рівняння еволюції концентрації адсорбату зазвичай вводять нерівноважні квазі-хімічні реакції, що описують асоціативну десорбцію, або форсування стійких комплексів [25, 28–35]. Розглядаючи більш загальну модель росту багат шарових наноструктурованих плівок при конденсації, слід враховувати наявність принаймні другого шару з ненульовою концентрацією адсорбату. При цьому, відповідно до принципу мінімізації поверхневої енергії, концентрація адсорбату на шарі буде зменшуватися з ростом номеру шару, забезпечуючи зростання багат шарових пірамідально-подібних структур з терасами [38, 39]; ширина тераси визначається властивостями осаджуваного матеріалу.

У цій роботі нами досліджено динаміку самоорганізації адсорбату на першому зростаючому шарі з урахуванням переходів адатомів між першими двома шарами у рамках моделі конденсації реакційно-дифузійного типу з метою встановлення умов реалізації стійких поверхневих структур, а також дослідження впливу коефіцієнту вертикальної дифузії адатомів між шарами на зміну концентрації адсорбату на шарі та морфологію поверхневого шару.

Роботу організовано наступним чином. У наступному розділі буде побудовано математичну модель реакційно-дифузійного типу для опису динаміки перерозподілу адсорбату на підкладці. Основні результати представлено у третьому розділі. Тут спочатку розглянуто однорідну систему з метою аналізу стійкості стаціонарних станів та дослідження переходів першого роду. Далі встановлено умови реалізації просторових структур у просторово-розподіленій системі. Наприкінці розділу представлено результати числового моделювання, де детально вивчено вплив коефіцієнту вертикальної дифузії адатомів на динаміку системи та морфологію поверхневого шару. Основні висновки наведено в останньому розділі.

## 2. РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНА МОДЕЛЬ КОНДЕНСАЦІЇ

Для опису еволюції концентрації адсорбату на першому зростаючому шарі багат шарової системи при конденсації з газової фази розгляне-

мо модель лише з одним типом частинок. При проведенні досліджень на мезоскопічному рівні зручно розбити всю поверхню шару на комірки з лінійним розміром  $l$  та ввести локальну концентрацію адсорбату в комірці  $x$  як відношення кількості адсорбованих частинок у комірці до загальної кількості вузлів у кожній комірці. У такому разі концентрація адсорбату у кожній комірці набуває значення  $x(\mathbf{r}, t) \in [0, 1]$ , де  $t$  — часова змінна;  $\mathbf{r} = \{x, y\}$  — просторова координата. При цьому будемо враховувати ненульову концентрацію адсорбату на наступному (другому) шарі  $y(\mathbf{r}, t) \neq 0$ . Інтуїтивно можна стверджувати, що для будь-якої точки простору справедливим є співвідношення  $y/x < 1$ . Більш того, концентрація адсорбату на другому шарі має залежати від концентрації на першому,  $y = y(x)$ . Задовольняючи ці дві умови, покладемо  $y = \gamma x$  з  $\gamma < 1$ . Просторово-часова еволюція поля концентрації адсорбату на першому зростаючому шарі задається рівнянням реакційно-дифузійного типу у такому вигляді:

$$\partial_t x = f(x, y) - \nabla \mathbf{J} + \xi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

де  $f(x, y)$  задає реакційну складову та описує хімічні реакції (процеси «народження–смерті»),  $\nabla \equiv \partial/\partial \mathbf{r}$ ,  $\mathbf{J}$  — поверхневий потік адсорбату по шару, пов'язаний з перенесенням маси. Для простоти тут прийнято, що немає перехресних ефектів у перенесенні маси, а також, що закони Фіка чи Фур'є адекватно описують масовий транспорт. Доданок  $\xi(\mathbf{r}, t)$  у рівнянні (1) представляє стохастичне джерело, яке у найпростішому випадку вибирається у вигляді білого гаусового шуму з властивостями:  $\langle \xi \rangle = 0$ ,  $\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = \sigma^2 \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ,  $\sigma^2$  — 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.

## 2.1. Реакційна складова

Відповідно до стандартного підходу опису процесів конденсації [24, 26–31] реакційна складова  $f(x, y)$  рівняння (1) включає адсорбцію (збільшення локальної концентрації адсорбату за рахунок того, що атом/йон досягає підкладки 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. У загальному випадку реакційну складову можна подати сумою:

$$f(x, y) = f_{\text{ads}} + f_{\text{des}} + f_{\text{trans}}. \quad (2)$$

Процеси адсорбції проходять із постійною швидкістю  $k_a = \omega \exp(-E_a/T)$ , визначеною через тиск всередині камери  $p$ , енергію активації адсорбції  $E_a$ , температуру  $T$ , виміряну в енергетичних одиницях, та частотний фактор  $\omega$ . Ці процеси потребують  $(1-x)$  вільних місць для адсорбції на першому шарі та  $(1-y)$  вільних місць на наступному шарі. Таким чином, процеси адсорбції описуються реакційною складовою:

$$f_{\text{ads}} = k_a(1-x)(1-y). \quad (3)$$

Адсорбовані частинки (адатоми) можуть десорбувати з шару зі швидкістю  $k_{d0} = \omega \exp(-E_d/T)$ , визначеною через енергію активації десорбції  $E_d$ . Швидкість десорбції  $k_{d0}$  визначає середній час життя  $\tau_d$  адатома на шарі стандартним чином:  $\tau_d = [k_{d0}]^{-1}$ . Розглядаючи адатоми, як взаємодіючі частинки, швидкість десорбції корегується шляхом урахування ефектів взаємодії адатомів між собою з потенціалом  $U(\mathbf{r})$ . У такому випадку, коефіцієнт десорбції взаємодіючих частинок набуває вигляду  $k_d = k_{d0} \exp(U/T)$ . Процеси десорбції потребують вільних місць на наступному шарі та описуються реакційною складовою:

$$f_{\text{des}} = -k_{d0}x(1-y)\exp(U/T). \quad (4)$$

Реакційна складова  $f_{\text{trans}}$ , що описує переходи адатомів між сусідніми шарами, визначається ймовірностями 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 зі швидкістю  $k_{\parallel}$  для реакційної складової отримуємо:

$$f_{\text{trans}} = k_{\parallel}(y-x). \quad (5)$$

У загальному випадку ймовірності переходів адатомів між шарами можуть різнитися. Так, за умови слабого вакууму в камері, перехід адатомів із верхніх шарів до нижніх стає більш імовірним, ніж зворотний перехід з  $k_{\uparrow}/k_{\downarrow} < 1$  [40]. 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  $k_{\uparrow}/k_{\downarrow} > 1$  призводить до формування компактних багатошарових структур адсорбату [41, 42].

## 2.2. Дифузійний потік

Розглядаючи адатоми як мобільні взаємодіючі частинки, потік адсорбату  $\mathbf{J}$  на першому шарі має включати як вільну поверхневу ди-

фузію, що задається відповідно до стандартного визначення  $-D_{\leftrightarrow}\nabla_x$  з коефіцієнтом поверхневої дифузії  $D_{\leftrightarrow}$ , так і дифузійну складову, що визначається потенціалом взаємодії адсорбату  $U(\mathbf{r})$  у такому вигляді:  $(D_{\leftrightarrow}/T)\mu(x)\nabla U$ , де кінетичний коефіцієнт  $\mu(x) = x(1-x)$  означає, що ця дифузія можлива лише на місця, вільні від адсорбату. Відповідно до робіт [24, 25, 30–35] потенціал взаємодії  $U(\mathbf{r})$  може бути визначений у рамках апроксимації самоузгодженого підходу через бінарний притягальний потенціал для двох адатомів  $u(\mathbf{r})$ , розділених відстанню  $|\mathbf{r}|$ , у вигляді  $U(\mathbf{r}) = \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')x(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$ . Вважаючи, що бінарний потенціал  $u(\mathbf{r})$  має симетричну форму, тобто  $\int \mathbf{r}^{2m+1}u(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$ ,  $m = 1, \dots, \infty$ , оберемо для нього гаусіан у стандартному вигляді:  $u(\mathbf{r}) = 2\varepsilon(4\pi r_0^2)^{-1/2} \exp(-r^2/4r_0^2)$ . Тут  $\varepsilon$  — енергія взаємодії адсорбату та  $r_0$  — радіус взаємодії адатомів. Припускаючи, що концентрація адсорбату  $x$  змінюється досить повільно в межах радіуса взаємодії  $r_0$ , можна використати розклад інтеграла:

$$\int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}')x(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \approx \int u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_m (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^m (m!)^{-1} \nabla x(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (6)$$

Підставляючи вираз для  $u(\mathbf{r})$  у рівняння (6), з використанням умови  $(r_0)^{2m} \rightarrow 0$  при  $m > 2$ , отримуємо потенціал взаємодії адсорбату  $U(\mathbf{r})$  у такому вигляді:  $U(\mathbf{r}) = -\varepsilon[x + (1 + r_0^2 \nabla^2)^2 x]$ . Отриманий вираз для потенціалу взаємодії адсорбату дозволяє записати складову, що відповідає за десорбцію (4), у вигляді:

$$f_{\text{des}} = -k_{\text{d0}}x(1-y)\exp(-2\varepsilon x), \quad (7)$$

де введено позначення для безрозмірної енергії взаємодії адсорбату  $\varepsilon = \varepsilon/T$ . Таким чином, поверхневий потік адсорбату на першому зростаючому шарі задається виразом:

$$\mathbf{J} = -D_{\leftrightarrow}\nabla x + D_{\leftrightarrow}\varepsilon\mu(x)\nabla[x + (1 + r_0^2 \nabla^2)^2 x]. \quad (8)$$

Такий самоузгоджений підхід для потенціалу взаємодії  $U(\mathbf{r})$  широко використовувався не тільки при дослідженні процесів формування нанорозмірних структур адсорбату при конденсації [24–37] та епітаксії [43–45], а й при дослідженні процесів формування нанорозмірних кластерів точкових дефектів у твердих тілах, підданих дії опромінюючих джерел [46–50].

### 2.3. Безрозмірна модель конденсації

При проведенні теоретичного дослідження та числового моделю-

вання зручно перейти до безрозмірних змінних. Для цього будемо вимірювати час та просторову координату у безрозмірних одиницях  $t' = tk_{d0}$ ,  $r' = r/L_D$ , де  $L_D = (D_{\leftrightarrow}/k_{d0})^{1/2}$  задає дифузійну величину. Уводячи позначення для перенормованого коефіцієнта адсорбції  $\alpha = k_a/k_{d0}$ , коефіцієнта вертикальної дифузії  $D_{\parallel} = k_{\parallel}/k_{d0}$  та просторовий масштаб  $\rho = r_0/L_D$ , реакційно-дифузійне рівняння еволюції концентрації адсорбату на першому зростаючому шарі у границі  $\rho^4 \rightarrow 0$  набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \partial_t x = & \alpha(1-x)(1-y) - x(1-y)e^{-2\epsilon x} + D_{\parallel}(y-x) + \\ & + \nabla^2 x - 2\epsilon \nabla \mu(x) \nabla [x + \rho^2 \nabla^2 x] + \xi(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (9)$$

У подальшому при проведенні досліджень самоорганізації адсорбату на підкладці при конденсації зафіксуємо  $\alpha = 0,06$ ,  $\epsilon = 4,0$ ,  $\rho = 0,5$ ,  $\sigma^2 = 0,01$  та сконцентруємо нашу увагу на впливові коефіцієнту вертикальної дифузії  $D_{\parallel}$  та коефіцієнту  $\gamma$ , який визначає концентрацію адсорбату на наступному шарі, на зміну концентрації адсорбату та морфологію поверхневого шару.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У даному розділі нами буде проаналізовано однорідну систему з метою дослідження залежностей стаціонарних станів від керуючих параметрів системи та визначення їх стійкості, досліджено стійкість однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень, для встановлення області значень керуючих параметрів системи, коли при просторово-часовій еволюції можливим є реалізація стаціонарних просторових структур, та вивчено вплив коефіцієнту вертикальної дифузії адсорбату на перетворення морфології поверхні шляхом проведення числового моделювання.

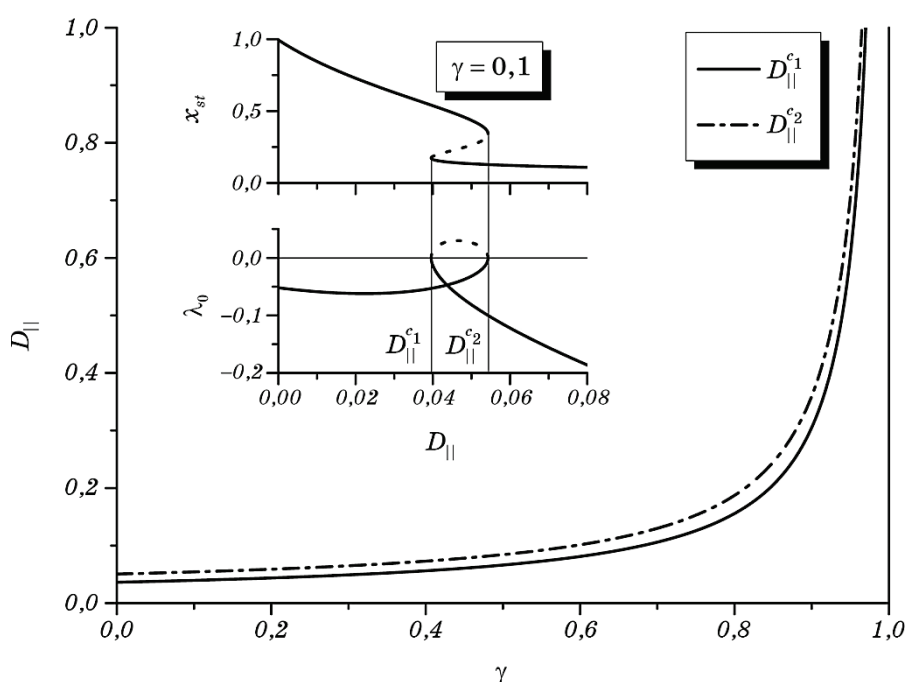
#### 3.1. Однорідні стаціонарні стани та переходи першого роду

З метою дослідження однорідної системи (9) покладемо  $\partial_t x = \nabla x = 0$  та встановимо залежність однорідного стаціонарного значення концентрації адсорбату  $x_{st}$  від коефіцієнта вертикальної дифузії  $D_{\parallel}$  при фіксованому значенні коефіцієнту  $\gamma$ . При цьому важливим є питання щодо стійкості стаціонарного стану  $x_{st}$ .

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 (1) для відхилення  $\delta x < 1$ , розкладаючи функцію  $f(x)$  в точці  $x_{st}$  у ряд Тейлора за  $\delta x$ , та враховуючи  $f(x_{st}) = 0$  з  $(\delta x)^n = 0$  при  $n > 1$ , отримуємо рівняння еволюції відхилення  $\delta x$  у вигляді  $d_t \delta x = \lambda_0 \delta x$ , де  $\lambda_0 = d_x f(x)$  при

$x = x_{st}$ , яке допускає розв'язок у вигляді  $\delta x(t) \propto \exp(\lambda_0 t)$ ;  $\lambda_0$  — показник стійкості. Таким чином, у випадку, коли  $\lambda_0 < 0$ , 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  $\lambda_0 > 0$ , то у границі  $t \rightarrow \infty$  маємо  $\delta x \rightarrow \infty$  і відповідний стаціонарний стан є нестійким.

Отримані залежності  $x_{st}(D_{||})$  та  $\lambda_0(D_{||})$  при  $\gamma = 0,1$  представлено на вставці на рис. 1. Видно, що за умови  $D_{||} < D_{||}^{c1}$  в системі реалізується єдиний стійкий стаціонарний стан з підвищеним значенням концентрації  $x_{st}$ . При  $D_{||} > D_{||}^{c2}$  один стійкий стаціонарний стан характеризується малим значенням концентрації. При виконанні умови  $D_{||}^{c1} < D_{||} < D_{||}^{c2}$  система характеризується наявністю трьох стаціонарних станів. При цьому проміжний стан, позначений штрихом, є нестійким. Значення  $D_{||} = D_{||}^{c1}$  та  $D_{||} = D_{||}^{c2}$  є точками пе-



**Рис. 1.** Залежності точок фазового переходу  $D_{||}^{c1}(\gamma)$  та  $D_{||}^{c2}(\gamma)$  від коефіцієнта  $\gamma$ , який визначає концентрацію адсорбату на наступному шарі. На вставках представлено залежність стаціонарних однорідних станів  $x_{st}(D_{||})$  та показник їх стійкості до однорідних збурень  $\lambda_0(D_{||})$  при  $\gamma = 0,1$ .

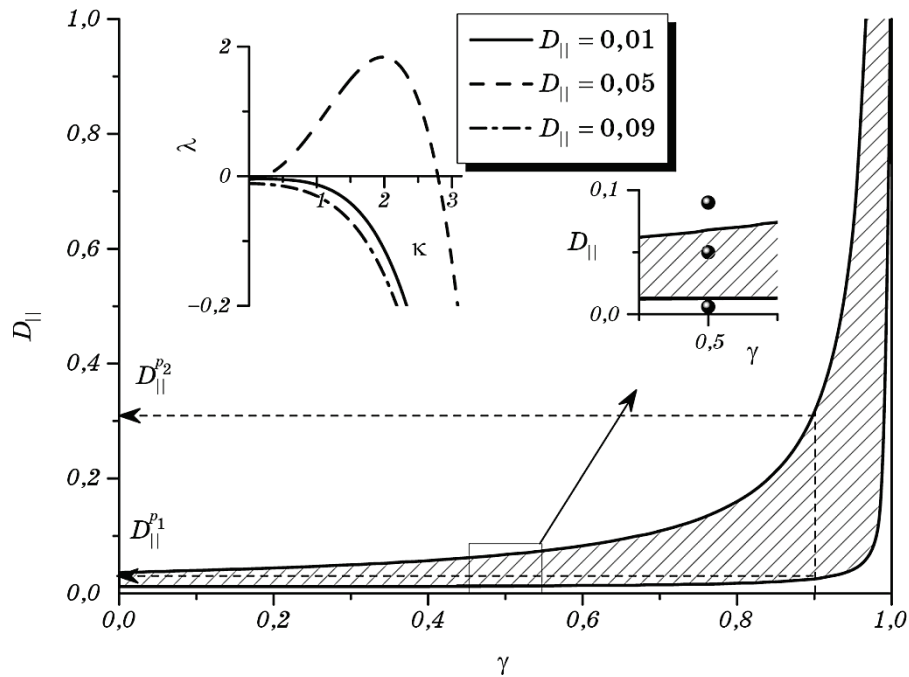
**Fig. 1.** Dependencies of the phase transition points  $D_{||}^{c1}(\gamma)$  and  $D_{||}^{c2}(\gamma)$  on the coefficient  $\gamma$  determined a concentration of adsorbate on the next layer. Insets illustrate dependence of the stationary homogeneous states  $x_{st}(D_{||})$  and their stability exponent to the homogeneous perturbations  $\lambda_0(D_{||})$  at  $\gamma = 0.1$ .



реходу першого роду газ-конденсат. На основній панелі на рис. 1 наведено залежності  $D_{||}^{c1}(\gamma)$  та  $D_{||}^{c2}(\gamma)$ . Бачимо, що збільшення коефіцієнту  $\gamma$  потребує більших значень коефіцієнту вертикальної дифузії для реалізації переходів першого роду.

### 3.2. Умови формування стійких просторових структур

Відомо, що просторово-розподілені складні реакційно-дифузійні системи за певних умов, що визначаються значеннями керуючих параметрів, як розв'язки допускають реалізацію просторових структур. Для встановлення умов, коли такі розв'язки будуть стійкими упродовж еволюції системи, проведемо лінійний аналіз стаціонар-



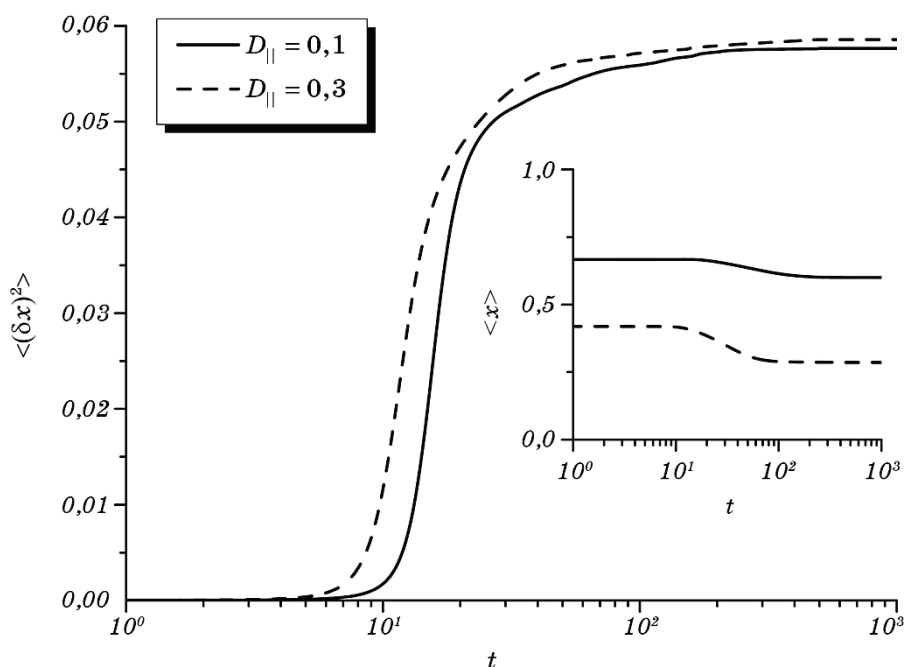
**Рис. 2.** Діаграма стійкості однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень  $D_{||}(\gamma)$ . Заштрихована область визначає значення параметрів системи коли можливим є формування стійких просторових структур. На вставці наведено залежності показника стійкості  $\lambda(\kappa)$  для трьох різних значень коефіцієнта  $D_{||}$  при фіксованому  $\gamma = 0,5$ .

**Fig. 2.** Stability diagram of the homogeneous stationary states to the inhomogeneous perturbations  $D_{||}(\gamma)$ . Dashed domain determines values of the system parameters, when stable spatial structures can be formed. Inset illustrates dependencies of the stability exponent  $\lambda(\kappa)$  for three different values of the coefficient  $D_{||}$  at fixed  $\gamma = 0.5$ .

них однорідних станів  $x_{st}$  на стійкість до неоднорідних збурень. Для цього відхилення  $\delta x$  подається у вигляді  $\delta x \propto \exp(ikr + \lambda(\kappa)t)$ , де  $\kappa \in [0, 2\pi]$  — хвильове число, а  $\lambda(\kappa)$  — показник стійкості. Тоді для похідних за часом та простором маємо  $\partial_t \delta x(\mathbf{r}, t) = \lambda(\kappa)\delta x$  та  $\nabla \delta x(\mathbf{r}, t) = ik\delta x$  відповідно. Підставляючи отримані похідні у рівняння (9) та, за умови  $\delta x \neq 0$ , скорочуючи на  $\delta x$ , отримуємо рівняння на показник стійкості  $\lambda(\kappa)$  у вигляді:

$$\lambda(\kappa) = \lambda_0 - (1 - 2\varepsilon\mu(x_{st}))\kappa^2 - 2\varepsilon\mu(x_{st})\rho^2\kappa^4. \quad (10)$$

З аналізу рівняння (10) випливає, що складова з  $\kappa^4$  стабілізує систему, оскільки  $\mu(x_{st}) > 0$ , тоді як коефіцієнт при  $\kappa^2$  може змінювати знак залежно від керуючих параметрів системи. Таким чином, необхідними та достатніми умовами для формування відокремлених просторових структур (відокремлених островів адсорбату на підкладці, або відокремлених отворів в матриці адсорбату) у моделі



**Рис. 3.** Еволюція середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  при  $\gamma = 0.9$  та різних значеннях коефіцієнту вертикальної дифузії  $D_{||}$  за умови  $D_{||}^{p1} < D_{||} < D_{||}^{p2}$  (заштрихована область на рис. 2).

**Fig. 3.** Evolution of the mean adsorbate concentration  $\langle x \rangle$  and the order parameter  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  at  $\gamma = 0.9$  and different values of the vertical diffusion coefficient  $D_{||}$  with  $D_{||}^{p1} < D_{||} < D_{||}^{p2}$  (dashed domain in Fig. 2).

конденсації (9) 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 з  $\lambda(k) > 0$ , коли упродовж еволюції системи будуть формуватися стійкі просторові структури.

Розраховану діаграму стійкості  $D_{||}(\gamma)$  представлено на рис. 2. Тут всередині заштрихованої області виконується умова  $\lambda(k) > 0$ . При цьому, збільшення коефіцієнту  $\gamma$  приводить до розширення інтервалу значень коефіцієнту вертикальної дифузії, коли можливим є формування стійких поверхневих структур. Так, при фіксованому значенні  $\gamma = \gamma_0$  збільшення коефіцієнту  $D_{||}$  призводить до реверсивної картини упорядкування: при  $D_{||} < D_{||}^{p1}$  та  $D_{||} > D_{||}^{p2}$  однорідний стаціонарний стан є стійким до просторових збурень і адсорбат буде однорідним чином розподілятися на підкладці. Типові залежності показника стійкості  $\lambda(k)$  при  $\gamma = 0,5$  та  $D_{||} = 0,01$  й  $D_{||} = 0,09$  (ззовні заштрихованої області) показано суцільною та штрих-пунктирною кривими на вставці на рис. 2. При  $D_{||}^{p1} < D_{||} < D_{||}^{p2}$  у результаті процесів самоорганізації адатоми будуть збиратися у кластери, формуючи стійкі поверхневі структури адсорбату, або стійкі отвори в матриці адсорбату. Відповідну залежність показника стійкості  $\lambda(k)$  всередині заштрихованої області показано штриховою кривою на вставці на рис. 2.

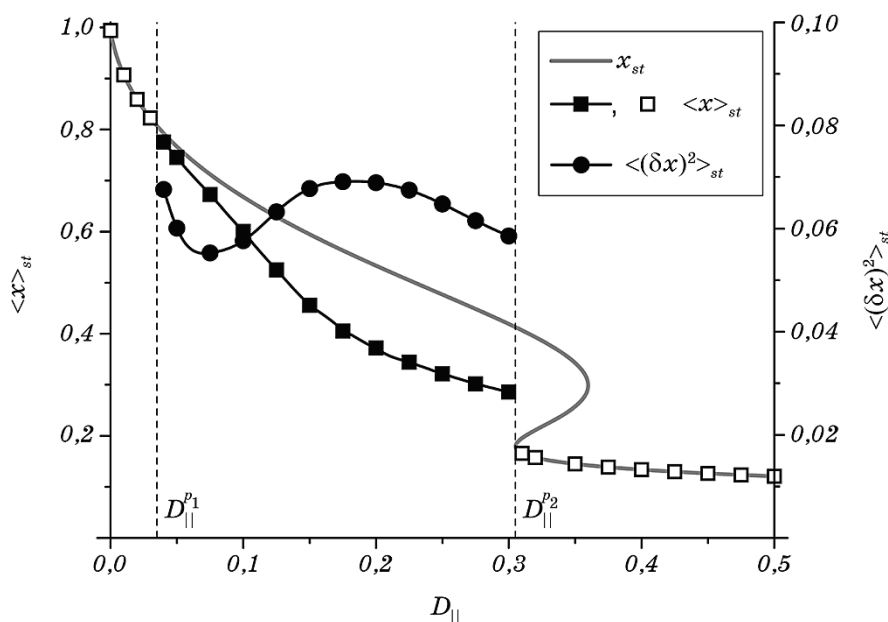
Слід зазначити, що аналіз стійкості однорідного стаціонарного стану до неоднорідних збурень дозволяє визначити умови (значення керуючих параметрів), коли просторова нестійкість приведе до утворення стаціонарних просторових структур у досліджуваній системі. Водночас, цей аналіз не дає жодної інформації 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. Керування морфологією зростаючої поверхні

З метою встановлення впливу коефіцієнта вертикальної дифузії  $D_{||}$  на морфологію поверхні та упорядкованість просторового розподілу адсорбату у цьому розділі проведемо комп'ютерне моделювання, шляхом числового розв'язування рівняння (9) на двовимірній квадратній ґратниці розміром  $L \times L$  з  $L = 256$  вузлами та періодичними граничними умовами за допомогою методу Верле з подвійною точністю з кроком інтегрування за часом  $\Delta t = 0,001$ . Розрахунок прос-

торових операторів будемо проводити в оберненому просторі. У якості початкових умов для поля концентрації адсорбату  $x(\mathbf{r}, 0)$  обирався гаусів розподіл відносно однорідного стаціонарного значення:  $\langle x(\mathbf{r}, 0) \rangle = x_{st}$ , з малою дисперсією  $\langle (\delta x(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0,01$ . При цьому будемо відслідковувати динаміку основних статистичних моментів, а саме, середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle$  та дисперсії  $\langle (\delta x)^2 \rangle \equiv \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ .

Відомо, що при дослідженні процесів структуроутворення величина  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  відіграє роль параметра порядку: коли  $\langle (\delta x)^2 \rangle = 0$ , то поле  $x$  однорідно розподілене по системі, а отже, структуроутворення є неможливим; зростання величини  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  з часом (зростання флуктуацій поля  $x$ ) є індикатором проходження процесів упорядкування (формування відокремлених структур); коли  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  набуває стаціонарного ненульового значення, то процеси упорядкування є завершеними і у системі реалізуються стійкі просторові структури. У подальших дослідженнях зафіксуємо  $\gamma = 0,9$ . Еволюцію  $\langle x \rangle$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle$  при різних значеннях коефіцієнту вертикальної дифузії  $D_{\parallel}$  за умови



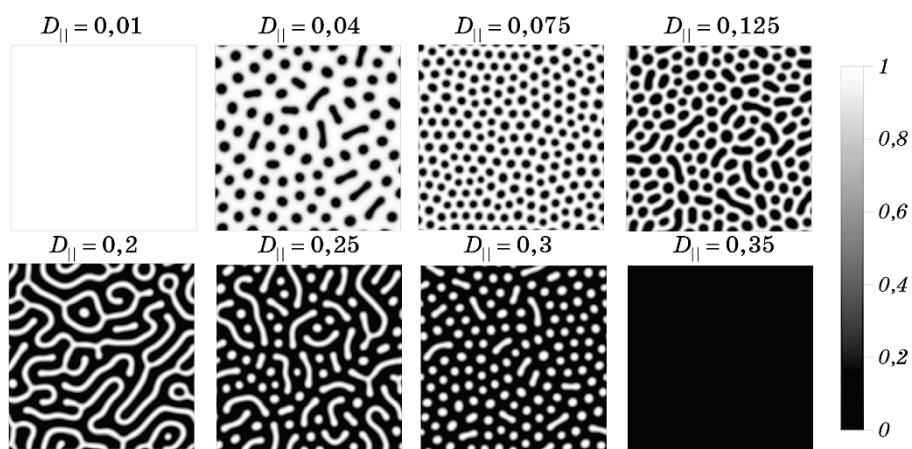
**Рис. 4.** Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}(D_{\parallel})$  (пусті та заповнені квадрати), параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}(D_{\parallel})$  (кружки) та стаціонарних однорідних станів  $x_{st}(D_{\parallel})$  (суцільна крива) при  $\gamma = 0,9$ .

**Fig. 4.** Dependencies of the stationary values of the mean adsorbate concentration  $\langle x \rangle_{st}(D_{\parallel})$  (empty and filled squares), order parameter  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}(D_{\parallel})$  (circles) and stationary homogeneous states  $x_{st}(D_{\parallel})$  (solid curve) at  $\gamma = 0,9$ .

$D_{\parallel}^{p1} < D_{\parallel} < D_{\parallel}^{p2}$  (заштрихована область на рис. 2) подано на рис. 3. Спершу розглянемо еволюцію середньої концентрації адсорбату, представлену на вставці до рис. 3. Видно, що з плином часу моделювання  $\langle x \rangle(t)$  дещо зменшується та набуває стаціонарного значення  $\langle x \rangle_{st} < x_{st}$ . При цьому, збільшення  $D_{\parallel}$  приводить до більшої різниці  $x_{st} - \langle x \rangle_{st}$ . З аналізу залежностей  $\langle (\delta x)^2 \rangle(t)$  випливає, що після деякого інкубаційного періоду, коли  $\langle (\delta x)^2 \rangle \approx 0$  параметр порядку починає швидко зростати і при довгостроковому осадженні набуває ненульового стаціонарного значення  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ . Варто відзначити, що збільшення коефіцієнту вертикальної дифузії приводить до прискорення процесів структурування поверхні (параметр порядку починає зростати раніше) та збільшення упорядкованості у просторовому розподілі адсорбату (збільшення  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ ).

Далі детально проаналізуємо вплив коефіцієнта  $D_{\parallel}$  на стаціонарні значення середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  та параметра порядку  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ , а також морфологію зростаючого шару. Залежності  $\langle x \rangle_{st}(D_{\parallel})$  та  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}(D_{\parallel})$  подано на рис. 4; знімки стаціонарного розподілу адсорбату на підкладці показано на рис. 5 у відтінках сірого кольору: від чорного для  $x(\mathbf{r}) = 0$  до білого для  $x(\mathbf{r}) = 1$ . Суцільною сірою кривою на рис. 4 наведено залежність однорідного стаціонарного значення концентрації адсорбату  $x_{st}$  від коефіцієнту вертикальної дифузії  $D_{\parallel}$ ; квадратами (пустими та заповненими) представлено залежність  $\langle x \rangle_{st}(D_{\parallel})$ , кружками — залежність  $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}(D_{\parallel})$ .

З рисунка видно, що при  $D_{\parallel} < D_{\parallel}^{p1}$  значення середньої концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$ , отримане в результаті числових симуляцій,



**Рис. 5.** Знімки стаціонарного розподілу адсорбату на підкладці  $x_{st}(\mathbf{r})$  при  $\gamma = 0,9$  та різних значеннях коефіцієнту вертикальної дифузії  $D_{\parallel}$ .

**Fig. 5.** Stationary snapshots of the adsorbate distribution on the substrate  $x_{st}(\mathbf{r})$  at  $\gamma = 0.9$  and different values of the vertical diffusion coefficient  $D_{\parallel}$ .

співпадає з однорідним стаціонарним значенням  $x_{st}$ . При цьому для стаціонарного значення параметра порядку маємо  $\langle(\delta x)^2\rangle_{st} \approx 0$ . Типову картину розподілу адсорбату показано на рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,01$ . Тут адсорбат з високою концентрацією однорідно покриває підкладку. При  $D_{\parallel} > D_{\parallel}^{p1}$  стаціонарне значення концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  стає меншим за відповідне однорідне значення  $x_{st}$ , а параметр порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$  набуває ненульових значень. Останнє свідчить про самоорганізацію адсорбату у стійкі поверхневі структури (див. рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,04$ ), що представляються відокремленими отворами в матриці адсорбату.

При збільшенні коефіцієнту вертикальної дифузії від  $D_{\parallel}^{p1}$  до  $D_{\parallel}^{p2}$  стаціонарне значення концентрації адсорбату монотонно зменшується (див. заповнені квадрати на рис. 4), тоді як параметр порядку веде себе немонотонним чином (див. кружки на рис. 4). Останнє свідчить про зміну морфології поверхні при зміні  $D_{\parallel}$ . Зменшення значення параметра порядку супроводжується формуванням великої кількості наноотворів малого розміру (див. рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,075$ ). Зростання коефіцієнту  $D_{\parallel}$  приводить до збільшення розміру наноотворів (див. рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,125$ ), що врешті приводить до реалізації видовжених перколюючих структур адсорбату (див. рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,2$ ), які характеризуються найбільшою впорядкованістю (максимальне значення параметра порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$ ). При підвищених значеннях  $D_{\parallel}$  поверхня підкладки характеризується наявністю відокремлених структур адсорбату різної форми (див. рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,25$ ). Тут збільшення  $D_{\parallel}$  приводить до зменшення лінійного розміру структур адсорбату, які стають сферичними (див. рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,3$ ), та до зменшення параметра порядку  $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$ . За умови  $D_{\parallel} > D_{\parallel}^{p2}$  параметр порядку приймає нульове значення, стаціонарне значення концентрації адсорбату  $\langle x \rangle_{st}$  співпадає з відповідним однорідним значенням  $x_{st}$  і, як результат, маємо однорідний розподіл адсорбату на поверхні підкладки з малою концентрацією (див. рис. 5 при  $D_{\parallel} = 0,35$ ). Слід зазначити, що критичні значення коефіцієнту вертикальної дифузії  $D_{\parallel}^{p1}$  та  $D_{\parallel}^{p2}$ , отримані в рамках процедури числового моделювання, добре узгоджуються з відповідними значеннями, отриманими в рамках аналізу стійкості однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень.

#### 4. ВИСНОВКИ

У роботі проведено теоретичне дослідження впливу коефіцієнту дифузії адатомів між шарами на процеси перерозподілу адсорбату на підкладці при конденсації з газової фази. Запропоновано одношарову модель конденсації на першому зростаючому шарі за умови урахування ненульової концентрації адсорбату на другому шарі. Показано, що збільшення коефіцієнту вертикальної дифузії приво-

дить до зменшення концентрації адсорбату на першому шарі, реалізації переходів першого роду та реверсивних процесів упорядкування адсорбату на підкладці. Шляхом числового моделювання показано, що в обмеженому інтервалі значень коефіцієнту вертикальної дифузії адатомів між шарами його збільшення приводить до морфологічного перетворення в структурі поверхневого шару від відокремлених отворів в матриці адсорбату до відокремлених структур адсорбату на підкладці. Отримані в роботі результати можуть бути корисними для пояснення експериментальних даних щодо зміни морфології зростаючої тонкої плівки при конденсації.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Hirota, H. Sakakima, and K. Inomata, *Giant Magneto-Resistance Devices* (Springer: Berlin: 2002).
2. R. J. Warburton, C. Schaflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, and P. M. Petroff, *Nature*, **405**: 926 (2000).
3. A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, and H. Keppner, *Science*, **285**, Iss. 5428: 692 (1999).
4. L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, *Nature*, **508**: 373 (2014).
5. J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **35**: 05C204 (2017).
6. K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques* (Norwich: William Andrew Publishing: 2002).
7. L. Netzer, R. Iscovici, and J. Sagiv, *Thin Solid Films*, **99**: 235 (1983).
8. J. Gun, R. Iscovici, and J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.*, **101**: 201 (1984).
9. A. Binns, *Handbook of Metal Physics: Metallic Nanoparticles* (Ed. J. Blackman) (Amsterdam: Elsevier: 2009).
10. K. Pohl, M. C. Bartelt, J. de la Figuera, N. C. Bartelt, J. Hrbek, and R. Q. Hwang, *Nature*, **397**: 238 (1999).
11. Y. W. Mo, B. S. Swartzentruber, R. Kariotis, M. B. Webb, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **63**: 2393 (1989).
12. G. E. Cirlin, V. A. Egorov, L. V. Sokolov, and P. Werner, *Semiconductors*, **36**: 1294 (2002).
13. J. P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez, C. Massobrio, and K. Kern, *Europhys. Lett.*, **27**: 473 (1994).
14. F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, and P. T. Sprunger, *The Chemical Physics of Solid Surfaces* (Eds. D. A. King and D. P. Woodruff) (Elsevier: 1997), Ch. 6.
15. H. Brune, *Surf. Sci. Reports*, **31**: 121 (1998).
16. P. Pandey, S. Kunwar, M. Sui, S. Bastola, and J. Lee, *RSC Advances*, **7**: 55471 (2017).
17. T. Braniste, E. Monaico, D. Martin, J.-F. Carlin, V. Popa, V. V. Ursaki, N. Grandjean, and I. M. Tiginyanu, *Proc. SPIE*, **10248**: 102480R (2017).
18. B. Voigtlander, *Surf. Sci. Reports*, **43**: 127 (2001).
19. T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 795 (1996).
20. V. Gorodetskii, J. Lauterbach, H. A. Rotermund, J. H. Block, and G. Ertl, *Nature*, **370**: 276 (1994).

21. P. Zepenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Comsa, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 2737 (1994).
22. V. I. Marchenko, *JETP Lett.*, **67**: 855 (1991).
23. D. Vanderbilt, *Surf. Sci.*, **268**: L300 (1992).
24. S. B. Casal, H. S. Wio, and S. Mangioni, *Physica A*, **311**: 443 (2002).
25. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Phys. Rev. E*, **86**: 041143 (2012).
26. S. E. Mangioni and H. S. Wio, *Phys. Rev. E*, **71**: 056203 (2005).
27. S. E. Mangioni, *Physica A*, **389**: 1799 (2010).
28. A. Mikhailov and G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.*, **238**: 104 (1995).
29. D. Batogkh, M. Hildebrand, F. Krischer, and A. Mikhailov, *Phys. Rep.*, **288**: 435 (1997).
30. M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 2602 (1998).
31. M. Hildebrand, A. S. Mikhailov, and G. Ertl, *Phys. Rev. E*, **58**: 5483 (1998).
32. D. Walgraef, *Physica E*, **18**: 393 (2003).
33. D. Walgraef, *Int. J. Quantum Chemistry*, **98**: 248 (2004).
34. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, S. V. Kokhan, I. V. Vernyhora, and V. V. Yanovsky, *Physica Scripta*, **86**: 055401 (2012).
35. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and A. V. Dvornichenko, *Surf. Sci.*, **630**: 158 (2014).
36. D. Walgraef, *Physica E*, **15**: 33 (2002).
37. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and A. V. Dvornichenko, *Physica A*, **444**: 689 (2016).
38. V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, A. S. Korniyushchenko, and V. M. Latyshev, *Physica B*, **411**: 140 (2013).
39. A. S. Korniyushchenko, V. V. Natalich, and V. I. Perekrestov, *J. Crystal Growth*, **442**: 68 (2016).
40. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Surf. Sci.*, **637–638**: 90 (2015).
41. A. V. Dvornichenko, D. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, and V. O. Kharchenko, *J. Crystal Growth*, **514**: 1 (2019).
42. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and V. V. Yanovsky, *Nanoscale Research Letters*, **12**: 337 (2017).
43. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and I. O. Lysenko, *Physica Scripta*, **83**: 045802 (2011).
44. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, T. I. Zhylenko, and A. V. Dvornichenko, *Eur. Phys. J. B*, **86**: 175 (2013).
45. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and A. V. Dvornichenko, *Eur. Phys. J. B*, **88**: 3 (2015).
46. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Eur. Phys. J. B*, **85**: 383 (2012).
47. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Cond. Mat. Phys.*, **16**: 33001 (2013).
48. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, *Ukrainian Journal of Physics*, **58**: 993 (2013).
49. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, *Radiat. Eff. Def. Sol.*, **169**: 418 (2014).
50. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Phys. Rev. E*, **89**: 042133 (2014).