

PACS numbers: 05.40.-a, 05.65.+b, 45.70.Qj, 65.80.-g, 81.16.Rf, 82.40.Ck, 82.40.Np

Формування нанорозмірних структур адсорбату у процесах конденсації з газової фази

В. О. Харченко, Д. О. Харченко, С. В. Кохан, В. В. Яновський*,
А. В. Дворниченко**

Інститут прикладної фізики НАН України
вул. Петропавлівська, 58,
40000 Суми, Україна

**Інститут монокристалів НАН України*
просп. Науки, 60,
61001 Харків, Україна

***Сумський державний університет*
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна

Проведено дослідження динаміки формування островів адсорбату у процесах осадження–конденсації з газової фази. В рамках використання узагальненого підходу, що ґрунтується на використанні реакційно-дифузійних моделей, встановлено, що стабілізація наноструктур у даному класі систем досягається за рахунок нерівноважних хемічних реакцій, що відповідають за формування комплексів. Показано, що під час еволюції системи, реалізуються процеси вибору структур. Встановлено, що осциляційний режим формування островів адсорбату нанорозмірного масштабу реалізується за умови кінцевої швидкості передачі атомових збурень, що пов'язано з ненульовим часом релаксації дифузійного потоку. Досліджено вплив внутрішнього шуму на процеси формування структур. Показано, що такий шум при малих інтенсивностях регулює переходи між впорядкованими термодинамічними щільною та розрідженою фазами. Показано, що такі фазові переходи характеризуються збільшенням флюктуацій поля концентрації адсорбату та кореляційного радіуса просторових модуляцій. Досліджено вплив локальної зміни температури поверхні при проходженні процесів адсорбції–десорбції на процес формування островів адсорбату при конденсації з газової фази. Показано, що врахування процесів релаксації та локальної зміни температури поверхні приводить до звуження інтервалів температури та тиску, коли формуються стійкі структури адсорбату. При дослідженні статистичних властивостей поверхневих структур показано, що переходи між впорядкованими термодинамічними щільною та розрідженою фазами супроводжуються утворенням відокремлених кластерів адсорбата або вакансій. Виявлено,

що сферичні острови адсорбата та вакансій характеризуються різними функціями розподілу за своїми розмірами для різної симетрії ґратниць. Показано, що залежно від контролювальних параметрів системи розподіл за розмірами острів може змінити модальність. Встановлено, що організовані стаціонарні структури адсорбату/вакансій мають нанометровий діяпазон, а їх розміром можна керувати за допомогою як первинних, так і вторинних механізмів. Запропоновано узагальнений модель для дослідження процесів формування структур адсорбату у багат шарових системах з урахуванням процесів переходу адатомів між шарами. Показано, що у такій системі реалізується каскад фазових переходів першого роду, кількість яких визначається кількістю шарів багат шарового моделю.

Dynamics of adsorbate-islands' formation at condensation from gaseous phase is studied in the framework of the generalized approach based on reaction-diffusion models. As found, the stabilization of nanopatterns in such-class models is achieved by nonequilibrium chemical reactions responsible for formation of complexes. It is found that, during the system evolution, pattern-selection processes are realized. As shown, the possible oscillatory regimes for islands' formation are realized at finite propagation speed related to nonzero relaxation time for the diffusion flux. An influence of internal multiplicative noise on the pattern-formation processes is studied. As shown, such noise at small intensities governs transitions between ordered thermodynamical dense and diluted phases. These phase transitions are characterized by an increase of fluctuations of the coverage field and correlation radius of spatial modulations. An influence of local change in surface temperature due to adsorption-desorption processes on the adsorbate-islands' formation processes at condensation from gaseous phase is studied. As found, the thermal effects shrink the range of temperature and pressure, when pattern formation is possible. As shown considering statistical properties of surface structures, the transitions between ordered phases related to low- and high-density states are accompanied by a formation of adsorbate or vacancy islands. It is found that spherical adsorbate and vacancy islands are characterized by different distribution functions over their sizes for different symmetries of substrate lattices. As shown, depending on system control parameters, island size distributions can change their modality. The size of localized adsorbate/vacancy clusters can be characterized by nanometre scale, and the size of these islands can be controlled by both primary and secondary mechanisms of pattern formation. A generalized model for adsorbate-islands' formation in multilayer systems is proposed by taking into account transference reactions between layers. As shown, in such a system, a cascade of first-order phase transitions is realized. The number of such phase transitions is defined through the number of layers.

Проведено исследование динамики формирования островов адсорбата в процессах осаждения-конденсации из газовой фазы. В рамках использования обобщённого подхода, основанного на использовании реакционно-диффузионных моделей, установлено, что стабилизация наноструктур в данном классе моделей достигается за счёт неравновесных химических реакций, отвечающих за формирование комплексов. Показано, что во время эволюции системы реализуются процессы отбора структур. Уста-

новлено, що осциляційний режим формування островів адсорбата нанорозмерного масштаба реалізується при умови кінцевої швидкості передачі атомних возмущень, що пов'язано з ненульовим значенням часу релаксації дифузійного потоку. Досліджено вплив внутрішнього шуму на процеси формування структур. Показано, що такий шум при малих інтенсивностях регулює переходи між упорядкованими термодинамічними щільною і розбавленою фазами. Показано, що такі фазові переходи характеризуються збільшенням флуктуацій поля концентрації адсорбата і кореляційного радіуса просторових модуляцій. Досліджено вплив локальних змін температури поверхні при проходженні процесів адсорбції–десорбції на формування островів адсорбата при конденсації з газової фази. Показано, що урахування процесів релаксації і локального змін поля температури поверхні призводить до звуження інтервалів значень температури і тиску, коли формуються стійкі структури адсорбата. Досліджено статистичні властивості поверхневих структур. Показано, що переходи між упорядкованими термодинамічними щільною і розбавленою фазами супроводжуються утворенням кластерів адсорбата або вакансій. Встановлено, що сферическі острови адсорбата і вакансій характеризуються різними функціями розподілу по своїм розмірам для різної симетрії решіток. Показано, що в залежності від керуючих параметрів системи розподіл островів по розмірам може змінювати модальність. Встановлено, що стаціонарні структури адсорбата/вакансій мають нанометровий діапазон, а їх розміром можна керувати за допомогою як первинних, так і вторинних механізмів. Представлено узагальнена модель для дослідження процесів формування структур адсорбата в багаторівневих системах з урахуванням процесів переходу адатомів між рівнями. Показано, що в такій системі реалізується каскад фазових переходів першого роду, кількість яких визначається кількістю рівнів багаторівневої моделі.

Ключові слова: формування нанорозмірних структур, процеси адсорбції–десорбції, адсорбат, реакційно-дифузійні моделі, стохастичні системи.

Key words: nanoscale pattern formation, adsorption–desorption processes, adsorbate, reaction-diffusion models, stochastic systems.

Ключевые слова: формирование наноразмерных структур, процессы адсорбции–десорбции, адсорбат, реакционно-диффузионные модели, стохастические системы.

(Отримано 3 лютого 2016 р.)

1. ВСТУП

Нанофізика набуває все більшого інтересу у сучасній науці упродовж останніх декількох десятиліть. У першу чергу це пов'язано із стрімким розвитком сучасного приладобудування, електронної те-

хніки та суспільства, загалом. Наноструктуровані об'єкти знаходять своє широке використання у сучасній наноелектроніці, комунікаційних приладах і пристроях, в біомедицині тощо. Така підвищена увага до нанорозмірних об'єктів обумовлена їх унікальними властивостями та функціональними здібностями. Серед останніх можна виділити: гігантський магнетоопір [1], контрольована оптична емісія [2], висока ефективність фотоелектричних перетворень [3], наднизька теплопровідність [4], тощо. Ці унікальні властивості дають можливість використовувати такі матеріали в магнеторезистивних датчиках, пристроях пам'яті, оптичних та комунікаційних пристроях, лазерах на квантових точках і детекторах. Формування наноструктурованих об'єктів доволі часто спостерігається в тонкоплівкових системах, що робить їх предметом підвищеної уваги. Тому, актуальним нині є питання щодо з'ясування ролі основних механізмів, що приводять до утворення наноструктурних об'єктів, зокрема в тонких плівках, а також встановлення механізмів контролювання типом та розміром стаціонарних наноструктур на поверхнях тонких плівок.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень показують, що використання різних матеріалів (металів, напівпровідників) уможливорює вирощувати наноструктури різного типу та розміру, а саме, рівновісні наноточки (nanodots), рівновісні нанодірки (nanoholes), та видовжені структури (stripes). Зокрема, експериментальні дослідження одиничного моношару Ag розташованого на поверхні Ru(100) при кімнатній температурі [5] уможливлюють побачити, що нанорозмірні острови вакансій можуть організовуватися у досконалу трикутну ґратницю. При дослідженні процесів наноструктурування в напівпровідниках Ge/Si та Si/Si [6, 7] були одержані видовжені структури адсорбату. Дослідження процесів формування структур в металевих системах, зокрема, Cu/Pd та Ag/Cu, було проведено у роботах [8, 9]. У таких системах видовжені кластери адсорбату виникають завдяки формуванню димерів та їх перебудові [10], що є прикладом нерівноважних хемічних реакцій.

Як було показано раніше [11, 12], процеси адсорбції та теплової десорбції є «рівноважними реакціями» та, тому, не можуть викликати формування кінетичних просторово модульованих фаз. При проходженні процесів адсорбції–десорбції на початкових стадіях процесів фазового розшарування можуть спостерігатися перехідні близьковпорядковані структури [13]. Із плином часу ці структури дисоціюють, і у стаціонарному режимі адсорбат рівномірним чином розподілиться на підкладинці. Зовсім по іншому протікає формування структур за наявності нерівноважних хемічних реакцій [11, 12, 14–17]. В цьому випадку з часом на підкладці можуть виникати стаціонарні нерівноважні струк-

тури адсорбату. Такі реакції зазвичай пов'язані з асоціативною десорбцією або з утворенням стабільних комплексів [10, 14, 18]. Проблему формування стаціонарних мікроструктур у таких системах з необоротними нерівноважними хемічними реакціями було розглянуто у роботах [15, 16]; властивості структуроутворення у системах типу адсорбції–десорбції з дисипативною динамікою були досліджені у роботах [12, 17].

На сьогодні існує низка методів, що використовуються для вирощування наноструктурованих тонких плівок. Серед них можна виділити: хемічне осадження з газової фази (осадження за умов атмосферного тиску, низького тиску або високо вакуумне осадження); фізичне осадження (використання електронного пучка або імпульсного лазеру); гомо- та гетероепітаксія. Використовуючи різні методи для осадження можна ефективно застосувати механізми для зростання нанорозмірного острову адсорбату: адсорбція–десорбції, дифузія, взаємодія адатомів. Упродовж останніх десятиліть рівновісні та видовжені нанорозмірні структури спостерігалися в реальних експериментах та при числовому моделюванні у процесах осадження з газової фази та з використанням електронного пучка [19–22], при йонно-променевому розпорошенні [23–28], імпульсному лазерному опроміненні [29–31], молекулярно-променевій епітаксії [32–39].

З теоретичної точки зору, при описі процесу осадження з газової фази, загалом, використовуються моделі, що належать до класу реакційно-дифузійних систем. Як відомо з попередніх теоретичних робіт, системи реакційно-дифузійного типу відіграють важливу роль у вивченні загальної просторово-часової поведінки нерівноважних систем. Зазвичай такі моделі містять головні внески, пов'язані як з локальною динамікою (хемічні реакції типу народження–смерть), так і з перенесенням маси. Для спостереження хемічних реакцій на металевих поверхнях на атомістичному рівні нині використовуються такі новітні експериментальні методи як польова йонна мікроскопія та сканувальна тунельна мікроскопія. Таким чином, у процесах адсорбції–десорбції, коли матеріал може бути осаджений з газової фази, такі експериментальні методи уможливають досліджувати формування кластерів або островів адсорбованих молекул/атомів [40], що можуть мати лінійний розмір наномасштабу [41]. Такі структури на масштабах менших за дифузійну довжину виникають завдяки сумісному впливові квазіхемічних реакцій та процесів взаємодії між адсорбованими частинками. Наявність адсорбату може впливати на локальні кристалографічні структури на поверхневому шарі субстрату, викликаючи далекоюсяжні взаємодії між адсорбованими атомами та їх кластерами (див. наприклад роботи [42–44]).

Слід зауважити, що в системах, які характеризуються нано- та

мікромасштабом, внутрішні флюктуації (пов'язані із процесами дисипації) можуть відігравати значну роль у процесах структуроутворення. При цьому, інтенсивність такого шуму може залежати від концентрації, і тоді даний шум є мультиплікативним. При дослідженні процесів конденсації з газової фази було показано, що збільшення інтенсивності таких флюктуацій приводить до фазового переходу між упорядкованими щільною та розрідженою фазами та до зміни морфології структур адсорбату [45]. Загалом, роль внутрішнього мультиплікативного шуму у структуроутворенні у чисто дисипативних стохастичних системах попередньо розглядалася у роботах (див., наприклад, [46–49]), де було показано, що він може підтримувати формування нанорозмірних стаціонарних структур.

Метою даної роботи є проведення всебічного дослідження процесів формування структур адсорбату на поверхнях тонких плівок у процесах адсорбції–десорбції при конденсації з газової фази. Ми встановимо умови реалізації стійких у часі структур адсорбату, встановимо умови реалізації процесів відбору структур, дослідимо вплив внутрішніх флюктуацій на динаміку структуроутворення та морфологію структур адсорбату, вивчимо вплив локальних змін температури поверхні при проходженні процесів адсорбції–десорбції, встановимо вплив коефіцієнта адсорбції, енергії взаємодії адсорбату та швидкості нерівноважних реакції на розподіл структур за розмірами та лінійний розмір структур.

Робота побудована наступним чином. У наступному розділі ми побудуємо узагальнений одношаровий модель реакційно-дифузійного типу для опису процесів конденсації з газової фази, що враховує взаємодію адсорбату й скінченність розповсюдження збурень та врахуємо нерівноважні реакції, що відповідають за формування комплексів. У третьому розділі ми дослідимо детерміністичну систему, де покажемо що врахування нерівноважних реакцій приводить до стабілізації структур адсорбату, а врахування скінченності розповсюдження збурень приводить до реалізації процесів відбору структур. У четвертому розділі ми розглянемо випадок стохастичної системи, де детально вивчимо вплив внутрішнього шуму на динаміку структуроутворення; покажемо, що збільшення інтенсивності шуму приводить до переходу між впорядкованими щільною та розрідженою фазами при малих інтенсивностях, та до переходу до стохастичної конфігурації при великих інтенсивностях; з'ясуємо вплив шуму на тип та лінійний розмір структур. У п'ятому розділі ми узагальнимо модель одношарової конденсації врахуванням локальних змін температури поверхні при проходженні процесів адсорбції–десорбції, де вивчимо вплив температурних варіацій на перехідний режим та визначимо умови структурування поля температури. Шостий ро-

зділ присвячено дослідженню статистичних властивостей структур адсорбату. Тут буде проаналізовано вплив основних параметрів системи на лінійний розмір структур адсорбату, досліджено розподіли структур за розмірами та встановлено умови реалізації бімодального розподілу. Буде проведено оцінку середнього структур адсорбату. У цьому розділі ми розглянемо випадок багат шарової конденсації за умови врахування можливості переходу адатомів між шарами. Буде детально вивчено вплив коефіцієнта адсорбції на морфології багат шарових структур адсорбату. Основні висновки роботи представлено у восьмому розділі.

2. ОДНОШАРОВИЙ МОДЕЛЬ РОСТУ ОСТРОВІВ АДСОРБАТУ

Для дослідження процесів формування наноостровів адсорбату при конденсації з газової фази розглянемо модель з лише одним типом частинок. Будемо розглядати одношаровий модель, вважаючи, що всі попередні шари повністю заповнені адсорбатом. При дослідженні процесів конденсації з газової фази на мезоскопічному рівні зручно розбити всю поверхню на комірки та увести локальну концентрацію адсорбату в комірці, як відношення кількості адсорбованих частинок у комірці поверхні до фіксованої кількості доступних вузлів у кожній комірці, $x(\mathbf{r}, t) \in [0, 1]$; t — часова змінна, \mathbf{r} — просторова координата. Таким чином, при описі процесу конденсації з газової фази еволюція системи задається реакційно-дифузійним рівнянням на поле концентрації адсорбату у стандартному вигляді:

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

де $f(x)$ відповідає за квазіхімічні реакції та визначає процеси адсорбції/десорбції; другий доданок, пов'язаний із повним потоком адсорбату \mathbf{J} , визначає перенесення маси.

Більшість теоретичних робіт враховує стандартний Фіків закон $\mathbf{J} = -D\nabla x$, де D це коефіцієнт дифузії. Добре відомо, що при $f = 0$ звичайне дифузійне рівняння $\partial_t x = \nabla \cdot D\nabla x$ характеризується нереалістичною властивістю, а саме, необмеженою швидкістю розповсюдження збурень. Насправді, розв'язок дифузійного рівняння $x(\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp(-r^2/4Dt)$ показує, що при нескінченно малому t на нескінченно великій відстані r значення x буде ненульовим. Одержаний 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 врахування ефектів пам'яті [50]:

$$J = -\int_0^t M(t, t') D \nabla x(r, t') dt', \quad (2)$$

де $M(t, t') = \tau_J^{-1} \exp(-|t - t'| / \tau_J)$ задає ядро пам'яті. Тут величина τ_J визначає час затримки, пов'язаний зі скорельованими випадковими блуканнями. У границі $f(x) \rightarrow 0$ швидкість розповсюдження просторових збурень є скінченною, і дається виразом $\sqrt{D / \tau_J}$. При $\tau_J > 0$ асимптотика $M(t, t') = \delta(t - t')$ приводить до класичного Фікового закону $J = -D \nabla x$. Таким чином, щоб описати реальні системи (молекули, атоми), які мають скінчену швидкість розповсюдження, необхідно використовувати рівняння (2) або рівноцінне рівняння: $\tau_J \partial_t J = -J - D \nabla x$ [51]. Рівняння (1), (2) можуть бути об'єднані в одне реакційне рівняння Каттанео, яке має вигляд

$$\tau_J \partial_t^2 x + (1 - \tau_J f'(x)) \partial_t x = f(x) + \nabla \cdot D \nabla x, \quad (3)$$

де штрих позначає похідну за аргументом. За відсутності реакційного члену ($f = 0$) відповідне телеграфне рівняння має розв'язок у формі

$$x(r, t) = \begin{cases} \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{t}{2\tau_J}\right) I_0\left(\sqrt{\frac{\chi}{N}}\right), & |r| < \sqrt{\frac{D}{\tau_J}} t, \\ 0 & \text{у іншому випадку,} \end{cases}$$

де $N = \sqrt{4D\tau_J}$, $\chi = (D / \tau_J)t^2 - r^2$, I_0 це модифікована Бесселева функція. Як було зазначено у [51], це рівняння має обмеження стосовно коефіцієнта загасання, який має бути позитивним: $f'(x) < \tau_J^{-1}$. Таким чином, рівняння (3) може бути використано для більш реалістичних моделей, де частинки мають скінченну швидкість на малих часових масштабах та наближаються до дифузійного руху на великих часових масштабах. В залежності від вигляду реакційного члену $f(x)$ рівняння (3) може мати осциляційні розв'язки [51]. Застосування такого формалізму до вивчення процесів фазового розшарування зі скінченим τ_J уможливило описати процеси відбору структур на ранніх стадіях розпаду у бінарних системах (див. роботи [52, 53]) та осциляційне утворення впорядкованих фаз у кристалічних системах [54]. Осциляційні розв'язки у класі реакційних систем Каттанео з величиною τ_J , що флюктує, були попередньо розглянуті у роботі [55].

Слідуючи роботам [12, 15–17, 46, 47, 56] будемо вважати, що у процесі конденсації частинки (атоми, молекули), досягаючи підкладки, можуть бути нею адсорбовані та стати адатомами із ймовірністю p_a , що визначається добутком коефіцієнта адсорбції k_a та тиску газової фази P . Ці адатоми можуть десорбувати в газову фазу із ймовірністю k_{d0} . Адатоми можуть дифундувати вздовж підкладки та

взаємодіяти між собою, утворюючи скупчення адатомів (кластери) із потенціалом взаємодії $U(\mathbf{r})$. Така взаємодія адатомів приводить до корекції ймовірності десорбції, і в результаті процесу десорбції характеризуються швидкістю $k_{d0}\exp(U(\mathbf{r})/T)$, де T — температура середовища (теплової бані), виміряна в енергетичних одиницях.

Як було вказано у попередньому розділі, адсорбція та десорбція є рівноважними реакціями, що визначають обмін частинками між підкладкою та великим газовим резервуаром. У такій замкнутій системі можливі лише просторові збурення на малих часових інтервалах, що приводить до реалізації перехідних структур. На великих часових масштабах дана система прямуватиме до термодинамічної рівноваги, коли вся підкладка буде рівномірно покрита адсорбатом. Для стабілізації процесу формування відокремлених островів адсорбату та опису картини формування стаціонарних структур необхідним є узагальнення моделю за рахунок врахування нерівноважних необоротних реакцій, що пов'язані з утворенням стабільних комплексів [10, 18]. Наявність нерівноважних квазіхімічних реакцій, таких наприклад як формування стійких димерів на підкладці, якісно змінює еволюцію структур на підкладці [45, 57, 58]. Такі реакції протікають із відповідною швидкістю k_r та приводять до ефективного зменшення локальної концентрації адсорбату. Комбінуючи всі зазначені вище реакції, вважаючи, що адсорбція можлива лише на місця, вільні від адсорбату $(1 - x)$ та з урахуванням нерівноважних реакцій, реакційна складова рівняння (1) набуває вигляду:

$$f(x) = k_a P(1 - x) - k_d x \exp(U(\mathbf{r})/T) - k_r x^n,$$

де, слідуючи роботам [45, 57, 58], покладемо $n = 2$.

Оскільки адатоми є рухливими взаємодійними частинками, то повний потік адсорбату \mathbf{J} задається сумою звичайного дифузійного потоку $(-D\nabla x)$ і потоку адсорбату $(-(D/T)x(1-x)\nabla U(\mathbf{r}))$, визначеного потенціалом взаємодії. Тут множник $x(1-x)$ вказує на те що, потік можливий лише на $(1-x)$ вільних вузлів. Тоді, уводячи мобільність $M(x) = x(1-x)$, повний потік можна переписати у вигляді:

$$\mathbf{J} = -DM(x) \left[\frac{\nabla x}{x(1-x)} - \frac{1}{T} \nabla U \right]. \quad (4)$$

Формально, цей потік можна записати у канонічному вигляді

$$\mathbf{J} = -DM(x) \nabla \frac{\delta F}{\delta x}, \quad (5)$$

де повний функціонал вільної енергії визначається сумою невза-

ємодійної F_0 та взаємодійної F_{int} частин. Невзаємодійна частина має форму

$$F_0 = \int d\mathbf{r} \left[x(\mathbf{r}) \ln(x(\mathbf{r})) + (1 - x(\mathbf{r})) \ln(1 - x(\mathbf{r})) \right], \quad (6)$$

у той час як F_{int} визначається потенціалом взаємодії $U(\mathbf{r})$ стандартним чином: $F_{int} = 1/2 \int x(\mathbf{r})U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}$. Згідно з роботою [12] потенціал взаємодії $U(\mathbf{r})$ напишемо у наступному вигляді:

$$U(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x(\mathbf{r}'), \quad (7)$$

де $u(r)$ — це бінарний притягальний потенціал двох частинок, розділених відстанню \mathbf{r} . Цей потенціал має симетричну форму, тобто $\int r^{2n+1} u(r) dr = 0$, $n = 1, \dots, \infty$. В якості простого наближення для потенціалу $u(r)$, слідуючи роботам [16, 45, 57, 58] виберемо Гаусову форму:

$$u(r) = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{4\pi r_0^2}} \exp(-r^2 / 4r_0^2), \quad (8)$$

де ε визначає енергію взаємодії адсорбату, а r_0 — радіус взаємодії. Припускаючи, що концентрація адсорбату x слабо змінюється в межах радіуса взаємодії, можна використати апроксимацію

$$\int d\mathbf{r}' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x(\mathbf{r}') \approx \int d\mathbf{r}' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_n \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^n}{n!} \nabla^n x(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Підставляючи (8) до (9) і враховуючи члени до 4-го порядку, одержуємо

$$\int u(r) x(r) dr = 2\varepsilon x, \\ \frac{1}{2!} \left(\int u(r) r^2 dr \right) \nabla^2 x(r) = 2\varepsilon r_0^2 \nabla^2 x, \quad \frac{1}{4!} \left(\int u(r) r^4 dr \right) \nabla^4 x(r) = \varepsilon r_0^4 \nabla^4 x.$$

Таким чином, використовуючи позначення $\varepsilon = \varepsilon/T$ одержуємо

$$\frac{1}{T} \int d\mathbf{r}' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x(\mathbf{r}') \approx \varepsilon x(\mathbf{r}) + \varepsilon \left(1 + r_0^2 \nabla^2 \right)^2 x(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Такий самоузгоджений підхід для потенціалу взаємодії широко використовувався не тільки при дослідженні процесів формування нанорозмірних структур адсорбату при конденсації з газової фази [45–47, 56–64]), але й при дослідженні процесів структуроутворення в системах хемічного типу [48], при дослідженні процесів формування пірамідальних структур при епітаксіальному рості [35–39], та при дослідженні процесів формування нано-

розмірних кластерів точкових дефектів в твердих тілах, підданих дії опромінювальних джерел [65–69].

Функціонал повної вільної енергії має форму

$$F = \int d\mathbf{r} \left[-\frac{\varepsilon}{2} x^2 + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) - \frac{\varepsilon}{2} x (1 + r_0^2 \nabla^2)^2 x \right]. \quad (11)$$

Отже, повний потік можна записати у наступному вигляді

$$\mathbf{J} = -DM(x) \nabla \left[\frac{\delta F_{loc}}{\delta x} - \varepsilon (1 + r_0^2 \nabla^2)^2 x \right]. \quad (12)$$

де F_{loc} визначається через локальну частину густини повної вільної енергії (перші три члени у виразі (11)).

Для дослідження такого моделю далі зручно перейти до знерозмірнених змінних. Для цього будемо вимірювати час у величинах k_d , уведемо дифузійну довжину $L_d = \sqrt{D/k_d}$ та знерозмірені швидкості абсорбції $\alpha = k_a p/k_d$ та нерівноважних реакцій $b = k_r/k_d$. У такому разі, реакційна складова рівняння (1) набуває вигляд: $f(x) = \alpha(1-x) - x e^{-2\varepsilon x} - \beta x^2$ та система описується двома масштабами довжин r_0 та L_d , при цьому $r_0 \ll L_d$. Як було вказано у попередньому розділі, при дослідженні реальних систем (молекули, атоми) необхідно враховувати той факт, що всі збурення мають скінченну швидкість розповсюдження. Така умова задовольняється урахуванням ефектів пам'яті (кореляційних ефектів), припускаючи, що

$$\mathbf{J} = -L_d \int_0^t dt' M(t, t'; \tau_J) \nabla \frac{\delta F}{\delta x(r, t')}, \quad (13)$$

де $M(t, t')$ — це ядро пам'яті. У найпростішому випадку врахуємо експоненційно затухаючу форму $M(t, t') = \tau_J^{-1} M(x(r, t')) \times \exp(-|t - t'|/\tau_J)$, де $\tau_J < 1$ — час релаксації потоку. У результаті одержуємо систему двох рівнянь:

$$\begin{aligned} \partial_t x &= \alpha(1-x) - x e^{-2\varepsilon x} - \beta x^2 - L_d \nabla \cdot \mathbf{J}; \\ \tau \partial_t \mathbf{J} &= -\mathbf{J} - L_d M(x) \nabla \frac{\delta F}{\delta x}, \quad \tau = \tau_J k_d. \end{aligned} \quad (14)$$

Система рівнянь (14) може бути трансформована в одне рівняння другого порядку для концентрації адсорбату шляхом взяття похідної за часом від першого рівняння системи (14) та підставляючи похідну за часом від потоку з другого рівняння системи (14) до першого. У результаті одержуємо наступне рівняння:

$$\begin{aligned} \tau \partial_{tt}^2 x + \gamma(x) \partial_t x &= \phi(x, \nabla), \quad \gamma(x) \equiv 1 - \tau f'(x), \\ \phi(x; \nabla) &\equiv f(x) + L_d^2 \nabla \cdot [\nabla x - \varepsilon M(x) (\nabla x + \nabla L_{SH} x)], \end{aligned} \quad (15)$$

де використано оператор Свіфта–Хоенберга $L_{SH} = (1 + r_0^2 \nabla^2)^2$ [70].

Для проведення дослідження систем, що знаходяться у реальних умовах, слід враховувати відповідні флюктуації, що відповідають флюктуаційно-дисипативній теоремі. Для цього до розгляду вводиться відповідне стохастичне джерело (шум) і замість детерміністичного рівняння (15) приходимо до стохастичного рівняння у вигляді

$$\tau \partial_{tt}^2 x + \gamma(x; \tau) \partial_t x = \phi(x, \nabla) + g(x; \tau) \xi(\mathbf{r}, t), \quad (16)$$

де враховується умова $g^2(x; \tau) = \gamma(x; \tau)$ для забезпечення виконання флюктуаційно-дисипативної теореми. Стохастичне джерело ξ має властивості білого Гаусового шуму:

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \rangle = 0; \quad \langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\sigma^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (17)$$

Тут інтенсивність шуму σ^2 зводиться до температури теплової бані, що у нашому випадку відповідає температурі газової фази.

У наступних розділах нами буде окремо досліджено детерміністичну та стохастичну системи. Буде виявлено умови формування відокремлених структур адсорбату та встановлено умови реалізації процесів відбору структур в детерміністичній системі. Буде визначено вплив внутрішнього мультиплікативного шуму на морфологію структур адсорбату та фазові переходи в стохастичній системі.

3. ПРОЦЕСИ ВІДБОРУ СТРУКТУР У МОДЕЛЮ ОДНОШАРОВОЇ СИСТЕМИ АДСОРБАТУ

У даному розділі проводиться опис динаміки структуроутворення та процесів відбору структур у класі реакційних систем Каттанео, які визначаються рівнянням (3). Новизна запропонованого підходу полягає у дослідженні осциляційної динаміки структуроутворення у класі моделей, в яких хемічні реакції визначаються процесами адсорбції–десорбції. Застосовуючи формалізм запропонований у роботах [16, 46, 47] буде досліджено процеси відбору структур у реакційних системах Каттанео. Досліджуючи поведінку островів адсорбату буде показано, що поведінка їх середнього розміру має осцилювальний характер.

3.1. Формування просторових нестійкостей адсорбату

Розглянемо однорідні стаціонарні стани детерміністичної системи (15). Відомо, що за відсутності внеску нерівноважних реакцій, а

саме при $\beta = 0$, система зазнає фазового переходу першого роду. При цьому, її стаціонарні однорідні стани визначаються з алгебраїчного рівняння $\alpha(1-x) = x \exp(-2\varepsilon x)$. Критичні точки рівноважного фазового переходу для значення $x_c = S$ знаходиться при $\varepsilon_c = 2$ та $\alpha_c = \exp(-2)$. Лінія співіснування розбавленої ($x < S$) та щільної ($x > S$) фаз визначається виразом $\alpha = \exp(-\varepsilon)$. Фазова діаграма однорідної системи при $\beta = 0$ у площині параметрів (α, ε) представлена на рис. 1 суцільними кривими. Всередині клину система є бістабільною; за його межами — моностабільною. Залежність концентрації адсорбату x від коефіцієнта адсорбції α при фіксованому значенні енергії взаємодії ε та $\beta = 0$ подано на вставці до рис. 1 суцільною кривою. Так, при $\alpha < \alpha_{b1}$ реалізується розбавлена фаза з $x_{LD} < x_c$, в той час як при $\alpha > \alpha_{b2}$ система знаходиться в щільній фазі з $x_{HD} > x_c$. Врахування нерівноважних хемічних реакцій ($\beta \neq 0$), зміщує всю фазову діаграму в бік підвищених значень ε та α та зменшує область бістабільності системи (пор. криві при різних значеннях інтенсивності нерівноважних реакцій β). Крім того, за умов наявності нерівноважних реакцій концентрація адсорбату x набуває менших стаціонарних значень (див. вставку на рис. 1 при $\beta = 0,1$).

В узагальненому моделю з нерівноважними реакціями аналітичні співвідношення між відповідними критичними значеннями величин α_c , ε_c , x_c та β_c мають наступний вигляд:

$$\alpha_c = 2\varepsilon_c^2 x_c^3 \exp(-2\varepsilon_c x_c), \quad \varepsilon_c = (1 + \sqrt{5 - 2x_c}) / (2x_c(2 - x_c)),$$

$$\beta_c = 2\varepsilon_c(1 - \varepsilon_c x_c) \exp(-2\varepsilon_c x_c).$$

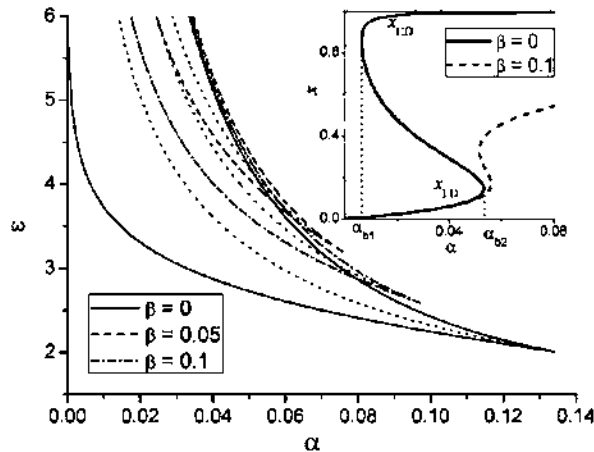


Рис. 1. Фазова діаграма однорідної системи у площині параметрів (α, ε) . Залежності $x(\alpha)$ на вставці одержані при $\varepsilon = 4.1$

Відомо, що у системі з ефектами пам'яті при фіксованому наборі параметрів системи реалізуються процеси відбору структур [52–54], 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 фактору, який є Фур'є-перетвором двоточкової кореляційної функції. Через те що внесок четвертого порядку до потенціалу взаємодії $u(r)$ є несуттєвим при $r_0 \ll L_d$, далі розглянемо випадок, коли $\int u(\mathbf{r})x(\mathbf{r})d\mathbf{r} \approx 2\varepsilon(1 + r_0^2 \nabla^2)x$, нехтуючи членом $r_0^4 \nabla^4 x$. Усреднюючи рівняння (15) за початковими умовами та враховуючи те, що $\langle x \rangle - x_0 \propto e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$, одержуємо наступний вигляд дисперсійного співвідношення:

$$\omega(k)_{\pm} = -\frac{i\gamma(x_0)}{2\tau} \mp \left[\frac{L_d^2 k^2 (1 - 2\varepsilon M(x_0)(1 - r_0^2 k^2)) - f'(x_0) - \frac{\gamma^2(x_0)}{4\tau^2}}{\tau} \right]^{1/2}. \quad (18)$$

Видно, що $\omega(k)$ може мати дійсні та уявні частини: $\omega(k) = \Re\omega(k) \pm i\Im\omega(k)$. Компонента $\Re\omega(k)$ відповідає за осцилівні розв'язки, в той час як $\Im\omega(k)$ описує стійкість розв'язку $\langle \delta x_{\mathbf{k}}(\omega) \rangle$.

Аналіза $\Re\omega(k)$ та $\Im\omega(k)$ уможливорює встановити умови, коли можливі стійкі осциляторні розв'язки. З одержаних дисперсійних співвідношень випливає, що за умови виконання рівності

$$k_0^2 (1 - 2\varepsilon M(x_0)(1 - r_0^2 k_0^2)) = \frac{1}{L_d^2} \left[f'(x_0) + \frac{\gamma^2(x_0)}{4\tau} \right] \quad (19)$$

при $k = k_0$, дві гілки дисперсійного співвідношення є виродженими.

Нестійкі моди виникають при $k = k_c$, яке дається з розв'язку рівняння

$$L_d^2 k_c^2 (1 - 2\varepsilon M(x_0)(1 - r_0^2 k_c^2)) = f'(x_0). \quad (20)$$

З даного дисперсійного співвідношення можна знайти найбільш нестійку моду k_m як розв'язок рівняння $d\Im\omega / dk = 0$.

Використовуючи одержані співвідношення можна розрахувати діаграму, яка визначає просторову стабільність однорідних станів до неоднорідних збурень. Відповідні залежності наведено на рис. 2. Тут область нестійких мод по відношенню до неоднорідних збурень обмежена суцільними та товстими штриховими лініями.

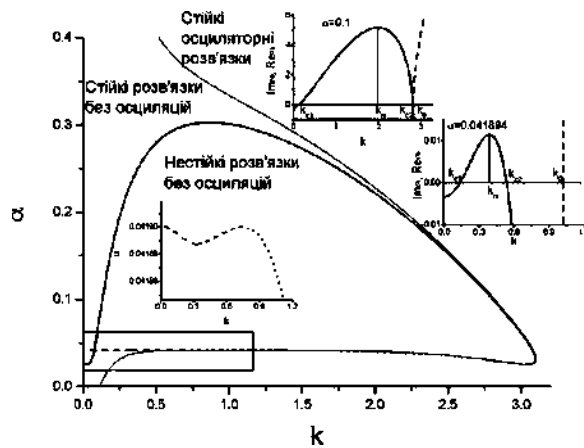


Рис. 2. Діаграма стійкості $\varepsilon = 5$, $\tau = 0,5$ та $\beta = 0,1$. Залежності $\Im\omega(k)$ та $\Re\omega(k)$ показані суцільною та штриховою лініями на вставці при $\alpha = 0,1$ та $\alpha = 0,041894$, що відповідає щільній та розбавленій фазам.²

Суцільною лінією позначено фазу з високою густиною, в той час як штрихова лінія відповідає фазі з низькою густиною; пунктирна лінія відповідає нестійким однорідним стаціонарним станам.

При збільшенні швидкості адсорбції α 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 α (див. збільшену частину вставки на рис. 2 для $\alpha(k)$ при малих значеннях α 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. 2 відповідає критичним значенням k_0 , при яких можливі осциляційні розв'язки $\langle x(k, t) \rangle$. Область нестійких мод по відношенню до неоднорідних збурень обмежується великими значеннями α , що означає можливість реалізації нестійкості у щільній фазі лише при фіксованих значеннях швидкості адсорбції α .

Відповідно до одержаних залежностей $\alpha(k)$, на рис. 3 штриховими кривими представлені критичні значення α та ε , що визначають область реалізації просторово модульованих фаз при різних значеннях інтенсивності нерівноважних реакцій β . 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 однорід-

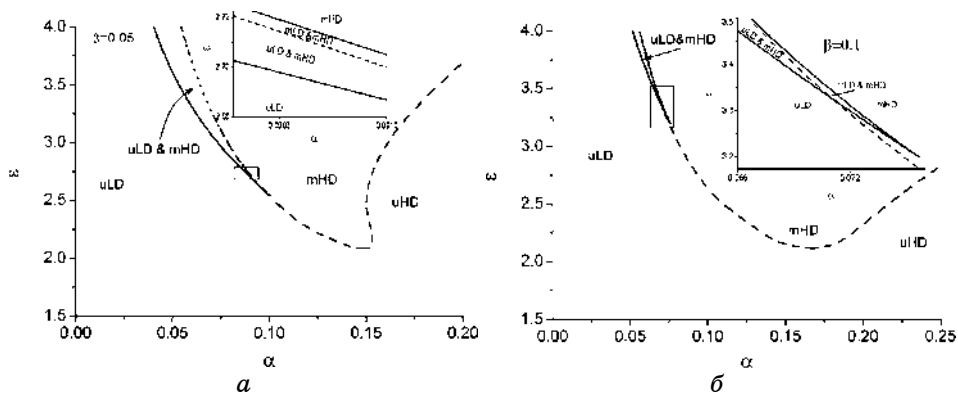


Рис. 3. Критичні значення для ε та α що визначають область, коли можливе структуроутворення: а) $\beta = 0,05$; б) $\beta = 0,1$.³

них фаз. За умови врахування нерівноважних реакцій ($\beta \neq 0$) та підвищених значень енергії взаємодії адсорбату ε маємо наступні фази (див. рис. 3, а). При малих значеннях α реалізується лише однорідний стан з низькою густиною адсорбату (uLD); при великих значеннях α одержуємо лише однорідний стан з високою густиною адсорбату (uHD). Всередині області, обмеженої штриховою кривою, в залежності від значень α , маємо: при малих значеннях α реалізується однорідний стан з низькою густиною та модульована фаза з високою густиною адсорбату ($uLD \& mHD$); при помірних значеннях α одержуємо модульовану фазу з низькою густиною та однорідну фазу з високою густиною адсорбату ($mLD \& uHD$); при підвищених значеннях швидкості адсорбції можливе існування лише модульованих фаз з високою густиною адсорбату (mHD).

Контролюючи швидкість β можна впливати на розмір областей (доменів), в яких виникають модульовані фази як з низькою, так і з високою густиною; при збільшенні β , область реалізації модульованої фази з високою густиною збільшується та може виникати навіть раніше першої бінодалі $\alpha = \alpha_{b1}$ (див. рис. 3, б).

Добре відомо, що процеси відбору структур можуть досліджуватися при розгляді динаміки структурного фактору $S(k, t)$, яким є Фур'є-перетвір двоточкової кореляційної функції $\langle \delta x(\mathbf{r}, t) \delta x(\mathbf{r}', t) \rangle$. Відповідне динамічне рівняння для $S(k, t)$ має форму:

$$\tau \partial_t^2 S(\mathbf{k}, t) + \gamma(x_0) \partial_t S(\mathbf{k}, t) = 2 \left\{ f'(x_0) - L_d^2 k^2 (1 - 2\varepsilon M(x_0)(1 - r_0^2 k^2)) \right\} S(\mathbf{k}, t). \quad (21)$$

Припускаючи, що $S(k, t) - S_0 \propto \exp(-i\omega(k)t)$, для $\omega(k)$ маємо аналітичний розв'язок у вигляді

$$\begin{aligned} \omega(k)_{\pm} &= \\ &= -\frac{i\gamma(x_0)}{2\tau} \pm \left[\frac{2(L_d^2 k^2 (1 - 2\varepsilon M(x_0)(1 - r_0^2 k^2)) - f'(x_0))}{\tau} - \frac{\gamma^2(x_0)}{4\tau^2} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (22)$$

При цьому $\Im\omega$ відповідає за стійкість системи, в той час як $\Re\omega$ пов'язане з процесами відбору структур.

Детальне дослідження структурного фактору $S(k, t)$ буде проведено у підрозділі 3.2.

3.2. Моделювання росту поверхневих структур

У даному підрозділі будемо досліджувати зміну морфології поверхні та динаміку утворення поверхневих структур шляхом числових симуляцій. Для цього будемо чисельно розв'язувати рівняння (15) на двовимірній квадратній ґратниці розміром $L \times L$ з $L = 256$ вузлами та періодичними межовими умовами за допомогою методу Верле з подвійною точністю. При цьому для розрахунку просторових операторів будемо використовувати стандартну скінченноріжницеву схему для квадратної ґратниці. При проведенні симуляцій часовий крок становив $\Delta t = 2,5 \cdot 10^{-4}$, просторовий крок $\Delta x = 0,5$ та, згідно з роботами [16, 46, 47], було використано співвідношення $L_d = 40r_0$. У такому разі повний розмір системи $L = 12,8L_d$. В якості початкових умов 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 τ , ε та α при $\beta = 0,1$ показано на рис. 4.

У випадку чисто дисипативної системи ($\tau = 0$) при $\alpha = 0,1$ адсорбат організовується у відокремлені острови, які незначним чином відрізняються своїми лінійними розмірами (перша колонка). При $\tau = 0,5$ (див. третю колонку) та тих самих інших параметрах системи, одержуємо структуру, в якій всі острови на великому часовому інтервалі об'єднуються в один перколяційний кластер. Фіксуючи $\tau = 0,5$ та вибираючи менші значення α одержуємо структуру з відокремленими островами адсорбату, які сильно відрізняються своїми лінійними розмірами (див. другу колонку). Зменшення енергії взаємодії адсорбату ε приводить до зменшення кількості островів адсорбату (пор. третю і четверту колонки). При підвищених значеннях коефіцієнта адсорбції α , формуються острови вакансій (відокремлені структури без адатомів) в матриці адсорбату (див. п'яту колонку). Такі острови мають таку ж структуру, що й островки адсорбату при невеликій швидкості адсорбції.

На рисунку 5 представлено динаміку середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle$ та дисперсії $\langle (\delta x)^2 \rangle$.

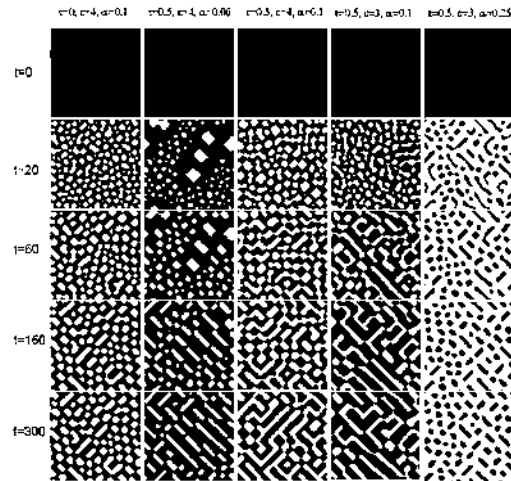


Рис. 4. Типові структури при $\beta = 0,1$. Часові зрізи одержано при $t = 0, 20, 60, 160, 300$. Значення концентрації адатомів подано у відтінках сірого кольору: білі області відповідають наявності адатомів, темні області — без адатомів.⁴

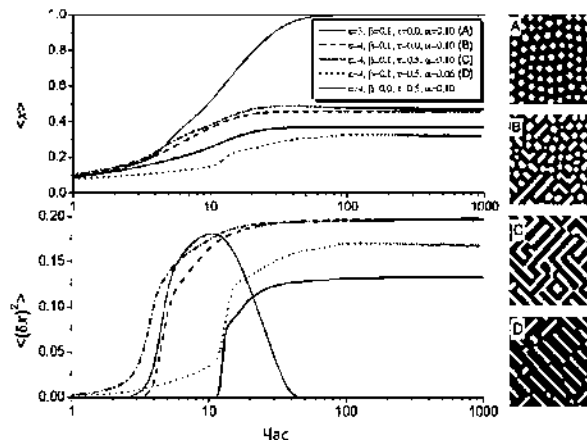


Рис. 5. Еволюція $\langle x \rangle$ та $\langle (\delta x)^2 \rangle$ при різних значеннях параметрів системи.⁵

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 флюктуацій поля $x(\mathbf{r})$) є індикатором проходження процесів формування відокремлених структур; якщо $\langle (\delta x)^2 \rangle$ набуває стаціонарного ненульового значення, то процеси впоряд-

кування є завершеними, і у системі реалізуються стійкі просторові структури. З рисунку 5 видно, що за відсутності нерівноважних реакцій ($\beta = 0$) система переходить до рівноважного термодинамічного стану, в якому не можуть бути реалізовані стаціонарні структури. Тут всі структури, які виникають на ранніх стадіях еволюції системи, є перехідними та на пізніх стадіях (у стаціонарному режимі) система стає повністю однорідною. Із залежностей $\langle x \rangle$ та $\langle (\delta x)^2 \rangle$ видно, що середнє прямує до свого однорідного стаціонарного значення $x = x_{HD}$, тоді як дисперсія зростає на ранніх стадіях (формування перехідних структур) та, по досяганні максимального значення, зменшується до нуля (відсутність дисперсії у полі концентрації адатомів). Отже, система прямує до однорідного стану. Ситуація критичним чином змінюється при врахуванні нерівноважних хемічних реакцій. У цьому випадку, такі реакції заморожують структури, сформовані на ранніх стадіях, та далі структури розвиваються дуже повільно. У результаті конкуренції хемічних реакцій та процесів взаємодій між атомами, такі структури є стійкими у часі та можуть вважатися стаціонарними (див. рис. 4).

За наявності нерівноважних реакцій в системі середнє значення $\langle x \rangle$ приймає менші значення ніж у випадку $\beta = 0$, а дисперсія не зменшується у часі на пізніх стадіях та набуває стаціонарного значення. На рисунку 5 видно, що при $\beta \neq 0$ та високій швидкості адсорбції α система перебуває у стані з високою густиною, в той час як при збільшенні сили взаємодії адсорбату стає можливим формування невеликих островів щільної фази; в такому випадку, завдяки значній взаємодії адсорбату, процеси випаровування-десорбції є менш ймовірними. Порівнюючи криві для випадків, $\tau = 0$ та $\tau \neq 0$, видно, що в останньому випадку величини $\langle x \rangle$ та $\langle (\delta x)^2 \rangle$ характеризуються немонотонною поведінкою, тут реалізуються осциляції невеликої амплітуди. Даний результат добре узгоджується з результатами лінійної аналізи системи на стійкість. Більш того, необхідно зазначити, що у випадку $\tau = 0$ більшість островів щільної фази має рівновісну симетрію, в той час як при $\tau \neq 0$ такі острови є видовженими в одному з двох можливих рівнозначних напрямках, що визначені симетрією ґратниці.

Далі проаналізуємо динаміку структурного фактору $S(k, t)$. Для його розрахунку було використано процедуру швидкого Фур'є-перетвору для поля $x(r, t)$. Залежність структурного фактору при різних значеннях τ та різних часових інтервалах подано на рис. 6. Спочатку розглянемо випадок чисто дисипативної системи при $\tau = 0$ (суцільні лінії на рис. 6, а та рис. 6, б). Тут структурний фактор характеризується наявністю одного піку (максимуму), який пов'язаний з періодом островів адсорбату, що формуються на поверхні при конденсації. При цьому на великих хвильових числах

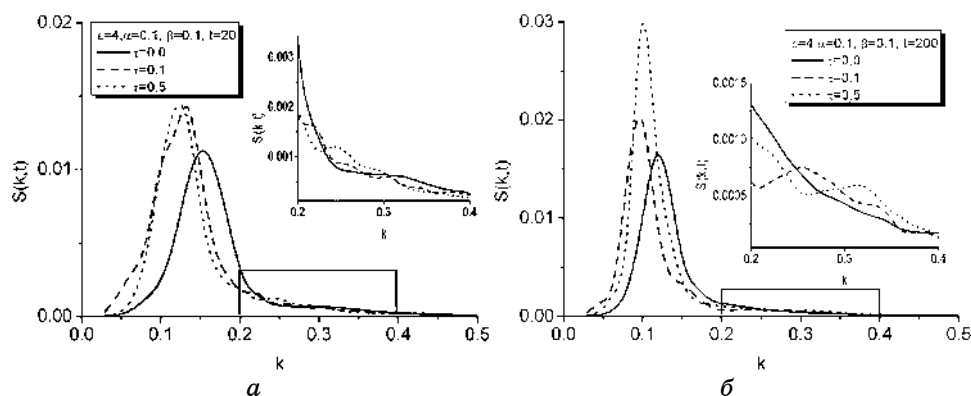


Рис. 6. Динаміка структурного фактору при $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,1$, $\varepsilon = 4$ та різних значеннях часу релаксації дифузійного потоку τ при $t = 20$ (а) та $t = 200$ (б).⁶

структурний фактор монотонно спадає до нуля. З плином часу максимум структурного фактору зміщується в область малих хвильових чисел; висота піку збільшується (островки стають чітко окресленими, а межі між щільною та розбавленою фазами стають чітко вираженими). У випадку $\tau \neq 0$, одержуємо один головний максимум при невеликих значеннях хвильового числа та додаткові піки при більших k (див. вставки на рис. 6, а та рис. 6, б). 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 фактору при великих значеннях хвильового числа добре узгоджується з лінійною аналізою системи на стійкість. Слід зазначити, що зі збільшенням часу релаксації потоку адсорбату τ амплітуда супутніх піків структурного фактору збільшується.

Далі проаналізуємо характер зміни середнього розміру структур адсорбату. Для цього використовувався метод перколяційного кластеру для визначення площі кожної структури адсорбату. Припускаючи, що острів зі сферичною симетрією має таку ж площу як і квадрат, ми розраховували радіус $\langle R \rangle$ відповідних сферичних островів та визначили усереднене співвідношення радіусів структур (aspect ratio) $\langle AR \rangle = \langle R_x / R_y \rangle$, де R_x та R_y — розміри островів у x та y напрямках, відповідно. З одержаних залежностей усередненого співвідношення радіусів від часу, показаних на рис. 7, випливає, що для чисто дисипативної системи при $\tau = 0$ (квадрати) відхилення середнього співвідношення радіусів

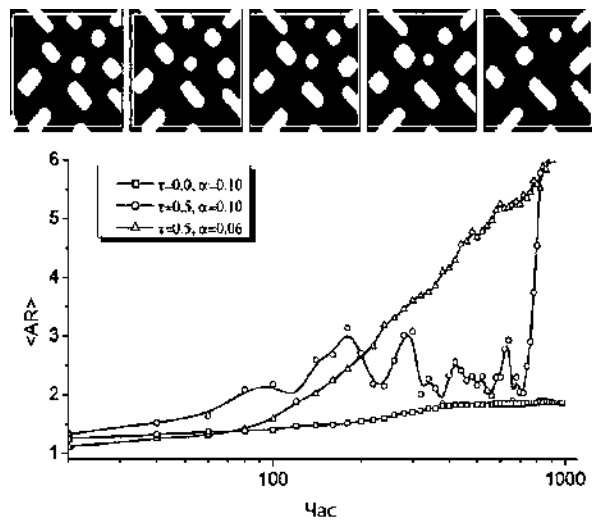


Рис. 7. Динаміка усередненого структурного співвідношення $\langle AR \rangle = R_x/R_y$ при $\varepsilon = 4$ та $\beta = 0,1$ та ілюстрації структур при $t = 200, 220, 240, 280, 300$ та $\alpha = 0,1$.⁷

від монотонної залежності є малими і можуть розглядатися як флюктуації величин R_x та R_y . При $\tau \neq 0$ осциляції $\langle AR \rangle$ добре виражені. Ці осциляції поздовжнього та поперечного розмірів островів означають, що на певних часових інтервалах більшість островів ростуть в одному напрямку, тоді як розмір островів у іншому напрямку зменшується. У наступному часовому інтервалі ці два напрямки змінюються. При повторенні такого сценарію реалізується картина осциляторного росту розміру островів. На рисунку 7 наведено ілюстрації, що показують зміну напрямку росту островків у процесі еволюції системи.

Таким чином, ми показали, що врахування ефектів пам'яті, які пов'язані із скінченною швидкістю 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. У наступному розділі ми розглянемо вплив внутрішнього шуму, пов'язаного із процесами дисипації, на динаміку структуроутворення та зміну морфології структур адсорбату у таких системах.

4. ВПЛИВ ВНУТРІШНІХ ФЛЮКТУАЦІЙ НА ХАРАКТЕР СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ

У даному розділі буде проведено дослідження стохастичного моделю (16) з використанням центральної ідеї статистичної механі-

ки, а саме, принципу адіабатичного підпорядкування. Це уможливило перейти до більш простого опису системи на повільних часових масштабах. Раніше (див. [71, 72]) було показано, що в рамках такої процедури необхідно враховувати скінченність часів релаксації швидких змінних, що є корекцією до нульвимірної апроксимації, відомої як апроксимація Смолуховського. Така процедура реалізується за допомогою рівняння Фоккера–Планка, що є еквівалентним до Ланжевенового рівняння.

4.1. Узагальнений стохастичний модель конденсації з газової фази

Для дослідження системи (16) зручно ефективним чином перейти до еквівалентної системи двох диференціальних рівнянь для узагальненої координати x та узагальненого моменту p у наступний спосіб:

$$\tau \partial_t x = p, \quad \partial_t p + \frac{\gamma(x; \tau)}{\tau} p = \phi(x(\mathbf{r}, t), \nabla) + g(x; \tau) \xi(\mathbf{r}, t). \quad (23)$$

Дана система є прототипом моделю для Броунової частинки, що знаходиться під впливом ефективної сили $\phi(x(\mathbf{r}, t), \nabla)$; затухання характеризується коефіцієнтом в'язкості $\gamma(x; \tau)$, де τ відіграє роль ефективної маси відповідної броунівської частинки.

Для проведення статистичної аналізи зручно перейти до дискретного представлення, переписуючи рівняння (23) для узагальнених координат x_i та імпульсів p_i на ґратниці, де i нумерує комірки. Тоді відповідна густина ймовірності дається усередненням функціоналу густини $\rho(\{x_i\}, \{p_i\}, t)$ за шумом:

$$P(\{x_i\}, \{p_i\}, t) \equiv \overline{\langle \rho(\{x_i\}, \{p_i\}, t) \rangle},$$

де $\overline{\dots}$ означає усереднення за початковими умовами. Отже, для одержання рівняння на макроскопічний функціонал густини P використовуємо стандартну процедуру та рівняння неперервності:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \partial_t x_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \partial_t p_i \right] \bar{\rho} = 0. \quad (24)$$

Підставляючи $\partial_t x_i$ та $\partial_t p_i$ з рівняння (23), одержуємо

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = (\hat{K} + \hat{\Xi}) \bar{\rho}, \quad (25)$$

де оператори $\hat{K} = \sum_i \hat{K}_i$ та $\hat{\Xi} = \sum_i \hat{N}_i \xi_i$ визначено у наступний спосіб:

$$\hat{K}_i \equiv -\frac{p_i}{\tau} \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \left(\phi_i - \frac{\gamma_i}{\tau} p_i \right), \quad \hat{N}_i \equiv -g_i \frac{\partial}{\partial p_i}. \quad (26)$$

З урахуванням взаємодії функціонал густини має вигляд $\wp = \exp(-\hat{K}t)\rho$, що уможливорює переписати рівняння (25) наступним чином:

$$\frac{\partial}{\partial t} \wp = \hat{T} \wp, \quad \hat{T} = e^{-\hat{K}t} \hat{\Xi} e^{\hat{K}t}. \quad (27)$$

Для розв'язання даного стохастичного рівняння використаємо добре відомий метод розвинення за кумулянтами [73]. Нехтуючи членами порядку $O(\Gamma^3)$, одержуємо кінетичне рівняння для усередненої величини $\langle \wp(t) \rangle$ у вигляді

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \wp(t) \rangle = \left[\int_0^t \langle \hat{T}(t) \hat{T}(t') \rangle dt' \right] \langle \wp(t) \rangle. \quad (28)$$

Оскільки час кореляції білого шуму нескінченно малий у порівнянні із фізичним часом t , то верхню границю інтегрування можна замінити на $t = \infty$. Тоді, після розвинення експонент маємо

$$\frac{\partial P}{\partial t} = (\hat{K} + \hat{\Theta})P, \quad (29)$$

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

Для проведення подальших обчислень будемо розглядати передемпфований випадок, коли масштаби t_s , x_s , v_s , γ_s , ϕ_s та g_s зміни часу t , величини x , швидкості $v \equiv p/\tau$, коефіцієнта в'язкості γ , сили ϕ та амплітуди шуму g відповідно задаються умовами:

$$\frac{v_s t_s}{x_s} \equiv \varepsilon^{-1} \gg 1, \quad \frac{\gamma_s t_s}{\tau} \equiv \varepsilon^{-2} \gg 1, \quad \frac{\phi_s t_s}{v_s \tau} = \frac{g_s t_s}{v_s \tau} \equiv \varepsilon^{-1} \gg 1. \quad (30)$$

Вказані умови означають ієрархічність затухання детерміністичних/стохастичних сил, що характеризуються $\frac{\phi_s}{\gamma_s v_s} = \frac{g_s}{\gamma_s v_s} \equiv \varepsilon \ll 1$.

В результаті знерозмірена система рівнянь (23) набуває дискретизованого вигляду

$$\partial_t x_i = \varepsilon^{-1} v_i, \quad \partial_t v_i = -\varepsilon^{-2} \gamma_i v_i + \varepsilon^{-1} [\phi_i + g_i \xi_i(t)]. \quad (31)$$

Відповідно, рівняння Фоккера-Планка (29) має вигляд

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \hat{K}\right)P = \varepsilon^{-2}\hat{\Theta}P \quad (32)$$

де оператор

$$\hat{K} \equiv \varepsilon^{-1}\hat{K}_1 + \varepsilon^{-2}\hat{K}_2 \quad (33)$$

має компоненти

$$\hat{K}_1 \equiv -\sum_i \left(v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \phi_i \frac{\partial}{\partial v_i} \right), \quad \hat{K}_2 \equiv \sum_i \gamma_i \frac{\partial}{\partial v_i} v_i, \quad (34)$$

а оператор зіткнень

$$\hat{\Theta} = \sigma^2 \sum_i g_i^2 \frac{\partial^2}{\partial v_i^2}. \quad (35)$$

Далі розглянемо поведінку частинкового розподілу $P(\langle x_i \rangle, t)$. Даний розподіл може бути одержано за допомогою моментів

$$P^{(n)}(\{x_i\}, t) \equiv \int P(\{x_i\}, \{v_i\}, t) \prod_i [v_i^n dv_i], \quad (36)$$

де інтегрування проводиться за всім набором $\{v_i\}$. Проводячи відповідні маніпуляції з рівнянням (29), приходимо до рекурсивного зв'язку для моментів $P^{(n)}(\{x_i\}, t)$ [74]:

$$\varepsilon^2 \frac{\partial P^{(n)}}{\partial t} + \varepsilon \sum_i \left[\frac{\partial P^{(n+1)}}{\partial x_i} - n \phi_i P^{(n-1)} \right] + n \sum_i \gamma_i P^{(n)} = n(n-1) \sum_i \sigma^2 g_i^2 P^{(n-2)}. \quad (37)$$

При $n = 0$, одержуємо рівняння для розподілу $P = P^{(0)}$:

$$\partial_t P = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} J, \quad (38)$$

де потік J є першим моментом $P^{(1)}$. Для його одержання покладемо $n = 1$ та розглядаємо складові першого порядку по ε

$$J = -\varepsilon \sum_i \frac{1}{\gamma_i} \left(\phi_i P - \frac{\partial P^{(2)}}{\partial x_i} \right). \quad (39)$$

Другий момент $P^{(2)}$ одержується при $n = 2$ та розгляданні членів нульового порядку по ε :

$$P^{(2)} = \sigma^2 P, \quad (40)$$

де враховано $\gamma = g^2$.

Збираючи всі одержані вирази та повертаючись назад до континуального розгляду, одержуємо рівняння Фоккера–Планка для передемпфованої системи у вигляді

$$\partial_t P = - \int dr \frac{\delta}{\delta x(r)} \frac{1}{\gamma(x(r); \tau)} \left(\phi(x(r), \nabla) - \sigma^2 \frac{\delta}{\delta x(r)} \right) P. \quad (41)$$

Стационарні структури $x_s(\mathbf{r})$ відповідають екстремумам стаціонарного функціоналу густини ймовірності $P_s[x]$ та можуть бути одержані шляхом розв'язку варіаційної проблеми $\delta P_s[x] / \delta x = 0$. Остання пов'язана із розв'язком детерміністичної проблеми $\phi(x, \nabla) = 0$. Таким чином, уведений мультиплікативний шум не впливає ні на зміну модальності стаціонарної функції розподілу, ні на властивості найбільш ймовірних структур, що реалізуються поблизу найбільш ймовірних однорідних станів. Переходи між найбільш ймовірними стаціонарними однорідними станами контролюються α , β та ε .

З іншого боку цікаво проаналізувати фазові переходи в системі при зміні інтенсивності шуму. Крім того, із простих міркувань випливає, що великі флюктуації мають приводити до руйнування стаціонарного просторово модульованого стану. Отже, далі ми розглянемо фазові переходи між щільною ($\langle x \rangle > 1/2$) та розбавленою ($\langle x \rangle < 1/2$) фазами, трактованими у термодинамічному сенсі, що описуються статистично усередненими величинами. Для цього будемо розглядати поведінку середнього $\langle x \rangle$, дисперсію $\langle (\delta x)^2 \rangle$ та просторово кореляційну функцію $C(r) = \langle x(0)x(r) \rangle$.

Для проведення аналізу на стійкість напишемо Ланжевенове рівняння, що є еквівалентним до одержаного рівняння Фоккера–Планка для передемпфованої системи. Воно має вигляд

$$\partial_t x = \frac{1}{\gamma(x)} \left[\phi(x, \nabla) - \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial_x \gamma(x; \tau)}{\gamma(x; \tau)} \right] + \frac{1}{\sqrt{\gamma(x; \tau)}} \xi(r, t). \quad (42)$$

Тут, оскільки τ мала, але скінченна величина, динаміка середнього $\langle x \rangle$ може бути контрольована за допомогою τ навіть у передемпфованій границі.

Усереднюючи рівняння (42), одержуємо рівняння для першого статистичного моменту у наступному вигляді

$$\partial_t \langle x \rangle = \left\langle \frac{\phi(x, \nabla)}{\gamma(x; \tau)} \right\rangle - \sigma^2 \left\langle \frac{\partial_x \gamma(x; \tau)}{\gamma^2(x; \tau)} \right\rangle. \quad (43)$$

Розглядаючи відхил концентрації адсорбату від стаціонарного значення x_0 , що відповідає однорідному стійкому стану, усереднені флюктуації у лінійній аналізі можуть розглядатися, як

$\langle \delta x \rangle \equiv \langle x \rangle - x_0 = \langle \delta x(0) \rangle e^{\lambda(\kappa)t} e^{i\kappa r}$ де $\kappa = kL_d$. Тут часова змінна \tilde{t} вимірюється в одиницях $\gamma(x_0; \tau)$, $\rho_0 \equiv r_0 / L_d$. Відповідний інкремент λ визначається як

$$\lambda(\kappa) = \lambda(0) - \kappa^2 \left[1 - \varepsilon M(x_0) (1 + (1 - \rho_0^2 \kappa^2)^2) \right], \quad (44)$$

де

$$\lambda(0) = \partial_x f|_{x_0} + \frac{\tau \sigma^2}{\gamma(x_0; \tau)} \partial_{xxx}^3 f|_{x_0}. \quad (45)$$

Згідно зі стандартною теорією маємо, що у випадку $\lambda(\kappa) < 0$ всі відхилення від однорідного стану з часом експоненційно затухають і адсорбат однорідно заповнює підкладку. У випадку, коли $\lambda(\kappa) > 0$ при $\kappa \in [0, \kappa_c)$ та $\lambda(\kappa) < 0$ при $\kappa \in (\kappa_c, \infty)$ за умови, що $\lambda(0)$ набуває максимального значення, буде реалізовуватися сценарій фазового розшарування. Натомість, коли $\lambda(\kappa) > 0$ при $\kappa \in (\kappa_1, \kappa_2)$ в стаціонарному режимі в системі будуть існувати стійкі просторові структури адсорбату. Вони характеризуватимуться періодом κ_0 , що задовольняє умові $\kappa_1 < \kappa_0 < \kappa_2$.

Із діаграми стійкості, представлені на рис. 8, а видно, що врахування флюктуацій малої інтенсивності приводить до суттєвого звуження області бістабільності ($\lambda(0) > 0$). При цьому, збільшення інтенсивності флюктуацій приводить до розширення даної області. Діаграма стійкості стаціонарного стану до неоднорідних збурень показана на рис. 8, б. В області з $\lambda(k) > 0$ будуть реалізовуватись стійкі структури адсорбату. З рисунку видно, що область реалізації стійких структур адсорбату обмежена

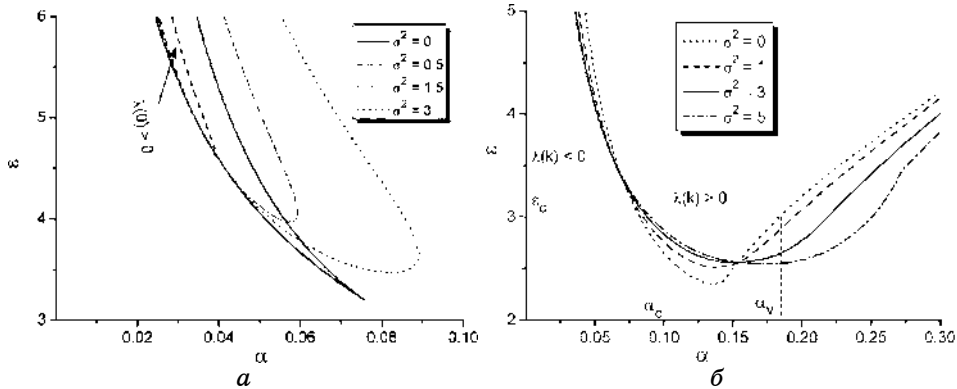


Рис. 8. Фазова діаграма стійкості стаціонарного стану до: а) однорідних збурень при $\tau = 0,1$ та $\beta = 0,1$; б) неоднорідних збурень при різних значеннях параметрів системи.⁸

значенням енергії взаємодії адсорбату ε_c знизу; ця область реалізується при невеликих значеннях коефіцієнта адсорбції $\alpha \in (\alpha_c; \alpha_v)$; врахування флюктуацій приводить до розширення інтервалу області параметрів, коли можливим буде формування стійких структур адсорбату.

Для дослідження статистичних властивостей процесу формування структур будемо розглядати поведінку структурного фактору $S(\kappa, t) = \langle \delta x_\kappa(t) \delta x_{-\kappa}(t) \rangle$. Згідно із лінеаризованим диференціальним рівнянням для відхилення $\delta x_{\pm\kappa}(t)$ динамічне рівняння на структурний фактор має вигляд

$$\frac{1}{2} \partial_t S(\kappa, t) = \omega(\kappa; \sigma^2) S(\kappa, t) + \sigma^2, \quad (46)$$

де $\omega(\kappa; \sigma^2) = \lambda(\kappa) - \tau \sigma^2 \partial_{xxx}^3 f|_{x_0} / 2\gamma(x_0; \tau)$ задає зростання (ми врахували складові до першого порядку по τ). 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, в залежності від σ^2 маємо два випадки: довгохвильовий розв'язок прямує до нуля при збільшенні σ^2 , тоді як короткохвильовий розв'язок зростає (див. рис. 9, а). Це означає, що при великих значеннях σ^2 , коли можливий лише один ненульовий короткохвильовий розв'язок, дія шуму індукує формування добре виражених структур. В околі стану з високою густиною x_{uHD} найбільш нестійка мода характеризується хвильовим числом

$$\kappa_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\varepsilon M(x_0) - 1}{\varepsilon \rho_0^2 M(x_0)}}. \quad (47)$$

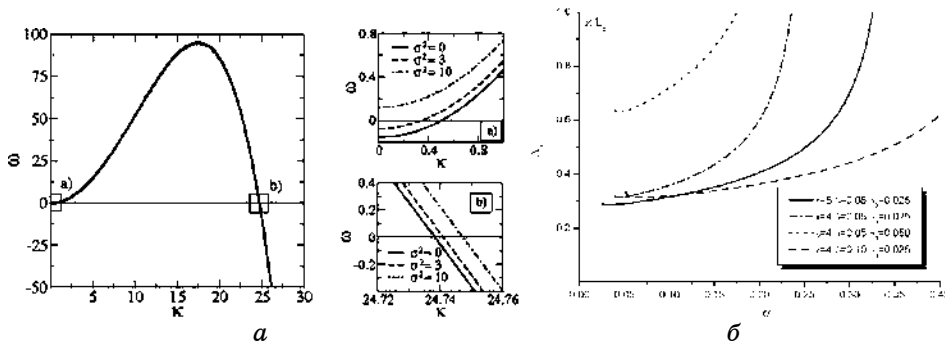


Рис. 9. Показник зростання при різних інтенсивностях шуму (а) та довжина хвилі найбільш нестійкої моди в околі однорідного стану з високою густиною x_{uHD} (б).⁹

Відповідна довжина хвилі Λ_0 , виміряна у одиницях дифузійної довжини, показана на рис. 9, б при різних значеннях керуючих параметрів. Видно, що найбільш нестійка мода має довжину хвилі $\Lambda_0 < L_d$; вона зростає зі збільшенням швидкості адсорбції.

4.2. Моделювання зміни морфології поверхневих структур

У даному підрозділі дослідимо еволюцію системи в рамках схеми числового моделювання. Всі симуляції було виконано на квадратній ґратниці розміром $L = 256\Delta x$ з періодичними межовими умовами та просторовим шагом $\Delta x = 0,5$; $\Delta t = 0,00025$ — шаг інтегрування за часом. Загальний розмір ґратниці складав $L = 12,8L_d$. У якості початкових умов було обрано Гаусів розподіл із: $\langle x(\mathbf{r}, 0) \rangle = 0,1$, $\langle (\delta x(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0,1$, де $x(\mathbf{r}, t) \in [0, 1]$. Одержані результати є топологічно ідентичними для різних реалізацій шуму. Для забезпечення інтерпретації Ланжевенового рівняння (42) за Стратоновичем ми використовували Мільштейнів алгоритм.

У попередньому розділі для детерміністичної системи було показано, що у двовимірних системах організація просторових структур буде періодичною, а самі структури матимуть вигляд окремих островів або формуватимуть лабиринтну структуру. У випадку малих значень енергії взаємодії на ранніх стадіях спостерігаються відокремлені острови фази із високою густиною (щільної фази). На пізніх стадіях росту островів їх кількість збільшується, що приводить до взаємодії між ними. В рамках такого процесу острови орієнтуються у такий спосіб, аби запобігти утворенню нових островів в околі кожного існуючого. В роботі [11] було показано, що два острови можуть взаємодіяти у випадку коли відстань між ними буде меншою за певну характеристичну довжину. Це означає, що при симуляціях на квадратній ґратниці всі острови намагатимуться бути розподілені у такий спосіб, аби забезпечити еквівалентну відстань між ними в усіх можливих напрямках. Таким чином, форма островів матиме відхилення від сферичної, що передбачається симетрією операторів у рівнянні (42), внаслідок представлення просторових операторів на квадратній двовимірній ґратниці. Аналогічні результати були одержані та обговорені у роботах [11, 15, 16]. Збільшенні впливу нелінійних ефектів приводить до сильної взаємодії між островами, та, як результат, до зміни форми островів на квадратній ґратниці для забезпечення однакової взаємодії (разом із еквівалентної відстанню) між островами в усіх можливих напрямках. Таким чином, найбільш сильна взаємодія між островами спостерігається поблизу їхніх меж з максимальної кривизною. На наступній стадії (Оствальдове визрівання) це приводить до формування лабиринтної структури із орієнтацією у напрямках діагоналей квадратної ґратниці. Використана у наших симуляціях процедура представлення

просторових операторів на квадратній двовимірній ґратниці може бути використана для моделювання процесів формування поверхневих структур у процесах вирощування металу на металі для кристалічних систем із кубічною симетрією. Для моделювання процесів формування структур у системах, що мають гексагональну симетрію, необхідно використовувати відповідне представлення просторових операторів на трикутній ґратниці. Це приведе до формування островів з більш симетричною формою. У такому випадку орієнтація структур буде слідувати гексагональній симетрії (див. обговорення у наступному підрозділі). Незалежно від типу ґратниці (квадратна чи трикутна), основні статистичні результати якісно залишаються незмінними.

Типову еволюцію системи при різних значеннях інтенсивності шуму подано на рис. 10. З рисунка видно, 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 острови адсорбату. При збільшенні інтенсивності шуму реалізується структурний перехід від відокремлених структур адсорбату до страйпів (видовжених структур) через лабіринтну структуру (дивись колонки при $\sigma^2 = 1$, $\sigma^2 = 2$ та $\sigma^2 = 4$ на рис. 10). Подальше збільшення інтенсивності шуму приводить до дезорганізації страйпів у острови, що постійно змінюють свою форму. Такі структури є нестационарними (див. колонку при $\sigma^2 = 6$ на рис. 10). Оскільки σ^2 пов'язано із температурою теплової бані, такі процеси можуть

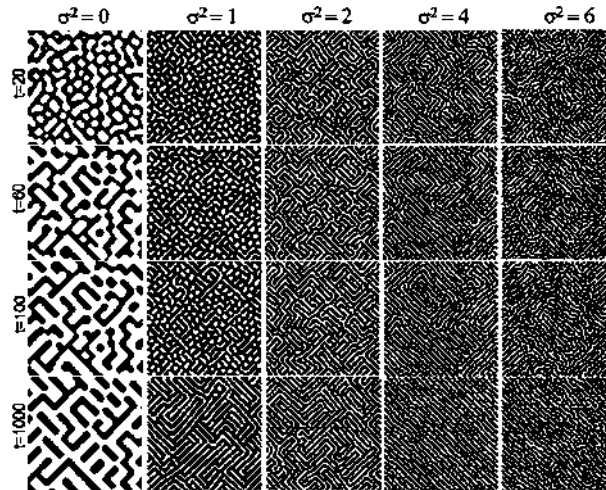


Рис. 10. Еволюція системи при $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$ та різних значеннях інтенсивності шуму σ^2 .¹⁰

бути пояснені наступним чином. При малих σ^2 флюктуації збільшують ефективну швидкість десорбції і замість великих островів адсорбату маємо великий набір маленьких островів. Збільшення інтенсивності шуму σ^2 приводить до того, що процеси просторової взаємодії разом із флюктуаціями, 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.

Для ілюстрації властивостей вказаних процесів нами розраховані середні значення $\langle x \rangle$ та $\langle (\delta x)^2 \rangle$, результати подано на рис. 11. З рисунка видно, що дія шуму призводить 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 флюктуації прискорюють дестабілізацію початкового стану $x = 0$. Таким чином, із збільшенням інтенсивності внутрішніх флюктуацій реалізуються два фазових переходи: перший пов'язаний із переходом між упорядкованими щільною та розбавленою фазами, а другий — із переходом від упорядкованої до хаотичної конфігурації. Для дослідження цих фазових переходів далі розглянемо стаціонарну картину. На рисунку 12 наведено залежності вели-

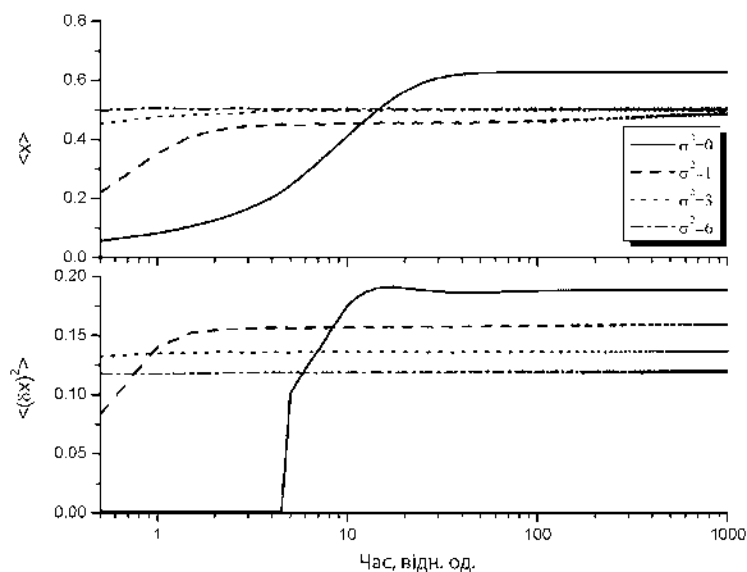


Рис. 11. Еволюція середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle$ та дисперсії $\langle (\delta x)^2 \rangle$ при різних значеннях інтенсивності шуму σ^2 та $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$.¹¹

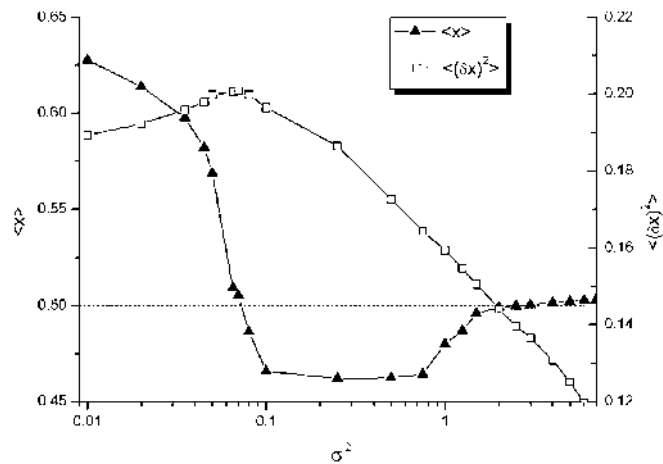


Рис. 12. Стаціонарні значення середньої концентрації та дисперсії при $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$.¹²

чин $\langle x \rangle$ та $\langle (\delta x)^2 \rangle$ від інтенсивності шуму усереднених за великим часовим інтервалом, коли система досягла стаціонарного стану. Тут середнє значення $\langle x \rangle$ спадає при малих σ^2 та потім починає зростати з інтенсивністю шуму; при великих σ^2 воно приймає критичне значення $\langle x \rangle = 1/2$, що розділяє щільну з $\langle x \rangle > 1/2$ та розбавлену з $\langle x \rangle < 1/2$ фази. Таким чином можна стверджувати, що при малих значеннях інтенсивності шуму система із більшою ймовірністю буде знаходитись у щільній фазі. Зі збільшенням інтенсивності флюктуацій зростає ефективна швидкість десорбції, завдяки чому реалізується розбавлена фаза. Слід відмітити, що в околі критичного значення інтенсивності шуму, коли $\langle x \rangle$ переходить через значення $1/2$, дисперсія $\langle (\delta x)^2 \rangle$ має явно виражений пік. Цей пік означає зростання флюктуацій в околі точки фазового переходу. При великих σ^2 величина $\langle x \rangle$ монотонно досягає значення $1/2$. У такому разі ніяких принципових відмінностей у поведінці $\langle (\delta x)^2 \rangle$ не спостерігається, що свідчить про те, що система переходить у так звану безладну конфігурацію, коли атоми можуть бути адсорбовані або десорбовані із однаковою ймовірністю.

Для проведення більш детальної аналізи встановлених фазових переходів далі розглянемо стаціонарну двоточкову кореляційну функцію $C(r) = \langle x(0)x(r) \rangle$ при різних значеннях інтенсивності шуму, поведінку якої представлено на рис. 13. З рисунка видно, що період осциляцій $C(r)$, що визначає період структур, зменшується при збільшенні інтенсивності шуму. Крім того, швидкість зменшення залежить від інтенсивності шуму: при $\sigma^2 = 0,035$ осциляції затухають швидше, ніж при $\sigma^2 = 0$ та $\sigma^2 = 0,06$; пода-

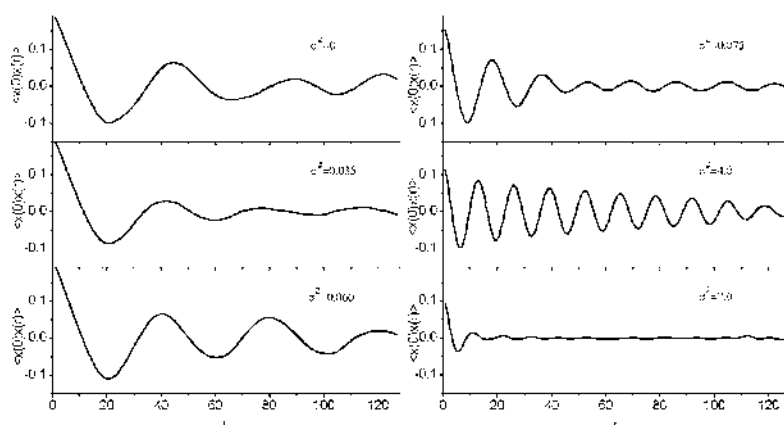


Рис. 13. Двоточкова кореляційна функція $C(r) = \langle x(0)x(r) \rangle$ при різних значеннях інтенсивності шуму σ^2 та $t = 1000$. Інші параметри: $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$.¹³

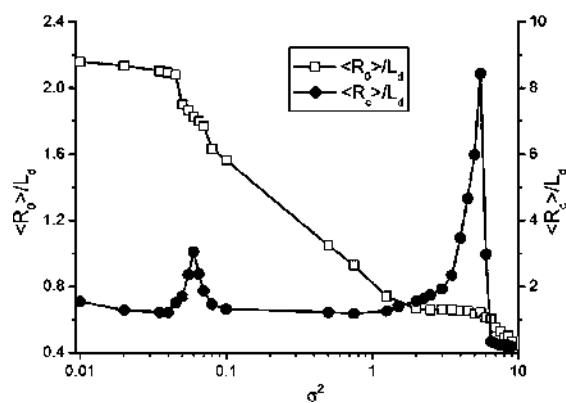


Рис. 14. Залежність середнього періоду структур $\langle R_0 \rangle$ і радіуса кореляції $\langle R_c \rangle$ від інтенсивності шуму σ^2 при $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$.¹⁴

льше збільшення інтенсивності шуму приводить до швидкого затухання осциляцій; при $\sigma^2 = 4$ таке затухання уповільнене, у порівнянні з випадком $\sigma^2 = 7$. При таких досить великих інтенсивностях шуму формується просторова стохастична конфігурація адсорбату. Одержані дані можуть бути апроксимовані кривою $C(r) = Ae^{-r/\langle R_c \rangle} \sin(2\pi r / \langle R_0 \rangle - \varphi_0)$, де A , $\langle R_c \rangle$, φ_0 та $\langle R_0 \rangle$ — параметри апроксимації. Тут $\langle R_0 \rangle$ та $\langle R_c \rangle$ пов'язані із періодом структур та радіусом кореляції відповідно, залежності яких від інтенсивності шуму подано на рис. 14.

Видно, що $\langle R_0 \rangle$ монотонно спадає з інтенсивністю шуму, у той час як радіус кореляції $\langle R_c \rangle$ залежить від інтенсивності шуму

більш складним чином. Перш за все залежність $\langle R_c \rangle(\sigma^2)$ має явно виражений пік на малих інтенсивностях шуму σ^2 , що означає збільшення флюктуацій 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, відповідає переходу між просторово упорядкованими щільною та розбавленою фазами, має основні характеристики критичного фазового переходу. Дійсно, він характеризується збільшенням флюктуацій поля покриття та кореляційного радіуса в околі точки фазового переходу; ефективний параметр порядку $\langle |x - 1/2| \rangle$ неперервним чином ілюструє критичні асимптотики коли σ^2 наближається до критичного значення. Другий фазовий перехід також є неперервним, але тут не спостерігається збільшення флюктуацій в околі точки переходу, а реалізується аномальна поведінка радіуса кореляції. Даний фазовий перехід відповідає формуванню неупорядкованої фази з хаотичною просторовою конфігурацією адсорбату.

Далі розглянемо поведінку сферично усередненого структурного фактору, динаміку якого представлено на рис. 15 для різних значень інтенсивності шуму. Видно, 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:

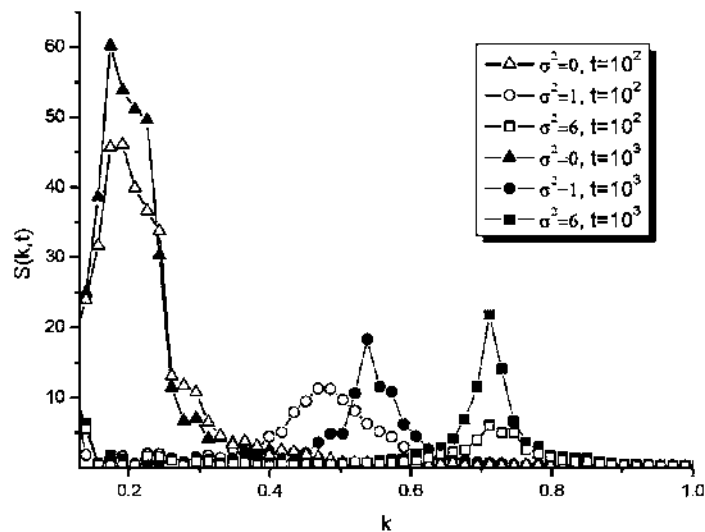


Рис. 15. Еволюція структурного фактору при різних значеннях інтенсивності шуму σ^2 та $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$.¹⁵

сформовані спочатку великі острови реорганізуються у острови з меншим періодом. Отже, шум може змінювати ефективний розмір просторових структур. Детальну аналізу залежності розміру структур адсорбату при зміні інтенсивності внутрішнього шуму буде наведено у розд. 6.

4.3. Залежність форми структур від симетрії ґратниці

У даному підрозділі проаналізуємо відмінність у формі просторових структур (островів та лабіринтної структури) при симуляціях на ґратницях з квадратною та трикутною симетріями. Для такої аналізу виберемо ідентичні значення параметрів системи для моделювання на обох ґратницях. При моделюванні процесів структуроутворення на квадратній ґратниці існує два хвильових вектори $\mathbf{k}_1 = k\mathbf{e}_x$ та $\mathbf{k}_2 = k\mathbf{e}_y$. Отже орієнтація островів адсорбату буде визначатися напрямками, пов'язаними із положеннями найближчих сусідів на ґратниці, а саме, x та y . Таким чином, острови будуть взаємодіяти у цих напрямках, що приводить до формування лабіринтної структури (або видовжених структур) вздовж діагоналей квадратної ґратниці (див. рис. 10). Процедура представлення просторових операторів на квадратній двовимірній ґратниці може бути використана для моделювання процесів формування поверхневих структур у процесах вирощування металу на металі для кристалічних систем із кубічною симетрією, наприклад Ag на Cu(110) (див. [9, 45, 57]). У випадку трикутної/гексагональної симетрії маємо три хвильових вектори, розді-

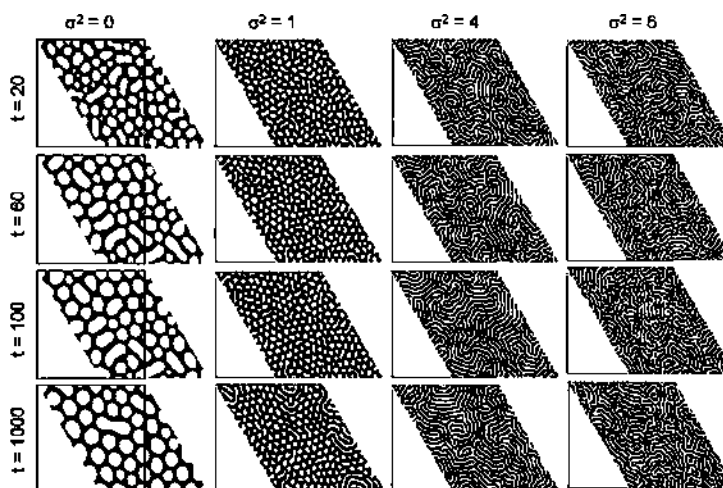


Рис. 16. Еволюція системи на трикутній ґратниці при: $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$ та різних значеннях інтенсивності шуму σ^2 .¹⁶

лені кутом $2\pi/3$. Таким чином взаємодія островів буде спостерігатися у напрямках цих хвильових векторів згідно із положеннями найближчих сусідів на трикутній ґратниці. Дискретне представлення просторових операторів на трикутній ґратниці може бути застосовано для моделювання процесів формування структур у системах із гексагональною симетрією, наприклад, Zr, Zn, Ru у площині (0001) [58–60]. На рисунку 16 наведено часові зрізи еволюції системи на трикутній ґратниці, що відповідають часовим зрізам наведеним на рис. 9 при $\sigma^2 = 0$, $\sigma^2 = 1$, $\sigma^2 = 4$, $\sigma^2 = 6$. З рисунка видно, що при $\sigma^2 = 0$ острови мають сферичну форму, порівняно із результатами моделювання на квадратній ґратниці (див. першу колонку на рис. 9). При великих інтенсивностях шуму формуються лабіринтні структури, орієнтовані у трьох напрямках на пізніх стадіях еволюції. Зі збільшенням інтенсивності шуму період структур зменшується, як і було у випадку квадратної ґратниці.

5. ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ НА РАННІХ СТАДІЯХ КОНДЕНСАЦІЇ

При вивченні процесів формування нанорозмірних структур у процесах конденсації з газової фази зазвичай вважається, 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 є неможливими. 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 [36, 38].

У даному розділі нами досліджено вплив локальної зміни температури поверхні на процеси формування структур адсорбату при конденсації з газової фази з урахуванням нерівноважних реакцій, що відповідають за формування стійких димерів. Встановлено вплив коефіцієнта теплопровідності, швидкості перегріву поверхні та часу релаксації поля температури на перехідну динаміку системи.

5.1. Модель адсорбції–десорбції з урахуванням локальних змін поля температури

За умови, коли температура поверхні може локально змінюватись у

процесах адсорбції/десорбції, повний стаціонарний потік (5) можна переписати наступним чином: $\mathbf{J} = -DM(x)\nabla(\mu(x, T)/T)$, де μ — хемічний потенціал, зв'язаний із вільною енергією F стандартним чином: $\mu = \delta F / \delta x$. У такому разі хемічний потенціал μ є функцією концентрації та температури, що для повного потоку адсорбату дає

$$\mathbf{J} = -D \frac{M(x)}{T} \left(\left. \frac{\partial \mu}{\partial x} \right|_T \nabla x + \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_x \nabla T - \frac{\mu}{T} \nabla T \right). \quad (48)$$

Врахування того, що температура локально збільшується, коли атом з газової фази досягає підкладинки і стає адатомом, а процеси десорбції призводять до локального охолодження поверхні, надає змогу записати рівняння еволюції поля температури поверхні у наступному вигляді:

$$C\rho\partial_t T = -\frac{\gamma_0}{h}(T - T_0) + \chi\Delta T + \eta\partial_t x. \quad (49)$$

Тут C — питома теплоємність; ρ — густина; T_0 — температура теплової бані (середовища); γ — коефіцієнт передачі тепла; h — товщина плівки; χ — коефіцієнт теплопровідності. Перший член у рівняння (49) визначає релаксацію температури поверхні до температури теплової бані T_0 ; другий доданок відповідає за дифузійні процеси; останній член, що характеризується коефіцієнтом перегріву поверхні η , визначає інтенсивність локальної зміни температури при зміні концентрації адсорбату у процесах адсорбції–десорбції.

Для подальшої аналізи зручніше перейти до знерозмірнених змінних. Для цього, як і в попередніх розділах, вимірюватимемо час у величинах k_d , уведемо дифузійну довжину $L_d \equiv \sqrt{D/k_d}$ і безрозмірні величини $\theta = T/T_0$, $\varepsilon = \varepsilon/T_0$, $\nu = k_d C\rho h/\gamma_0$, $\chi' = \chi h/\gamma_0$, $\eta' = \eta h/\gamma_0 T_0$. У такому разі, опускаючи штрихи, система рівнянь на концентрацію адсорбату та поле температури набуває наступного вигляду:

$$\begin{cases} \partial_t x = R(x, \theta) - L_d^2 \nabla \cdot \mathbf{J} + \xi(\mathbf{r}, t), \\ \nu \partial_t \theta = (1 - \theta) + \chi' \Delta \theta + \eta' \partial_t x, \end{cases} \quad (50)$$

де ν — безрозмірний час релаксації поля температури. Загальний потік адсорбату має вигляд:

$$\mathbf{J} = -D\nabla x + D \frac{\varepsilon}{\theta} M(x) \left[\nabla x + \nabla L_{SH} x - \frac{x}{\theta} \nabla \theta \right]. \quad (51)$$

У даному розділі ми узагальнимо реакційну складову $R(x, \theta)$ з

урахуванням того, що димери, які формуються з ймовірністю β є стійкими, а отже, атом з газової фази може адсорбуватися на місця, вільні від адатомів та їх комплексів (димерів):

$$R(x, \theta) = \alpha(1 - x - \beta x^2) - x e^{-2\epsilon x/\theta} - \beta x^2. \quad (52)$$

Легко бачити, що врахування такої умови приводить до перенормування швидкості нерівноважних реакцій $\beta = \beta(1 + \alpha)$.

Система рівнянь (50) є узагальненим модельом для опису процесу формування нанорозмірних структур адсорбату при конденсації з газової фази, що враховує локальні зміни температури поверхні при проходженні процесів адсорбції та десорбції. Оскільки опис системи проводиться на мезоскопічному рівні, досліджуючи концентрацію адсорбату, то необхідним є врахування ефектів перерозподілу адатомів на мікроскопічному рівні. Для забезпечення цієї умови до рівняння для еволюції концентрації адсорбату уведено стохастичне джерело $\xi(\mathbf{r}, t)$. У найпростішому випадку флюктуації вибираються у вигляді білого Гаусового шуму із наступними властивостями: $\langle \xi \rangle = 0$, $\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = \sigma^2 \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$; σ^2 — інтенсивність флюктуацій.

5.2. Вплив зміни температури поверхні на стійкість поверхневих структур

Даний підрозділ присвячено з'ясуванню впливу локальних змін температури поверхні на стійкість системи. Для цього спочатку знайдемо стаціонарні стани системи (50), нехтуючи просторовими кореляціями. Легко бачити, що стаціонарне значення температури поверхні $\theta_{st} = 1$. При цьому стаціонарне значення концентрації адсорбату x_{st} можна одержати як розв'язок рівняння $R(x_{st})|_{\theta=1} = 0$. Згідно зі стандартним підходом, усереднимо систему рівнянь (50) за шумом та лінеаризуємо її в околі однорідних стаціонарних станів. Далі будемо матрицю стійкості та знаходимо Ляпунові показники $\lambda = \lambda_0 + \lambda(\kappa)$, де $\kappa \equiv kL_d$, $\lambda(\kappa) = -\kappa^2 \{1 - \epsilon M(x_{st})(1 - \rho_0^2 \kappa^2)^2\}$ та $\lambda_0 = \partial_x R(x, \theta = 1)$. У результаті одержуємо фазову діаграму $\epsilon(\alpha)$, що ілюструє область $\lambda(\kappa) > 0$, коли в на поверхні виникатимуть стійкі структури адсорбату. Результати розрахунків представлено на рис. 17, а. Тут, в області А у процесі конденсації з газової фази будуть формуватися відокремлені структури адсорбату на підкладинці. Типову залежність показника стійкості $\lambda(\kappa)$ в області А наведено на вставці до рис. 17, а суцільною кривою. Тут показник Ляпунова набуває максимального значення при $\kappa = \kappa_0$, яке визначає період

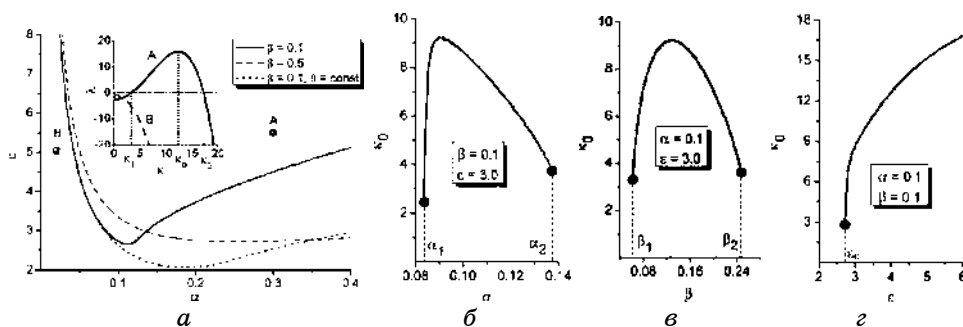


Рис. 17. Фазова діаграма стійкості системи до неоднорідних збурень (а). При значеннях параметрів з області А на поверхні будуть формуватися відокремлені стійкі структури адсорбату. В області В поверхня буде однорідною. Залежності показника стійкості від хвильового числа в областях А та В подано на вставці. Залежності періоду структур від параметрів системи подано на рисунках б), в) та г).¹⁷

структур. Поза обмеженої області (область В) маємо однорідний розподіл адсорбату без структур; показник стійкості є негативним при всіх значеннях хвильового числа κ (див. штрихову криву на вставці до рис. 17, а). Варто відмітити, що врахування локальних змін температури поверхні приводить до звуження області параметрів (область А), коли формуються стійкі структури адсорбату (порівняй суцільну та пунктирну криві). Збільшення інтенсивності нерівноважних реакцій β приводить до розширення області А (порівняй суцільну та штрихову криві).

Період просторових збурень κ_0 в області А істотно залежить від основних параметрів системи, що показано на рис. 17, б–г. Так, при фіксованих β та ε збільшення α приводить до немонотонної залежності періоду структур κ_0 (див. рис. 17, б): починаючи зі значення α_1 (нижня границя області А) він зростає, досягає максимального значення, та потім спадає. Коли α стає більшим за α_2 (верхня границя області А) структури адсорбату, внаслідок взаємодії, формують один перколяційний кластер. Аналогічна залежність періоду структур спостерігається при зміні β та фіксованих значеннях ε та α (див. рис. 17, в). Збільшення енергії взаємодії ε починаючи з 0 приводить до монотонного збільшення періоду структур при постійних α та β (див. рис. 17, г).

5.3. Просторове упорядкування температури зростаючої поверхні

У даному розділі будемо використовувати метод числових симуляцій для дослідження впливу локальних змін температури адсорбату на динаміку формування островів адсорбату та виявлення умов

структурування поля температури. Для цього будемо чисельно розв'язувати систему рівнянь (50) на двовимірній трикутній ґратниці $L \times L$ з лінійним розміром $L = 256\Delta x$ та періодичними граничними умовами. При проведенні числових симуляцій зафіксуємо основні параметри системи, поклавши $\alpha = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$, $\beta = 0,1$, $\sigma^2 = 0,1$, та сконцентруємо нашу увагу на дослідженні впливу зміни коефіцієнта теплопровідності χ , часу релаксації поля температури ν та коефіцієнта перегріву поверхні η на динаміку та статистичні властивості процесу росту островів адсорбату та характер структурування поля температури. Інтегрування системи рівнянь (50), як і у попередніх розділах, будемо проводити з просторовим кроком $\Delta x = 0,5$ та кроком за часом $\Delta t = 0,00025$. У якості початкових умов для поля концентрації адсорбату $x(\mathbf{r}, t)$ виберемо $(x(\mathbf{r}, 0)) = 0$, $\langle (\delta x(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0,1$; для поля температури $\theta(\mathbf{r}, t)$ покладемо $\langle \theta(\mathbf{r}, 0) \rangle = 1,0$, $\langle (\delta \theta(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = \eta \langle (\delta c(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle$. Моделювання будемо про-

водити на ґратниці з гексагональною симетрією. Типову ілюстрацію динаміки поля концентрації адсорбату представлено на рис. 18.

Слід зауважити, що варіація параметрів, що визначають вплив температури, не має суттєвого впливу на морфологію структур адсорбату, порівняно із випадком постійної температури. У процесі еволюції системи, починаючи з рівномірного розподілу (див. рис. 18 при $t = 0$), концентрація адсорбату на підкладинці зростає (див. рис. 18 при $t = 10$). При досяганні певного пересичення, внаслідок взаємодії адатомів, на підкладинці починають формуватися відокремлені острови адсорбату (див. рис. 18 при $t = 20$). При подальшому процесі осадження ці острови взаємодіють між собою у такий спосіб, що острови із розміром менше певного

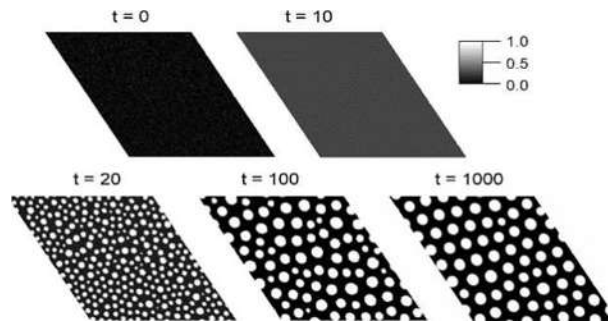


Рис. 18. Типові ілюстрації поля концентрації адсорбату $x(\mathbf{r}, t)$ при $\chi = 5,0$, $\nu = 0,1$, $\eta = 0,1$ та різних моментах часу.¹⁸

критичного значення аніглюють, тоді як великі острови продовжують зростати з часом (див. рис. 18 при $t = 100$). У стаціонарному режимі на підкладинці формується стійка конфігурація структур адсорбату.

Для детального дослідження динаміки формування островів адсорбату будемо аналізувати часову залежність основних статистичних моментів, що зводяться до середньої концентрації адсорбату $\langle x(\mathbf{r}, t) \rangle$, середньої температури поверхні $\langle \theta(\mathbf{r}, t) \rangle$, та відповідних дисперсій $\langle (\delta x(\mathbf{r}, t))^2 \rangle$ та $\langle (\delta \theta(\mathbf{r}, t))^2 \rangle$. Спочатку детально розглянемо динаміку середніх $\langle x(\mathbf{r}, t) \rangle$ та $\langle \theta(\mathbf{r}, t) \rangle$, що представлено на рис. 19 при різних значеннях χ , η та ν .

Спочатку розглянемо залежність $\langle x(t) \rangle$, що подано на вставці до рис. 19 для випадку $\chi = 5, 0$, $\nu = 0, 1$, $\eta = 0, 1$. З результатів числового моделювання слідує, що ні χ , ні η , ні ν 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 по досягнанні максимального значення починає спадати. З рисунку 19 видно, що на ранніх часах еволюції системи середня температура підкладки залежить від ν та η і не залежить від χ . Розглянемо детально еволюцію $\langle \theta(t) \rangle$. Зі збі-

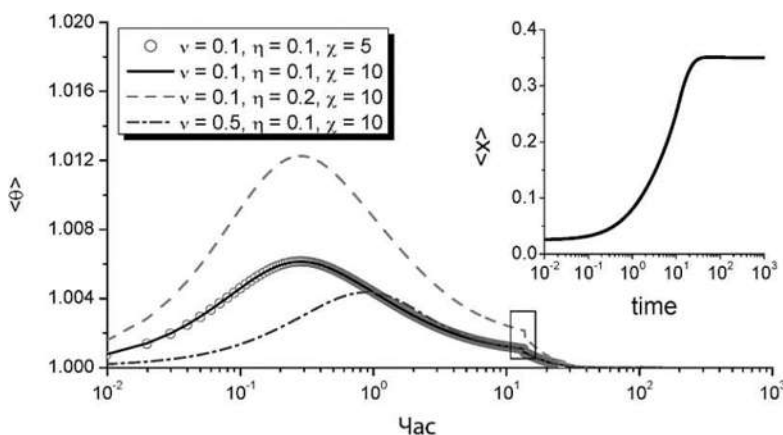


Рис. 19. Еволюція середньої температури поверхні $\langle \theta \rangle$ при різних значеннях коефіцієнта теплопровідності χ , часу релаксації поля температури ν та коефіцієнта перегріву поверхні η . Часова залежність середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle$ подана на вставці; вона є інваріантною до зміни як χ , так і η й ν .¹⁹

льшенням коефіцієнта перегріву поверхні η максимальне значення середньої температури поверхні збільшується (пор. суцільну та штрихову криві). Збільшення часу релаксації поля температури ν приводить до зменшення максимального значення $\langle \theta \rangle$ (пор. суцільну та штрих-пунктирну криві). Більш того, при великих ν температура поверхні досягає максимального значення пізніше, ніж при малих ν . Зміна коефіцієнта теплопровідності χ не впливає ні на максимальне значення температури поверхні, ні на час досягання цього максимуму (пор. суцільну криву та символи). Варто відмітити, що у певний момент часу, коли середня концентрація адсорбату продовжує монотонно зростати, середня температура адсорбату різко зменшується (див. виділений фрагмент на рис. 19). Після стрибку температура поверхні монотонно спадає до значення температури зовнішнього середовища $\theta_{st} = 1$. Швидкість такого спадання визначається коефіцієнтом перегріву поверхні η та не залежить ні від часу релаксації поля температури ν , ні від коефіцієнта теплопровідності χ [60]. При цьому, зі зменшенням коефіцієнта теплопровідності така стрибкоподібна поведінка середньої температури поверхні спостерігається на більш пізніх часах еволюції системи [61]. З фізичної точки зору ефект такого різкого зменшення середньої температури пов'язано з різким збільшенням розсіювання тепла. Природа цього, в свою чергу, можливо пов'язана з виникненням нелінійних структур, що і веде до якісного збільшення розсіювання тепла.

Для більш детальної аналізи даного перехідного режиму розглянемо залежності дисперсій полів концентрації та температури. Як відзначалося раніше, дисперсія поля концентрації адсорбату $\langle (\delta x)^2 \rangle$ може бути асоційована з параметром порядку для процесу формування структур адсорбату. Якщо $\langle (\delta x)^2 \rangle = 0$, то адсорбат рівномірно розподілений по всій підкладинці і структуроутворення є неможливим. Зростання $\langle (\delta x)^2 \rangle$ з часом означає реалізацію процесів упорядкування, що приводить до формування відокремлених структур адсорбату на підкладинці. Якщо на великих часових інтервалах величина $\langle (\delta x)^2 \rangle$ приймає постійне ненульове значення, то процеси упорядкування вважаються завершеними, і ми приходимо до стаціонарного режиму еволюції системи. Аналогічним чином можна судити про перерозподіл поля температури, досліджуючи поведінку $\langle (\delta \theta)^2 \rangle$.

Спочатку детально проаналізуємо еволюцію дисперсії поля концентрації адсорбату $\langle (\delta x)^2 \rangle$, що подано на рис. 20. Розглянемо часову залежність $\langle (\delta x)^2 \rangle$ при $\chi = 10,0$, $\eta = 0,1$ та $\nu = 0,1$ показану суцільною кривою на рис. 20, а. На початкових стадіях еволюції системи маємо $\langle (\delta x)^2 \rangle = 0$, що означає реалізацію однорідного розподілу адсорбату по всій підкладинці (див. рис. 18 при $t = 10$). При $t = t_c$ параметр порядку починає зростати, що

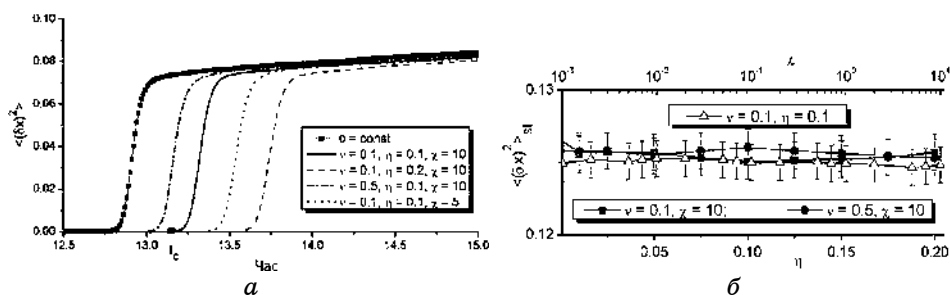


Рис. 20. Залежності параметра порядку $\langle(\delta x)^2\rangle$ на ранніх стадіях еволюції системи при різних значеннях χ , η та ν (а). Залежності стаціонарного значення параметра порядку $\langle(\delta x)^2\rangle_{st}$ від параметрів системи (б).²⁰

означає реалізацію процесів упорядкування. При $t > t_c$, внаслідок взаємодії адатомів, починають формуватися відокремлені структури адсорбату (див. рис. 18 при $t = 20$). При подальшій еволюції системи параметр порядку зростає і відбувається перебудова структур адсорбату, коли малі структури зникають, а великі продовжують зростати (див. рис. 18 при $t = 100$). У стаціонарному режимі параметр порядку набуває постійне ненульового значення — формується стаціонарна картина розподілу адсорбату по підкладинці з відокремленими структурами (див. рис. 18 при $t = 1000$). З рисунку 20, а видно, що збільшення коефіцієнта перегріву поверхні η приводить до збільшення часу t_c , а отже, до затримки процесів упорядкування (див. суцільну та штрихову криві). Збільшення часу релаксації поля температури ν приводить до прискорення процесів упорядкування (див. суцільну та штрих-пунктирну криві). Зменшення коефіцієнта теплопровідності χ приводить до збільшення часу t_c (пор. суцільну та пунктирну криві). При цьому, стаціонарне значення параметра порядку, в рамках похибки обчислень, не залежить ні від часу релаксації поля температури ν , ні від коефіцієнта перегріву поверхні η , ні від коефіцієнта теплопровідності χ (див. рис. 20, б).

Тепер проаналізуємо часові залежності параметру порядку для поля температури $\langle(\delta\theta)^2\rangle$, подані на рис. 21, а. Розглянемо випадок $\chi = 10,0$, $\eta = 0,1$ та $\nu = 0,1$, що представлено суцільною кривою на рис. 21, а. З одержаних результатів випливає, що на часових інтервалах $t \in [0, t_c)$ параметр порядку $\langle(\delta\theta)^2\rangle = 0$. Таким чином, температура в кожній точці поверхні істотно не відрізняється від середньої. Починаючи з моменту часу $t = t_c$, параметр порядку зростає. Це означає, що на поверхні можна виділити області з підвищеним і заниженим значенням температури. В момент часу $t = t_m$ параметр

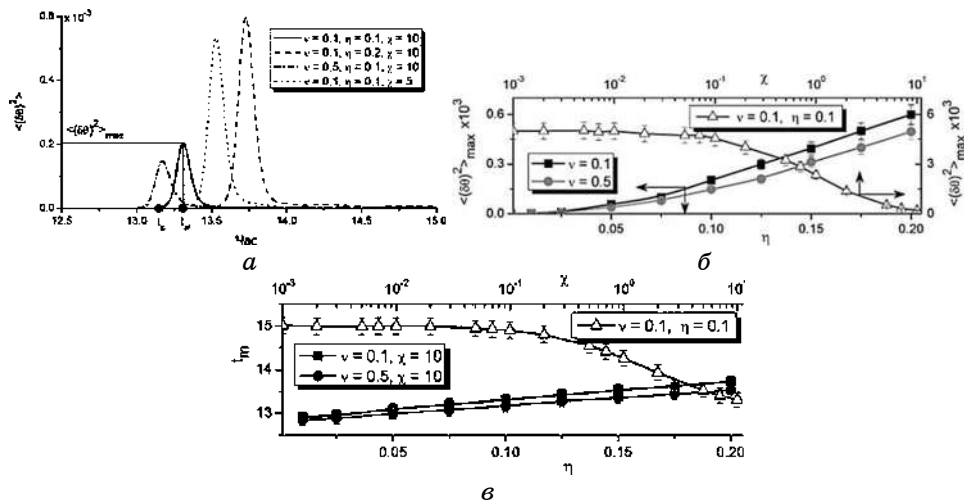


Рис. 21. Залежності: дисперсії поля температури $\langle(\delta\theta)^2\rangle$ на ранніх стадіях еволюції системи (а); максимального значення дисперсії поля температури $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{\max}$ (б); та відповідного моменту часу t_m (в) при різних значеннях χ , η та ν .²¹

порядку сягає 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 реверсивним чином. Вони спостерігаються у вузькому часовому інтервалі, коли на поверхні починають формуватися відокремлені острови адсорбату. З аналізу часових залежностей параметру порядку поля температури $\langle(\delta\theta)^2\rangle$ впливає, що: а) збільшення коефіцієнта перегріву поверхні η 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 штрих-пунктирну криві); зменшення теплопровідності приводить до збільшення t_m та $\langle(\delta\theta)^2\rangle_{\max}$ (пор. суцільну та пунктирну криві). Початок формування структур 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 χ , η та ν подано на рис. 21, б. З рисунка видно, що максимальне значення дисперсії поля температури повільно зростає з коефіцієнтом перегріву поверхні η ; зміна часу релаксації поля температури суттєво не впливає на $\langle (\delta\theta)^2 \rangle_{\max}$ (див. криві з кружечками та квадратами на рис. 21, б). При цьому, зменшення коефіцієнта теплопровідності збільшує максимальне значення дисперсії поля температури на порядок (див. криву з трикутниками на рис. 21, б). Отже, при малих але скінчених значеннях коефіцієнта теплопровідності в обмеженому часовому інтервалі матимуть місце добре виражені процеси структуроутворення поля температури. Залежності моменту часу t_m подано на рис. 21, в при різних ν від η (див. криві з кружечками та квадратами на Рис. 21, в) та від χ (див. криву з трикутниками на рис. 21, в).

На рисунку 22 представлено ілюстрації часової еволюції поля концентрації адсорбату (зліва) та температури поверхні (справа) при $\nu = 0,1$, $\eta = 0,2$ та $\chi = 1,0$ в часовому інтервалі реверсивної поведінки дисперсії поля температури. З рисунка видно, що при $t < t_c$ як поле концентрації адсорбату, так і поле температури характеризуються однорідним розподілом без будь яких структур (див рис. 22 при $t = 15,0$). При подальшій еволюції системи про-

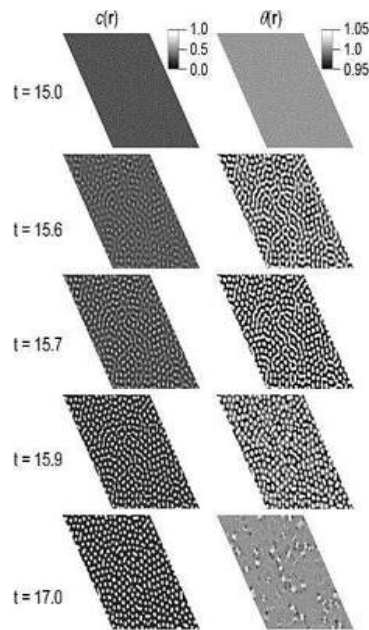


Рис. 22. Еволюція поля концентрації адсорбату $x(\mathbf{r}, t)$ (лівий стовпчик) та поля температури $\theta(\mathbf{r}, t)$ (правий стовпчик) при $\nu = 0,1$, $\eta = 0,2$ та $\chi = 1,0$.²²

цеси самоорганізації починають відігравати важливу роль, і при $t = t_c$, де $t_c \approx 15,3$ для фіксованих параметрів системи, на підкладці починають формуватися острови адсорбату (див. ліву колонку на рис. 22 при $t = 15,6$). Такі малі кластери адсорбату є більш гарячими, ніж підкладка (див. розподіл поля температури на рис. 22 при $t = 15,6$). У момент часу $t = t_m$, де $t_m \approx 15,7$, середній розмір структур адсорбату зростає, різниця температур островів адсорбату та підкладки стає максимальною. На наступних стадіях еволюції системи відбувається перебудова островів адсорбату згідно із схемою, представленою на рис. 18, 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 цього встановлено, що різке зменшення середньої температури поверхні може бути ознакою появи періодичної структури теплового поля. При цьому, в стаціонарному режимі температура поверхні зрівнюється з температурою зовнішнього середовища і поведінка системи визначається основними параметрами системи, а саме, швидкостями нерівноважних реакцій та енергією взаємодії адсорбату.

6. СТАТИСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР АДСОРБАТУ

У даному розділі буде проаналізовано статистичні властивості стаціонарних структур адсорбату та виявлено основні механізми контролю їх середнім розміром. Будемо розглядати систему в стаціонарному режимі. Для цього знехтуємо локальними змінами температури поверхні, що не впливають на стаціонарну картину, та будемо чисельно розв'язувати рівняння (42) на квадратній та трикутній ґратницях. Основною метою розділу є детальне вивчення впливу коефіцієнта адсорбції α , енергії взаємодії ε та швидкості нерівноважних реакцій β на середній розмір стаціонарних структур та їх розподіл за розмірами.

6.1. Механізми контролю морфології поверхневих структур

Спершу проаналізуємо часові залежності параметру порядку $\langle\langle (\delta x(t))^2 \rangle\rangle$ при різних значеннях параметрів системи, що представлено на рис. 23. Порівнюючи одержані результати маємо, що врахування кінцевої швидкості передачі збурень τ (пор. криві 1

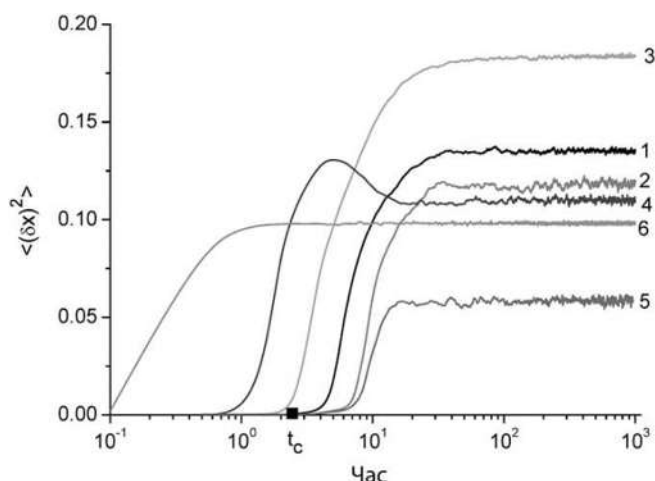


Рис. 23. Еволюція параметру порядку при різних наборах параметрів системи при $\rho_0 = 0,25$. Криві 1–6 відповідають значенням: (1) $\tau = 0,0$, $\varepsilon = 3,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,1$, $\sigma^2 = 0,1$; (2) $\tau = 0,1$; (3) $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$; (4) $\tau = 0,1$, $\alpha = 0,25$; (5) $\tau = 0,1$, $\beta = 0,25$; (6) $\tau = 0,1$, $\sigma^2 = 4,0$. Тут ми вказали лише ті параметри, значення яких відрізняються від параметрів кривої 1.²³

та 2 на рис. 23) приводить до зниження значень параметра порядку. Крім того, у випадку $\tau \neq 0$ та при малій інтенсивності внутрішнього шуму маємо дещо затриману динаміку структуроутворення внаслідок впливу мобільності γ^{-1} , що залежить від концентрації адсорбату. Порівнюючи криві 2 та 3 бачимо, що при підвищених значеннях енергії взаємодії адсорбату ε 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 ε . Отже, збільшення енергії взаємодії адсорбату приводить до прискорення процесів формування структур. Збільшення коефіцієнта адсорбції α також прискорює процеси структуроутворення (пор. криві 2 та 4). У випадку підвищених значень швидкості нерівноважних реакцій β маємо уповільнену динаміку параметра порядку, який приймає менші значення (пор. криві 2 та 5). Суттєве збільшення інтенсивності флюктуацій σ^2 приводить до значного прискорення процесів формування островів адсорбату, та, внаслідок стохастичності, до меншої впорядкованості (пор. криві 2 та 6). Детальну аналізу впливу інтенсивності флюктуацій було проведено вище.

Типові ілюстрації поверхневих структур адсорбату в стаціонарному режимі при зміні основних параметрів системи представлені на рис. 24. На рисунку 25 представлені залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x \rangle$ та параме-

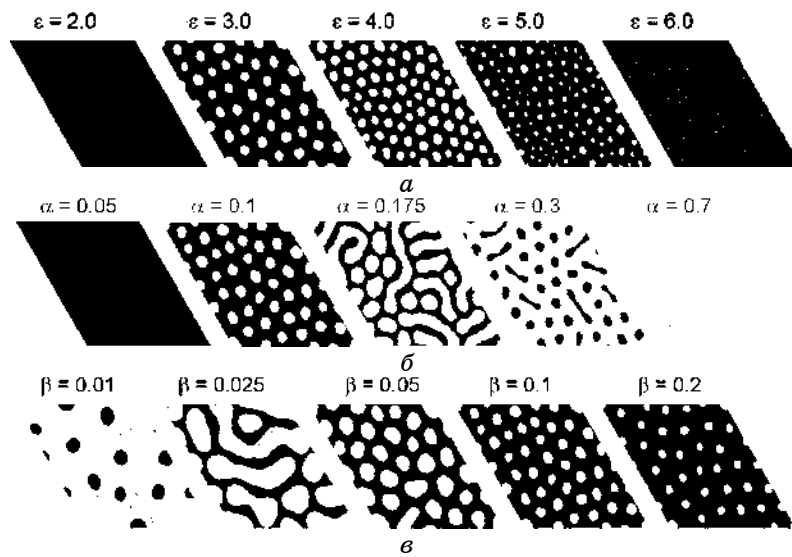


Рис. 24. Типові ілюстрації поверхневих структур адсорбату при $t = 1000$, $\tau = 0,1$, $\sigma^2 = 0,1$, $\rho_0 = 0,25$ та різних значеннях параметрів системи: (а) $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,1$; (б) $\beta = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$; (в) $\alpha = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$.²⁴

тра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle$ від параметрів системи. Проаналізуємо роль основних параметрів системи, а саме, коефіцієнта адсорбції α , енергії взаємодії адсорбату ε та швидкості нерівноважних реакцій β , у процесах формування структур адсорбату при конденсації з газової фази.

У попередніх розділах було показано, що при малих значеннях швидкості нерівноважних реакцій β та підвищених значеннях коефіцієнта адсорбції α можливою стає ситуація, коли на поверхні формуються відокремлені «вакансійні» структури в матриці адсорбату (див. останній стовпчик на рис. 4 та перший стовпчик на рис. 10 для детерміністичної системи). Тому, для визначення зміни типу структур, а саме, структури з островами адсорбату, чи структури з вакансійними островами в матриці адсорбату, будемо використовувати наступні критерії: $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} \neq 0$ та $\varphi \equiv \langle x \rangle_{st} - 1/2 \neq 0$. Тоді, у випадку $\varphi > 0$ буде реалізовуватися щільна фаза, що характеризується наявністю відокремлених вакансійних структур в матриці адсорбату. У протилежному випадку, $\varphi < 0$, маємо розріджену фазу з відокремленими островами адсорбату. Якщо $\varphi = 0$, то реалізується змішаний стан, який характеризується наявністю видовжених вакансійних структур та структур адсорбату (або лабіринтна структура, як при підвищених значеннях інтенсивності шуму на рис. 10), подібне до мікроструктури, яка реалізується у процесах спинодального розпаду

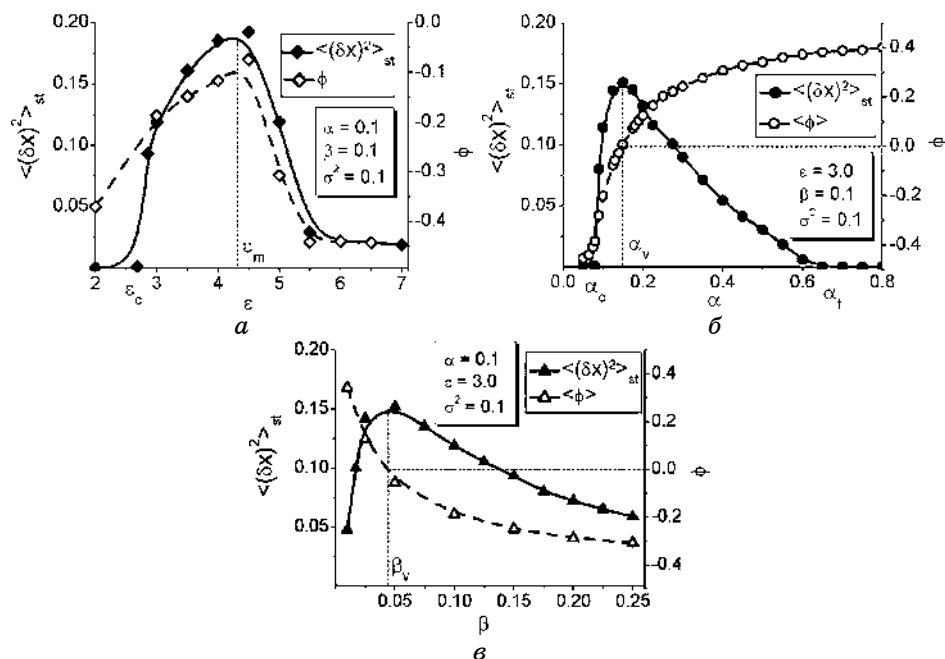


Рис. 25. Залежності стаціонарного значення параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ та $\phi \equiv \langle x \rangle_{st} - 1/2$ від параметрів системи при $\rho_0 = 0,25$.²⁵

бінарних систем [62].

Розглянемо детально вплив основних параметрів системи на зміну морфології поверхневих структур у стаціонарній границі, $t \rightarrow \infty$. Спочатку проаналізуємо вплив енергії взаємодії адсорбату ε при сталих значеннях інших параметрів системи. Залежності стаціонарного значення параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ та величини ϕ від ε подано на рис. 25, а. З рисунку видно, що при обраних значеннях інших параметрів системи, незалежно від $\varepsilon > \varepsilon_c$ величина ϕ 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 наступні перетворення у морфології поверхневих структур.

При $\varepsilon < \varepsilon_c(\alpha, \beta, \tau, \sigma^2)$, реалізується ненульова концентрація адсорбату на поверхні підкладинці, однак її не достатньо для формування структур.

При збільшенні ε від ε_c концентрація адсорбату збільшується, що приводить до формування відокремлених структур адсорбату (див. ілюстрацію на рис. 24, а при $\varepsilon = 3$).

При подальшому збільшенні ε до ε_m концентрація адсорбату продовжує зростати до максимального значення, що приводить

до збільшення кількості островів адсорбату та, відповідно, до збільшення порядку в системі (див. ілюстрацію на рис. 24, а при $\varepsilon = 4$).

При $\varepsilon > \varepsilon_m$ концентрація адсорбату зменшується внаслідок збільшення ймовірності десорбції, і розмір структур адсорбату стає меншим (див. ілюстрацію на рис. 24, а при $\varepsilon = 5$).

При великих ε на підкладинці, за рахунок сильної взаємодії адатомів, реалізується велика кількість островів адсорбату, що характеризується дуже малим розміром (див. ілюстрацію на рис. 24, а при $\varepsilon = 6$).

Далі розглянемо характер самоорганізації адатомів у структурі при варіюванні коефіцієнта адсорбції α при сталих значеннях інших параметрів системи, що показано на рис. 24, б та рис. 25, б. При збільшенні коефіцієнта адсорбції з нульового значення маємо наступні перетворення у морфології поверхневих структур.

У випадку малих значень коефіцієнта адсорбції, $\alpha < \alpha_c$, система є однорідною, оскільки $\langle (\delta x)^2 \rangle = 0$ (див. ілюстрацію на рис. 24, б при $\alpha = 0,05$).

При збільшенні коефіцієнта адсорбції в інтервалі $\alpha \in (\alpha_c, \alpha_v)$ концентрація адсорбату зростає ($\varphi < 0$) і збільшуються значення параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st} \neq 0$, що свідчить про формування структур адсорбату на підкладинці (див. ілюстрацію на рис. 24, б при $\alpha = 0,1$).

При $\alpha \approx \alpha_v$ реалізується змішаний стан, що характеризується $\varphi = 0$ та максимальним значенням параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$. Така ситуація подібна до процесу спиnodального розпаду бінарних систем, коли формуються видовжені структури адсорбату, або лабіринтна структура (див. ілюстрацію на рис. 24, б при $\alpha = 0,175$).

— При подальшому збільшенні α , внаслідок того, що $\varphi > 0$, реалізується ситуація, коли в матриці адсорбату формуються відокремлені «вакансійні» структури (див. ілюстрацію на рис. 24, б при $\alpha = 0,3$).

— При великих значеннях коефіцієнта адсорбції, $\alpha > \alpha_f$, параметр порядку приймає нульове значення, що свідчить про те, що адсорбат однорідно покриває всю підкладку (див. ілюстрацію на рис. 24, б при $\alpha = 0,7$).

Слід зазначити, що критичні значення ε_c , α_c та α_v , одержані з числового моделювання, добре узгоджуються з даними лінійної аналізи на стійкість системи, що показані на рис. 8; тоді як величина α_f може бути одержана лише шляхом числового моделювання.

Залежності стаціонарних значень параметра порядку $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ та величини ϕ від швидкості нерівноважних реакцій β при фіксованих значеннях інших параметрів системи подані на рис. 25, *в*. При $\beta = 0$ система є рівноважною і будь-які просторові збурення згасають з часом (див. розділ 3). При збільшенні β 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 в матриці адсорбату до відокремлених структур адсорбату. При $\beta > \beta_v$ реалізується розріджена фаза з $\phi < 0$. Відповідні ілюстрації представлено на рис. 24, *в*.

6.2. Особливості зміни розподілу поверхневих структур за розмірами

Далі проведемо дослідження розподілів структур адсорбату за розмірами при варіюванні параметрів системи. При цьому, проведемо порівняння таких розподілів при моделюванні процесів конденсації з газової фази на трикутній та квадратній ґратницях. При визначенні густини розподілу PDF_x структур адсорбату за розмірами (площею) будемо використовувати наступну процедуру. Знайдемо площі всіх островів адсорбату; визначимо середню площу островів адсорбату $\langle s_x \rangle$; розрахуємо $PDF_x(s_x / \langle s_x \rangle)$. Результати розрахунків для трикутної та квадратної ґратниць подані на рис. 26, *а*, *б* відповідно. Тут числові дані показано симво-

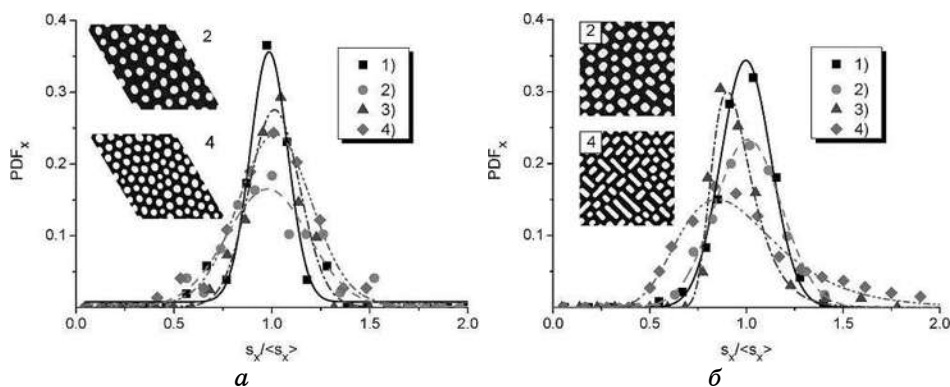


Рис. 26. Стаціонарні залежності густини розподілу (PDF_x) структур адсорбату за розмірами $s_x / \langle s_x \rangle$ (площею) одержані на: *а*) трикутній та *б*) квадратній ґратницях при $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,1$, $\rho_0 = 0,25$ та: 1) $\tau = 0,0$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,0$; 2) $\tau = 0,0$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,1$; 3) $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,1$; 4) $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$, $\sigma^2 = 0,1$.²⁶

лами, апроксимаційні криві, що характеризуються максимальним коефіцієнтом детермінації, представлено відповідними кривими. З рисунків видно, що у детерміністичній системі при $\tau = 0$, одержані числові дані добре апроксимуються Гаусією, центрованим в околі $\langle s_x \rangle$ як для трикутної, так і для квадратної ґратниці (див. рис. 26, а, б криві 1 для трикутної та квадратної ґратниці відповідно). Для стохастичної системи випадок $\tau = 0$ відповідає наявності адитивного шуму. Врахування адитивних флюктуацій приводить до розмиття даного Гаусію (пор. криві 1 та 2 на рис. 26, а, б). Врахування ефектів пам'яті за рахунок $\tau \neq 0$ в стохастичній системі (див. криві з трикутниками на рис. 26, а, б) приводить до звуження густини розподілу структур за розмірами. При цьому, у випадку трикутної ґратниці відповідний розподіл дається Гаусією, тоді як для випадку квадратної кратки 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 ґратниці, тоді як для квадратної ґратниці пік зміщується в бік $s_x < \langle s_x \rangle$. Збільшення енергії взаємодії адсорбату приводить до розмиття густини розподілу для обох типів ґратниць (пор. криві 3 та 4 на рис. 26, а, б). Числові дані для випадку квадратної ґратниці при $\tau \neq 0$ добре апроксимуються Узагальненим розподілом екстремальних значень (Generalized Extreme Value distribution) [58], що має вигляд

$$PDF_x(z; \mu, \theta) = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{z - \mu}{\theta}\right) \exp\left\{-\exp\left(-\frac{z - \mu}{\theta}\right)\right\},$$

де $z \equiv s_x / \langle s_x \rangle$; μ та θ — параметри апроксимації, що визначають положення піку та коефіцієнт масштабування відповідно [75].

Тепер детально проаналізуємо вплив коефіцієнта адсорбції α на поведінку системи. Згідно із результатами, представленими на рис. 24, б і рис. 25, б, 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. 24, б при $\alpha = 0,175$). Це, в свою чергу, має привести до зміни розподілу структур за розмірами. На рисунках 27 та 28 представлено розподіли структур за розмірами при різних значеннях коефіцієнта адсорбції α для трикутної та квадратної ґратниць відповідно. У випадку великих α (див. рис. 27, а та рис. 28, а) наведено розподіли структур адсорбату (PDF_x). Бачимо, що при підвищенні коефіцієнта адсорбції α від α_c до α_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.

27, а для трикутної ґратниці; криві при $\alpha = 0,1$ та $\alpha = 0,125$ на рис. 28, а для квадратної ґратниці). Числові дані щодо бімодального розподілу структур адсорбату за розмірами добре апроксимуються сумою двох Гаусіанів як для трикутної, так і для квадратної ґратниць. Відповідні ілюстрації структур адсорбату, що характеризуються бімодальним розподілом наведено на вставках на рис. 27, а при $\alpha = 0,16$ для трикутної ґратниці, та на рис. 28, а при $\alpha = 0,125$ для квадратної ґратниці.

У випадку великих a при $\alpha > \alpha_v$ реалізується щільна фаза, що характеризується великою концентрацією адсорбату ($\phi > 0$) та, відповідно, наявністю вакансійних структур різних розмірів (s_v) в матриці адсорбату. У такому випадку розподіл вакансійних структур PDF_v за розмірами $s_v / \langle s_v \rangle$ є бімодальним (див. криву при $\alpha = 0,29$ на рис. 27, б для трикутної ґратниці та криву при $\alpha = 0,25$ на рис. 28, б для квадратної ґратниці). Використання апроксимаційної процедури уможливило встановити, що на трикутній ґратниці числові дані щодо бімодального розподілу вакансійних структур за розмірами характеризуються мультипиковим Гаусіаном, тоді як на квадратній ґратниці такий розподіл відповідає мультипиковому Лоренціану. Відповідні ілюстрації вакансій-

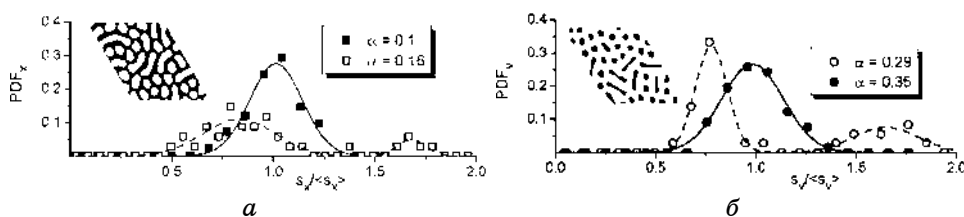


Рис. 27. Стаціонарні розподіли структур адсорбату PDF_x за площею $s_x / \langle s_x \rangle$ (а) та розподіли вакансійних структур PDF_v за площею $s_v / \langle s_v \rangle$ при $\beta = 0,1$, $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,1$, $\rho_0 = 0,25$ та різних α на трикутній ґратниці.²⁷

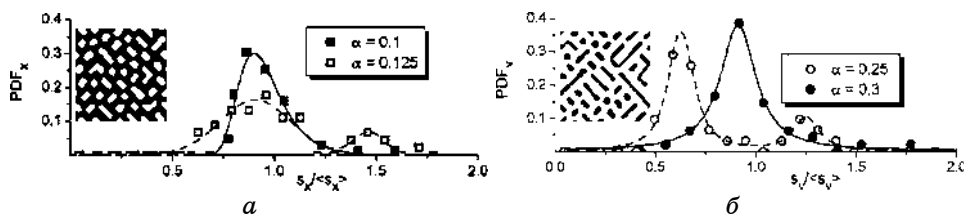


Рис. 28. Стаціонарні розподіли структур адсорбату PDF_x за площею $s_x / \langle s_x \rangle$ (а) та розподіли вакансійних структур PDF_v за площею $s_v / \langle s_v \rangle$ при $\beta = 0,1$, $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,1$, $\rho_0 = 0,25$ та різних α на квадратній ґратниці.²⁸

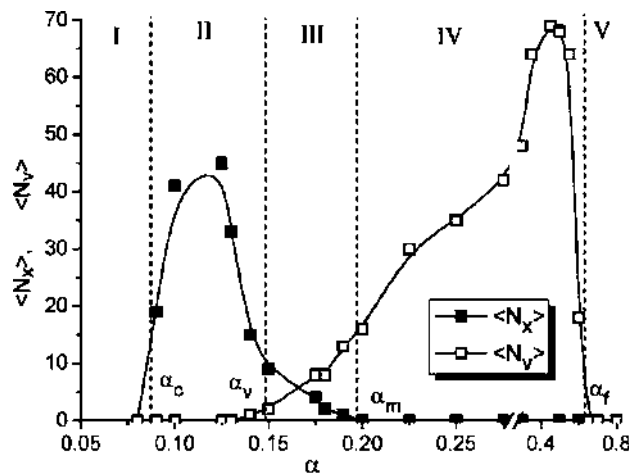


Рис. 29. Залежність середньої кількості островів адсорбату $\langle N_x \rangle$ та вакансійних островів $\langle N_v \rangle$ від коефіцієнта адсорбції α при $\beta = 0,1$, $\tau = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,1$, $\beta_0 = 0,25$.²⁹

них структур, що характеризуються бімодальним розподілом подано на рис. 27, б та рис. 28, б, для трикутної та квадратної ґратниць відповідно. Подальше збільшення коефіцієнта адсорбції α приводить до трансформації бімодальних розподілів в унімодальні (див. криву при $\alpha = 0,35$ на рис. 27, б для трикутної ґратниці та криву при $\alpha = 0,3$ на рис. 28, б для квадратної ґратниці). Подібні бімодальні розподіли структур за розмірами спостерігалися експериментально при адсорбції $\text{Rh}(\text{CO})_2$ на $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ [76] та при формуванні нанокластерів Ag на $\text{TiO}_2(110)$ [77].

Далі розглянемо залежність кількості структур адсорбату $\langle N_x \rangle$ та вакансійних структур $\langle N_v \rangle$ від коефіцієнта адсорбції, що подано на рис. 29. При $\alpha < \alpha_c$ (область I) маємо однорідний розподіл адсорбату на підкладинці (див. рис. 24, б при $\alpha = 0,05$). При значеннях коефіцієнта адсорбції з області II на підкладинці будуть формуватися відокремлені структури адсорбату (див. рис. 24, б при $\alpha = 0,1$). Тут з ростом α кількість структур адсорбату спочатку збільшується. При наближенні α до α_v , що визначає реалізацію змішаного стану ($\varphi = 0$) середній розмір структур адсорбату зростає, що приводить до зниження їх кількості (див. рис. 24, б 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. Область IV відповідає значенням $\alpha \in (\alpha_m, \alpha_f)$ на підкладинці в матриці адсорбату будуть формуватися відокремлені вакансійні структури, кіль-

кість яких буде збільшуватись з ростом α (див. рис. 24, б при $\alpha = 0,3$). При наближенні α до α_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 підкладинці (див. рис. 24, б при $\alpha = 0,7$).

6.3. Керування розміром нанорозмірних структур

Для визначення характерного розміру відокремлених структур за наявними числовими даними щодо площі островів розрахуємо середній радіус сферичних островів $\langle R \rangle$ за стандартною формулою. Еволюцію середнього радіуса $\langle R \rangle$ в одиницях дифузійної довжини L_d показано на рис. 30 при різних значеннях параметрів системи. З одержаних залежностей випливає, що дану залежність умовно можна розділити на дві фази: зростання середнього розміру структур та стаціонарний режим. Закон росту середнього розміру островів дається складною залежністю, що визначається конкуренцією процесів адсорбції, десорбції та нерівноважних реакцій. Порівнюючи криві при $\tau = 0$, що відповідає наявності адитивних флюктуацій в системі, та $\tau \neq 0$ (мультиплікативний шум) на ранніх стадіях маємо, що мультиплікативні флюктуації дещо затримують процеси росту островів адсорбату. Підвищення енергії взаємодії адсорбату ε приводить до суттєвої затримки процесу росту островів та зменшення стаціонарного значення середнього розміру (пор. криві з кружками та квадратами на рис. 30). Зменшення швидкості нерівноважних реакцій β приводить до прискореного росту островів ад-

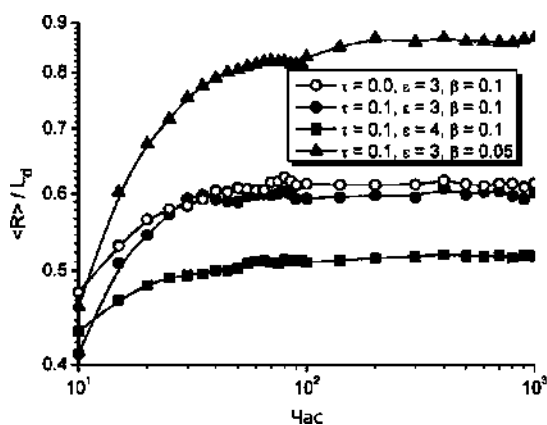


Рис. 30. Еволюція середнього радіуса сферичних структур адсорбату при $\alpha = 0,1$, $\sigma^2 = 0,1$, $\rho_0 = 0,25$.³⁰

сорбату та підвищених значень середнього розміру (пор. криві з кружками та трикутниками на рис. 30).

Залежності стаціонарних значень середнього радіуса $\langle R \rangle$ сферичних структур адсорбату від основних параметрів системи та, у випадку варіювання коефіцієнта адсорбції, вакансійних островів показані на рис. 31. З рисунку 31, *а* видно, що збільшення коефіцієнта адсорбції (тиску газової фази) приводить до росту середнього розміру островів 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 (зменшення температури), так і швидкості (ймовірності) нерівноважних реакції приводить до зменшення середнього розміру структур адсорбату (див. рис. 31, *б* та рис. 31, *в*); збільшення інтенсивності флюктуацій діє аналогічним чином (див. рис. 31, *г*). З рисунків випливає, що середній розмір стаціонарних структур адсорбату, та стаціонарних вакансійних структур набуває значень, менших за дифузійну довжину L_d .

Для того, щоб оцінити лінійний розмір структур адсорбату $\langle R \rangle$

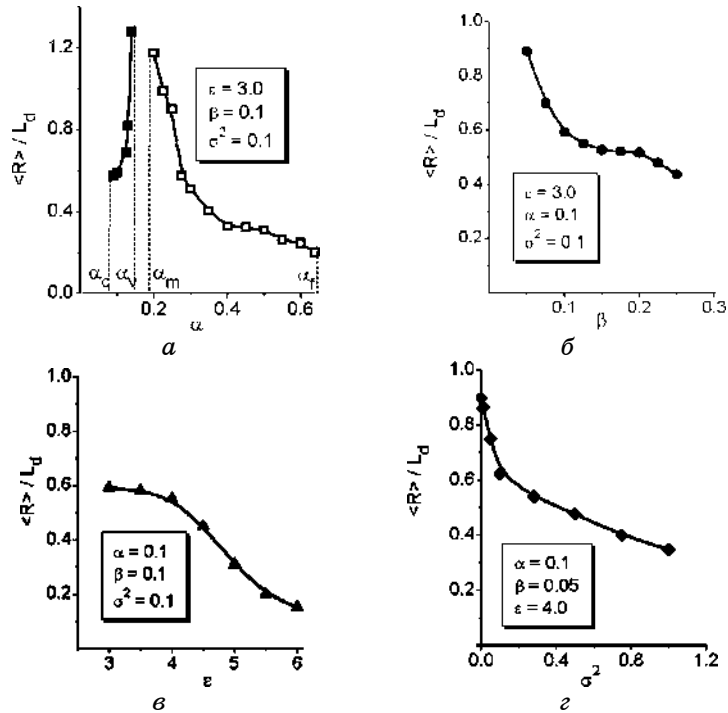


Рис. 31. Залежності радіуса відокремлених структур адсорбату/вакансій від: *а*) α при $\beta = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,1$; *б*) β при $\alpha = 0,1$, $\varepsilon = 3,0$, $\sigma^2 = 0,1$; *в*) ε при $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,1$, $\sigma^2 = 0,1$; *г*) σ^2 при $\varepsilon = 4,0$, $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,05$. Інші параметри: $\rho_0 = 0,25$, $\tau = 0,1$.³¹

розглянемо систему Ge/Si(100), де енергетичний бар'єр для формування адатома складає $E_a = 0,6$ еВ, для десорбції адатома $E_d = 1,3$ еВ, для активації дифузії $E_D = 0,65$ еВ, частота осциляцій ґратниці $\omega = 10^{12}$ с⁻¹. Використовуючи параметр ґратниці $a = 5,6$ Å для Ge та енергію взаємодії адсорбату $\varepsilon = 0,27$ еВ при температурі $T = 733$ К маємо: час життя адатома $\tau_d = \omega^{-1} \exp(E_d / T) \approx 3 \cdot 10^{-4}$ с, коефіцієнт дифузії $D = a^2 \omega \exp(E_D / T) \approx 1,8 \cdot 10^{-9}$ м²/с, що дає оцінку для дифузійної довжини $L_d \approx 7,4 \cdot 10^{-8}$ м. Згідно з роботами [78, 79], при осадженні Al на TiN(100) за кімнатної температури з параметром ґратниці $a_{Al} = 4,05$ Å, енергією парної взаємодії $2\varepsilon = -0,22$ еВ для коефіцієнта дифузії маємо $D \approx 10^{-10}$ м²/с, що для дифузійної довжини дає оцінку $L_d \approx 10^{-7}$ м. Відповідно до одержаних числових результатів, середній лінійний розмір (радіус) стаціонарних структур адсорбату набуває значення $\langle R \rangle = 10-60$ нм. Можна вважати, що процеси конденсації із формуванням металічних островів можуть бути описані у границі $\tau_J / \omega_D^{-1} \cdot 10^{-3}$ (тут ω_D — це частота Дебая), тоді як формування островів нанорозміру із $\tau_J / \omega_D^{-1} = 10^{-1}-10^{-2}$ можливе для конденсації «м'якої» речовини, наприклад, напівпровідників, полімерів.

7. ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ПРИ БАГАТОШАРОВІЙ КОНДЕНСАЦІЇ

У попередніх розділах було представлено результати досліджень процесів формування нанорозмірних структур адсорбату в одношаровому моделюванні конденсації з газової фази. У даному розділі буде проведено узагальнення моделювання (15) на випадок багат шарової конденсації. Слід зазначити, що двошаровий одновимірний модель був досліджений у роботі [56], де було показано, що врахування більш ніж одного шару при описі процесів конденсації з газової фази може привести до каскадів фазових переходів першого роду. При дослідженні багат шарових моделей, окрім реакцій, що відбуваються на поверхні кожного шару (адсорбція-десорбція) та дифузії вздовж шару слід враховувати можливість переходу адсорбованих частинок між шарами. Зазвичай для врахування такого ефекту використовують стандартну ізотропну вертикальну дифузію [63, 64]. У загальному випадку ізотропію вертикальної дифузії можна порушити за рахунок зовнішнього впливу. Так, за умови слабого вакууму в камері перехід адатомів з верхніх шарів до нижніх стає більш ймовірним, ніж зворотній перехід. Такі дослідження проводилися у роботі [59], де авторами було показано, що процесом формування структур адсорбату можна керувати за допомогою ймовірностей переходу між шарами. Було показано, що для формування структур адсорбату на наступному шарі необхідним є досягнення критичної

концентрації адсорбату на даному шарі та досягнення структурами адсорбату на попередньому шарі критичного розміру.

У даному розділі ми розглянемо випадок ізотропної вертикальної дифузії з метою встановлення впливу коефіцієнта адсорбції на характер зміни морфології поверхневих структур у багатошарових системах. Ми проведемо лінійну аналізу на стійкість двошарової системи з метою встановлення діаграми, що ілюструє області параметрів, за яких будуть формуватися структури адсорбату на двох шарах. В рамках процедури числового моделювання буде досліджено модель, що складається з шістьох шарів.

7.1. Узагальнений модель багатошарової конденсації

Для побудови моделю багатошарової адсорбції відстежуватимемо динаміку концентрації адсорбату $x_i(\mathbf{r}, t)$ на i -му рівні (моноатомовому шарі), де t — часова змінна, $\mathbf{r} = \{x, y\}$ — просторова координата. Досліджуючи багатошарову систему, уведемо вектор $\vec{x}(\mathbf{r}, t)$, що має компоненти $\{x_i(\mathbf{r}, t)\}_{i=1}^n$, де n задає загальну кількість багатошарового моделю. Динаміка цього вектору визначається рівноважними (адсорбція, десорбція) і нерівноважними квазіхімічними реакціями (формування комплексів), аналогічно до випадку одношарового моделю, дослідженого у попередніх розділах. При дослідженні багатошарових систем слід враховувати додатковий внесок, що характеризує можливість вертикальної дифузії адатомів між сусідніми шарами. У загальному випадку набір всіх реакцій, що перебігають на кожному i -му шарі, задаватимемо реакційними складовими $f_i(\vec{x}(\mathbf{r}, t))$ — складовими вектору $\vec{f}(\vec{x}(\mathbf{r}, t)) = \{f_i(\vec{x}(\mathbf{r}, t))\}_{i=1}^n$. Як і у випадку одношарового моделю, оскільки адсорбовані атоми є рухомими взаємодійними частинками, врахуємо відповідні дифузійні потоки на кожному шарі $\mathbf{J}_i(\vec{x}(\mathbf{r}, t), \nabla)$, де $\nabla \equiv \partial / \partial \mathbf{r}$. Для n -шарової системи набір таких потоків можна об'єднати в один вектор, $\vec{\mathbf{J}}(\vec{x}(\mathbf{r}, t), \nabla) = \{\mathbf{J}_i(\vec{x}(\mathbf{r}, t), \nabla)\}_{i=1}^n$. Таким чином, узагальнений модель багатошарового моделю конденсації з газової фази може бути записаним у вигляді узагальненого реакційно-дифузійного рівняння:

$$\partial_t \vec{x}(\mathbf{r}, t) = \vec{f}(\vec{x}(\mathbf{r}, t)) - \nabla \cdot \vec{\mathbf{J}}(\vec{x}(\mathbf{r}, t), \nabla). \quad (53)$$

Далі детально розглянемо компоненти вектору \vec{f} , що визначає локальну динаміку системи (53). Процеси адсорбції на i -му шарі характеризуються відповідною константою адсорбції k_{ai} та тиском

газової фази P . Крім того, адсорбція можлива на місця, вільні від адатомів на даному шарі, як і у випадку одношарового моделю, та потребує вільних місць на верхніх шарах і ненульової концентрації адсорбату на нижніх шарах. Отже, на i -му шарі багатошарової системи швидкість адсорбції задається виразом $k_{ai} P x_{i-1} \prod_{j=i}^n (1 - x_j)$, де враховано, що $x_0 = 1$ відповідає підкладинці. Коефіцієнт адсорбції визначається через енергію адсорбції E_{ai} , температуру T , виміряну в енергетичних одиницях, та префактор ν у стандартному вигляді: $k_{ai} = \nu e^{-E_{ai}/T}$. Процеси десорбції перебігають зі швидкістю $k_{di} = k_d^0 \exp(U_i(r)/T)$, де k_d^0 — швидкість десорбції невзаємодійних частинок, $U_i(\mathbf{r})$ — потенціал взаємодії адсорбату на i -му шарі. Швидкість десорбції $k_{di}^0 = \nu e^{-E_{di}/T}$ визначає обернений час життя адатома: $\tau_{di} = [k_{di}^0]^{-1}$, де E_{di} — енергія десорбції. Таким чином, процеси десорбції даються внеском $-k_{di} x_i (1 - x_{i+1})$, де враховано, що адатом може десорбувати з i -го шару тільки якщо на $i + 1$ -му шарі є вільні від адсорбату місця, враховуючи умову взаємодії адсорбату на даному шарі та між даним і нижніми шарами (substratum mediated interactions). Нерівноважні реакції, що відповідають за формування комплексів (наприклад, димерів) на кожному i -му шарі, перебігають із ймовірністю $-k_{ri} x_i^2 \prod_{j=i+1}^n (1 - x_j)$, де k_{ri} — відповідна швидкість. Тут враховано, що такі реакції можливі лише на шарі, що зростає. Крім наведених вище внесків до реакційної складової, слід також врахувати, що адатоми можуть переходити між сусідніми шарами. При цьому, при переході адатома з i -го шару на j -й шар на останньому має бути місце, вільне від адсорбату. У загальному випадку переходи між двома сусідніми шарами можуть відбуватися з різними ймовірностями. Зокрема, при наявності додаткового тиску, перехід адатома з верхнього шару на нижній є більш ймовірним, ніж зворотній перехід [59]. Такі переходи даються внеском $k_{i+1 \rightarrow i} x_{i+1} (1 - x_i) + k_{i-1 \rightarrow i} x_{i-1} (1 - x_i) - k_{i \rightarrow i+1} x_i (1 - x_{i+1}) - k_{i \rightarrow i-1} x_i (1 - x_{i-1})$, де $k_{i \rightarrow j}$ — відповідні швидкості переходів з i -го до j -го шару. У даній роботі ми сконцентруємо нашу увагу на дослідженні процесів конденсації з газової фази в багатошаровому моделю за умови однакових ймовірностей переходів між шарами, тобто $k_{i \rightarrow i+1} = k_{i \rightarrow i-1}$. Це приводить до стандартної вертикальної дифузії між шарами, при цьому з першого (знизу) шару адатоми можуть переходити лише на наступний (другий) шар, а з останнього (верхнього) шару — лише на попередній шар.

Далі встановимо вигляд потоку адсорбату \mathbf{J}_i на кожному шарі багат шарової системи. Як і у випадку одношарового моделю, ми будемо враховувати вільну горизонтальну дифузію вздовж шару $-D_i \nabla x_i$, де $D_i = D_0 e^{-E_{Di}/T}$ — коефіцієнт дифузії на i -му шарі (D_0 — префактор; $E_{Di} = E_{ai} / 3$ — енергія активації дифузії), та складову, пов'язану із взаємодією, що визначається силою $F_i = -\nabla U_i$, яка задає швидкість $v_i = (D_i / T) F_i$; відповідний потік адсорбату $v_i x_i$ можливий лише на $(1 - x_i)$ вільних місць. Отже, загальний потік адсорбату на i -му шарі дається виразом:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla x_i - (D_i / T) x_i (1 - x_i) \nabla U_i. \quad (54)$$

Аналогічно до випадку одношарового моделю, для першого (найнижчого) шару багат шарової системи маємо: $U_1 = -\int u_1(r - r') x_1(r') dr'$, де для притягального бінарного потенціалу $u_1(r)$, задовольняючи умову симетричності, $\int r^{2n+1} u_1(r) dr = 0$, використовуємо Гаусів профіль:

$$u_1(r) = \frac{2\varepsilon_1}{\sqrt{4\pi r_{01}^2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4r_{01}^2}\right), \quad (55)$$

де ε — енергія взаємодії адсорбату; r_{01} — радіус взаємодії. Далі, діючи у стандартний спосіб [45, 57–59], за умови того, що концентрація адсорбату слабо змінюється в околі радіуса взаємодії, використовуємо розвинення U_1 та залишаючи три неznикаючих члени, для u_1 одержимо:

$$\int u_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_1 x_1(\mathbf{r}) + \varepsilon_1 \left(1 + r_{01}^2 \nabla^2\right)^2 x_1(\mathbf{r}). \quad (56)$$

Далі, услід роботі [56], використовуємо припущення, що потенціал $u(r)$ кожному шарі є однаковим, тобто $u(r) \equiv u_i(r)$ та $\varepsilon \equiv \varepsilon_i$. Це, в свою чергу, дає $r_0 \equiv r_{0i}$. Таким чином, для другого шару маємо: $U_2(r) = x_1(r) \left\{ -\int u(r - r') x_2(r') dr' \right\}$. У загальному випадку для i -го шару потенціал взаємодії має вигляд

$$U_i(\mathbf{r}) = -\varepsilon x_{i-1}(\mathbf{r}) \left\{ x_i(\mathbf{r}) + \left(1 + r_0^2 \nabla^2\right)^2 x_i(\mathbf{r}) \right\}, \quad (57)$$

де $\nabla U_i = -\varepsilon x_{i-1}(\mathbf{r}) \nabla \left\{ x_i(\mathbf{r}) + \left(1 + r_0^2 \nabla^2\right)^2 x_i(\mathbf{r}) \right\}$.

Враховуючи, що товщина зростаючою плівки є малою (декіль-

ка моноатомових шарів), використаємо наближення про те, що коефіцієнти адсорбції, десорбції, нерівноважних реакцій, вертикальної та горизонтальної дифузії є однаковими для кожного шару, тобто $k_a = k_{ai}$, $k_d^0 = k_{di}^0$, $k_r = k_{ri}$, $k_{ij} = k_{i \rightarrow j}$, $D = D_i$. Тоді, уводячи дифузійну довжину $L_d = \sqrt{D / k_d^0}$ та використовуючи просторовий масштаб $r' = r / L_d$, покладемо $\rho_0 = r_0 / L_d$, $\varepsilon \equiv \varepsilon / T$ (розглядається випадок постійної температури), $\alpha \equiv k_a p / k_d^0$, $\beta \equiv k_r / k_d^0$, $u \equiv k_{ij} / k_d^0$ та $t' \equiv t k_d^0$ (далі опустимо штрихи). У такому випадку безрозмірний модель багат шарової конденсації з газової фази набуває наступного вигляду:

$$\begin{aligned} \partial_t x_1 = & \alpha \prod_{i=1}^n (1 - x_i) - x_1 (1 - x_2) e^{-2\varepsilon x_1} - \beta x_1^2 \prod_{i=2}^n (1 - x_i) + u (x_2 - x_1) + \\ & + \nabla \cdot \left[\nabla x_1 - \varepsilon x_1 (1 - x_1) \nabla \left\{ x_1 + (1 + \rho_0^2 \nabla^2)^2 x_1 \right\} \right] + \xi_1(\mathbf{r}, t); \end{aligned} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} \partial_t x_i = & \alpha x_{i-1} \prod_{j=i}^n (1 - x_j) - x_i (1 - x_{i+1}) e^{-2\varepsilon x_i x_{i-1}} - \\ & - \beta x_i^2 \prod_{j=i+1}^n (1 - x_j) + u (x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i) + \\ & + \nabla \cdot \left[\nabla x_i - \varepsilon x_i (1 - x_i) x_{i-1} \nabla \left\{ x_i + (1 + \rho_0^2 \nabla^2)^2 x_i \right\} \right] + \xi_i(\mathbf{r}, t); \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \partial_t x_n = & \alpha (1 - x_n) - x_n e^{-2\varepsilon x_n x_{n-1}} - \beta x_n^2 + u (x_{n-1} - x_n) + \\ & + \nabla \cdot \left[\nabla x_n - \varepsilon x_n (1 - x_n) x_{n-1} \nabla \left\{ x_n + (1 + \rho_0^2 \nabla^2)^2 x_n \right\} \right] + \xi_n(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (60)$$

Тут ми ввели флюктуаційні складові ξ_i для забезпечення статистичного опису динаміки системи. Ці стохастичні джерела вибрані у вигляді адитивних Гаусових статистично незалежних шумів з властивостями: $\langle \xi_i \rangle = 0$, $\langle \xi_i(\mathbf{r}, t) \xi_j(\mathbf{r}', t') \rangle = \delta_{i,j} \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.

7.2. Просторова нестійкість у моделю двох шарової системи

У даному розділі ми розглянемо двох шарову систему. Спочатку встановимо стаціонарні стани однорідної системи. Для цього нехтуючи просторовими операторами розглянемо стаціонарний режим, поклавши $\partial_t x_i = 0$, для $i = 1, 2$. У такому випадку ми приходимо до системи двох зв'язаних алгебраїчних рівнянь, розв'язок яких може бути одержано лише чисельно. Залежності

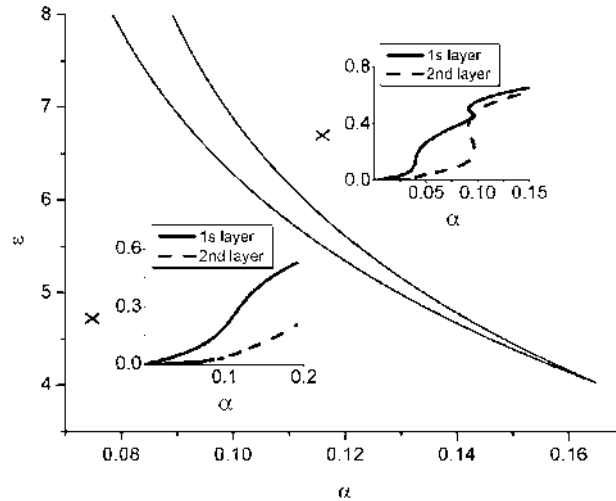


Рис. 32. Фазова діаграма двошарової системи: всередині клину система є бістабільною, ззовні — моностабільною. На вставках наведені залежності стаціонарних значень концентрації адсорбату від коефіцієнта адсорбції при $\varepsilon = 3,0$ (знизу) та $\varepsilon = 7,0$ (зверху) при $\beta = 0,1$, $u = 0,1$.³²

стаціонарних станів x_{12}^0 від коефіцієнта адсорбції α уможливають одержати фазову діаграму, що ілюструє область параметрів проходження переходів першого роду, що представлено на рис. 32. 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. 32). Ззовні цієї області концентрація адсорбату монотонно зростає з коефіцієнтом адсорбції (див. нижню вставку на рис. 32).

Далі проведемо аналіз на стійкість неоднорідної двошарової системи. В рамках стандартного підходу будемо досліджувати динаміку відхилів від відповідних стаціонарних значень x_i^0 : $\delta x_i \equiv x_i - x_i^0 \propto e^{\lambda_i(\kappa)t} e^{i\kappa r}$, де уведено безрозмірне хвильове число $\kappa = kL_d$. Параметр стійкості визначається виразом

$$\lambda_i(\kappa) = \lambda_i(0) - \kappa^2 \left[1 - \varepsilon \mu_{i,i-1} \left(1 + (1 - \rho_0^2 \kappa^2)^2 \right) \right], \quad (61)$$

де $\lambda_i(0) \equiv \partial_{x_i} \Phi_i \big|_{x_i^0}$ визначаються через

$$\begin{aligned} \Phi_i &\equiv \\ &\equiv \alpha x_{i-1} \prod_{j=i}^n (1 - x_j) - \beta x_i^2 \prod_{j=i+1}^n (1 - x_j) - x_i (1 - x_{i+1}) e^{-2\varepsilon x_i x_{i-1}} + u (x_{i+1} + x_{i-1} - 2x_i); \end{aligned}$$

Тут ми використали позначення $\mu_{i,i-1} \equiv x_{i-1}^0 x_i^0 (1 - x_i^0)$, де $x_0^0 = 1$.

Аналіза параметрів стійкості (61) для двошарової системи уможливило одержати фазову діаграму стійкості системи до неоднорідних збурень. Відповідні залежності енергії взаємодії адсорбату від параметру адсорбції $\varepsilon(\alpha)$ показано на рис. 33, а; діаграму стійкості одношарової системи показано на вставці до рис. 33, а. З рисунка видно, що, на відміну від одношарової системи, коли реалізується лише дві області I та II, що відповідають реалізації одно-

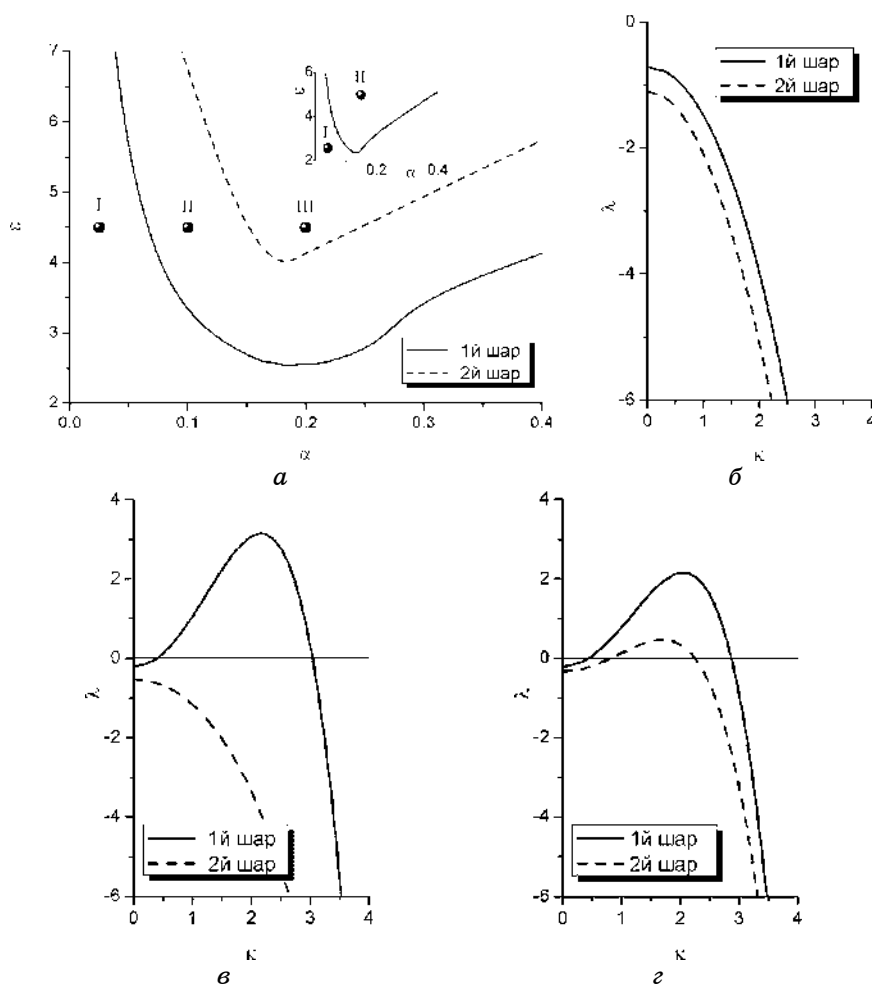


Рис. 33. Фазова діаграма стійкості двошарової системи до неоднорідних збурень при $\beta = 0,1$, $u = 0,1$ (а); на вставці наведено діаграму для одношарової системи. Рисунки (б), (в) та (г) ілюструють залежності показників стійкості (61) двошарової системи в областях I, II та III фазової діаграми (а).³³

рідного розподілу по всій підкладинці та реалізації стійких відокремлених структур адсорбату, відповідно (див. вставку на рис. 33, *a*), для двошарової системи маємо три області на фазовій діаграмі. Залежності показників стійкості (61) двошарової системи в областях I, II та III фазової діаграми рис. 33, *a* наведено на рис. 33, *b–z*, відповідно. В області I на рис. 33, *a* система є стійкою. Тут обидва показники стійкості є негативними (див. рис. 33, *b*), 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 (нижньому) шарі. Тут показник стійкості λ_1 приймає позитивні значення в обмеженому інтервалі хвильових чисел, при цьому $\lambda_2 < 0$ (див. рис. 33, *в*). 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. 33, *г*). 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 багат шарової конденсації, використовуючи модель шістьох шарів. Буде показано відмінність у морфології структур адсорбату при збільшенні коефіцієнта адсорбції.

7.3. Моделювання росту багат шарових структур

Для проведення числових симуляцій процесу росту структур адсорбату при конденсації з газової фази в багат шаровій системі будемо чисельно розв'язувати систему рівнянь (58)–(60) на ґратниці з гексагональною симетрією. Розглянемо модель, що включає підкладинку та шість шарів. Як і у випадку одношарового моделю, лінійний розмір системи — $L = 256\ell$, де просторовий крок інтегрування $\ell = 0,5$; межові умови у горизонтальній площині є періодичними; крок інтегрування за часом $\Delta t = 0,00025$. У якості початкових умов виберемо: $\langle x_i(\mathbf{r}, 0) \rangle = 0$ для $i = 1, \dots, 6$, $\langle (\delta x_1(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0,1$,

$\langle (\delta x_{i \neq 1}(\mathbf{r}, 0))^2 \rangle = 0,0$. Оскільки основною задачею даного розділу є дослідження зміни морфології структур адсорбату у багат шаровій системі при зміні швидкості адсорбції, то при проведенні числового моделювання зафіксуємо параметри системи: швидкість нерівноважних реакцій $\beta = 0,1$, енергія взаємодії адсорбату $\varepsilon = 4,0$, ін-

тенсивність вертикальної дифузії $u = 0,1$. Типову еволюцію системи при малих ($\alpha = 0,18$), помірних ($\alpha = 0,21$) та великих ($\alpha = 0,25$) значеннях коефіцієнта адсорбції показано на рис. 34.

З рисунка видно, що на початкових стадіях еволюції системи формуються структури адсорбату на першому (нижньому) шарі. На цій стадії коефіцієнт адсорбції не має істотного впливу на систему. У продовж 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 стовпчик) структури адсорбату є відокремлені одна від одної. При підвищених значеннях α маємо ситуацію, коли структури адсорбату, за рахунок взаємодії, 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 α у процесі адсорбції на підкладинці формуються об'ємні структури адсорбату, що є відокремлені одна від

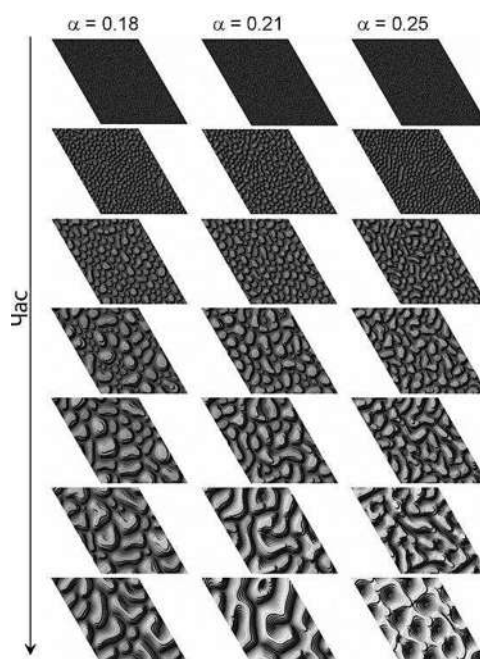


Рис. 34. Типова еволюція системи шестিশарової конденсації при різних значеннях коефіцієнта адсорбції α та $\beta = 0,1$, $u = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$. Більш темні області відповідають нижньому шарові, більш світлі — верхньому.³⁴

одної. Такі структури відомі як наноточки (nanodots). При великих значеннях коефіцієнта адсорбції маємо протилежну картину, коли адсорбат заповнює шари таким чином, що утворюються вакансійні структури (нанодірки, або nanoholes). При помірних значеннях α реалізується лабіринтна структура, що може характеризуватись як перехідна між нанодірками та наноточками при збільшенні коефіцієнта адсорбції. Аналогічна картина перебудови структур адсорбату при збільшенні коефіцієнта адсорбції спостерігалася і для одношарової системи [58].

На рисунку 35, *a-в* наведено залежності основних статистичних моментів $\langle x_i \rangle$ і $\langle (\delta x_i)^2 \rangle = \langle (x_i - \langle x_i \rangle)^2 \rangle$ при $\alpha = 0,18$, $\alpha = 0,21$ та $\alpha = 0,25$, відповідно. Величина $\langle x_i \rangle$ визначає середню концентрацію адсорбату на i -му шарі, тоді як дисперсія поля $x_i(r)$ на i -му шарі $\langle (\delta x_i)^2 \rangle$ є критерієм структуроутворення, як і у випадку одношарового моделю, та може розглядатися як параметр порядку. З рисунків видно, що середня концентрація адсорбату на кожному шарі шестишарової системи монотонно зростає з часом та досягає стаціонарного значення $\langle x_i \rangle_{st}$. При цьому, упродовж ево-

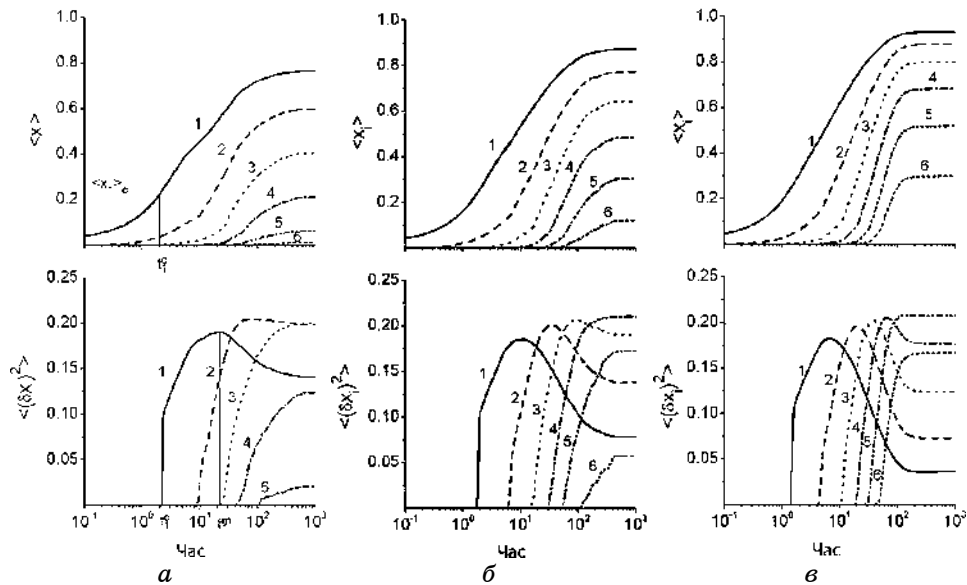


Рис. 35. Еволюція середньої концентрації адсорбату $\langle x_i \rangle$ (верхні панелі) та дисперсія поля концентрації (параметр порядку) $\langle (\delta x_i)^2 \rangle$ (нижні панелі) на i -тому шарі при (а) $\alpha = 0,18$, (б) $\alpha = 0,21$, (в) $\alpha = 0,25$ та $\beta = 0,1$, $u = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$.³⁵

люції системи на кожному наступному (верхньому) шарі концентрація адсорбату є меншою, ніж на попередньому (нижньому), що відповідає реальній картині росту структур в багатошарових системах. Збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до збільшення концентрації адсорбату на кожному рівні (порівняй верхні панелі на рис. 35, а–в).

Розглянемо еволюцію параметрів порядку $\langle (\delta x_i)^2 \rangle$ для кожного шару (див. нижні панелі на рис. 35, а–в). Спочатку детально розглянемо випадок малих значень коефіцієнта адсорбції (рис. 35, а). Видно, що параметр порядку $\langle (\delta x_1)^2 \rangle$ на ранніх стадіях еволюції приймає нульове значення, що свідчить про однорідний розподіл адсорбату на першому шарі (див. криву 1 на нижній панелі рис. 35, а). Починаючи з моменту часу t_1^c , коли концентрація адсорбату на першому рівні досягає критичного значення $\langle x_i \rangle_c$, 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 у 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 упорядкування і перший шар можна вважати сформованим. Аналогічна ситуація реалізується і на інших i -тих шарах з власними значеннями t_i^c . При цьому, 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 ($\langle (\delta x_6)^2 \rangle \approx 0$). Збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до формування структур адсорбату на всіх шести шарах та пришвидшує перехід системи у стаціонарний режим (пор. нижні панелі на рис. 35, а–в).

На рисунку 36, а, б наведено залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x_i \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x_1)^2 \rangle_{st}$ на кожному шарі від коефіцієнта адсорбції α . З рисунка видно, що середня концентрація адсорбату на кожному шарі бага-

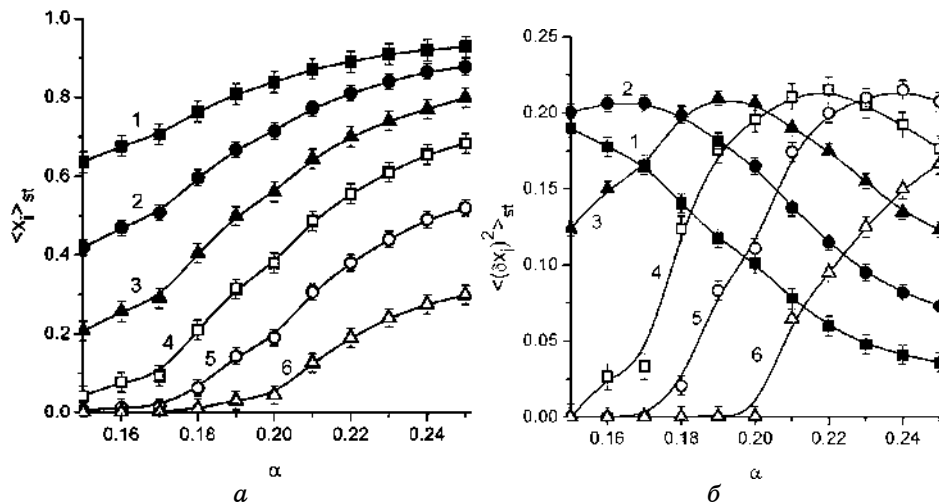


Рис. 36. Залежності стаціонарних значень середньої концентрації адсорбату $\langle x_i \rangle_{st}$ та параметра порядку $\langle (\delta x_i)^2 \rangle_{st}$ на кожному шарі від коефіцієнта адсорбції α при $\beta = 0,1$, $u = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$.³⁶

тошарової системи $\langle x_i \rangle_{st}$ монотонно зростає з коефіцієнтом адсорбції α . При цьому параметр порядку $\langle (\delta x_i)^2 \rangle_{st}$ на малих α зростає та по досягненні максимального значення спадає. У граничному випадку $\alpha \rightarrow 0$ внаслідок малої кількості адсорбату на підкладинці параметр порядку на кожному шарі прямуватиме до нуля, а у випадку $\alpha \rightarrow \infty$ внаслідок суцільного покриття всіх шарів адсорбатом $\langle (\delta x_i)^2 \rangle_{st} \rightarrow 0$. 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 є встановлення статистичних кореляцій між структурами, що реалізуються на різних шарах багатошарової системи. Для цього проаналізуємо кореляційні коефіцієнти $\rho_{ij} = \langle \delta x_i \delta x_j \rangle / \sqrt{\langle (\delta x_i)^2 \rangle \langle (\delta x_j)^2 \rangle}$ в різні моменти часу еволюції системи при $\alpha = 0,21$, $\varepsilon = 4,0$, $\beta = 0,1$, $u = 0,1$. Результати обчислень подано на рис. 37, а. З рисунка видно, що кореляції між шарами зменшуються зі збільшенням відстані між ними. Більш того, перший (нижній) та останній (верхній) шари є нескорельованими на ранніх стадіях еволюції системи та слабо скорельованими на пізніх. На рисунку 37, б наведено

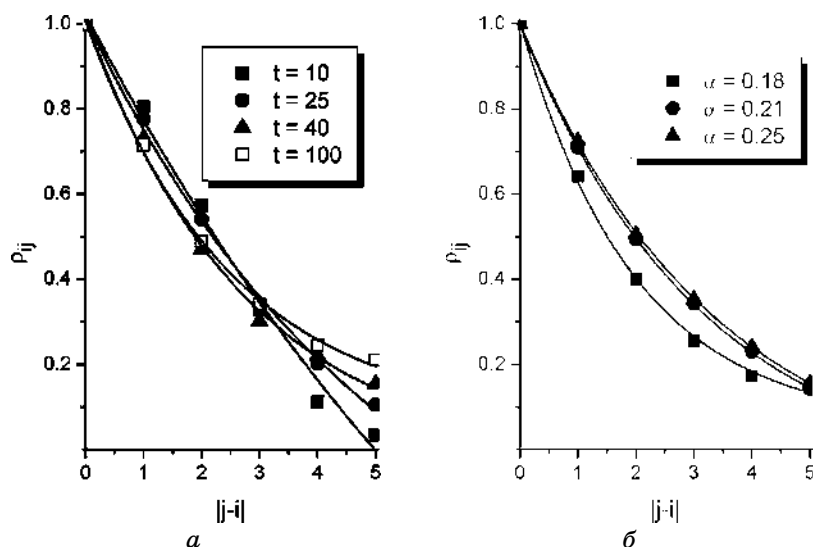


Рис. 37. Кореляційні коефіцієнти ρ_{ij} в різні моменти часу при $\alpha = 0,21$ (а) та при різних α при $t = 100$ (б). Інші параметри: $\beta = 0,1$, $u = 0,1$, $\varepsilon = 4,0$.³⁷

залежності кореляційних коефіцієнтів для різних значень коефіцієнта адсорбції. Видно, що збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до незначного збільшення кореляцій між шарами.

8. ВИСНОВКИ

У даній роботі досліджено процеси формування нанорозмірних структур адсорбату при конденсації з газової фази. Побудовано модель, що відповідає системам реакційно-дифузійного типу, якого узагальнено врахуванням процесів взаємодії адсорбату. Показано, що врахування лише рівноважних реакцій, а саме, адсорбції та десорбції, приводить до реалізації нестійких у часі структур адсорбату і у стаціонарному режимі адсорбат повністю покриває всю підкладку. Для моделювання експериментально спостережних стійких структур адсорбату модель було узагальнено введенням нерівноважних реакцій, що відповідають за формування комплексів. Встановлено, що такі реакції стабілізують процеси формування структур адсорбату на підкладинці.

Досліджуючи процеси одношарової конденсації, показано, що в такій системі реалізуються фазові переходи першого роду, типу газ–тверде тіло. В рамках лінійної аналізу на стійкість стаціонарних станів одержано відповідні фазові діаграми стійкості системи до однорідних збурень та встановлено області основних параметрів системи, коли реалізуються процеси структуроутворен-

ня. Показано, що врахування умови скінченності часу передачі просторових збурень в системі приводить до реалізації процесів відбору структур на ранніх стадіях еволюції системи. Такі процеси супроводжуються осциляторною поведінкою структурного фактору, як Фур'є перетворення кореляційної функції поля концентрації адсорбату та лінійного розміру структур адсорбату.

Досліджено вплив внутрішнього мультиплікативного шуму на процеси структуроутворення та зміну морфології структур адсорбату в одношаровому моделюванні конденсації з газової фази у передемпфованій границі. З використанням підходу Ланжевенового рівняння показано, що шум, який задовольняє флюктуаційно-дисипативну теорему, приводить до збільшення області параметрів системи, коли реалізуються процеси утворення стаціонарних структур. Встановлено, що збільшення інтенсивності шуму приводить до переходу від щільної фази з великою концентрацією адсорбату до розрідженої фази з малою концентрацією адсорбату. При великих інтенсивностях шуму приводить до переходу від упорядкованої конфігурації до хаотичної, коли морфологія структур постійно змінюється. Проведено кореляційну аналізу структур і встановлено залежність кореляційного радіуса від інтенсивності внутрішніх флюктуацій. Виявлено, що в околі точок вказаних переходів кореляційний радіус істотно збільшується, що означає збільшення флюктуацій в точці переходу. Показано, що такі флюктуації пришвидшують перехід системи до просторово упорядкованого стану при малих інтенсивностях.

Проведено порівняння результатів моделювання на квадратній, що відповідає системам з кубічною симетрією, та трикутній (системам з гексагональною симетрією) ґратницях. Встановлено, що в останньому випадку структури адсорбату мають більш сферичну форму за рахунок симетрії ґратниці. Показано, що основні статистичні результати щодо моделювання процесів формування структур адсорбату при конденсації з газової фази є інваріантними до вибору типу ґратниці.

Досліджено вплив локальної зміни температури поверхні при проходженні процесів адсорбції-десорбції у одношаровому моделюванні конденсації з газової фази. Показано, що врахування варіації температури поверхні приводить до звуження області параметрів системи реалізації процесів структуроутворення. В рамках використання процедури числового моделювання досліджено динаміку формування структур адсорбату при врахуванні локальних змін температури поверхні. Показано, що збільшення часу релаксації поля температури та коефіцієнта теплопровідності поверхні приводить до прискорення процесів структуроутворення, тоді як збільшення коефіцієнта перегріву поверхні навпаки уповільнює динаміку системи. Встановлено, що у вузькому часовому ін-

тервалі на стадіях формування структур адсорбату поле температури перерозподіляється таким чином, що острови адсорбату є більш гарячими за підкладку. При цьому, збільшення коефіцієнта теплопровідності приводить до гомогенізації поля температури внаслідок великого внеску дифузійних процесів. На пізніх стадіях еволюції системи температура однорідно розподіляється вздовж підкладки і не впливає на стаціонарний режим.

Досліджено статистичні властивості стаціонарних структур адсорбату в одношаровому моделюванні за умови сталої температури поверхні при зміні основних параметрів системи, що зводяться до коефіцієнта адсорбції, енергії взаємодії адсорбату та інтенсивності нерівноважних реакцій. Показано, що збільшення енергії взаємодії адсорбату приводить до зменшення середнього розміру структур адсорбату. Контролюючи інтенсивність нерівноважних реакцій можна одержати як структури адсорбату, так і вакансійні структури в матриці адсорбату. Збільшення інтенсивності нерівноважних реакцій приводить до зменшення середнього розміру структур адсорбату. Збільшення коефіцієнта адсорбції приводить до переходу від конфігурації з структурами адсорбату до конфігурації з вакансійними структурами через конфігурацію з лабіринтною структурою. Одержано розподіли структур адсорбату та вакансій за розмірами для квадратної та трикутної ґратниць. Встановлено, що при спеціальному виборі параметрів системи реалізується бімодальний розподіл структур за розмірами. Проведено оцінку лінійного розміру структур адсорбату та показано що він змінюється в залежності від основних параметрів системи та характеризується нанометровим масштабом.

Проведено узагальнення досліджуваної системи на випадок багатшарової конденсації з газової фази з урахуванням вертикальної дифузії між шарами. Встановлено, що в такій системі реалізується каскад фазових переходів першого роду. В рамках лінійної аналізи на стійкість встановлено умови реалізації структур адсорбату на двох шарах двошарової системи. Шляхом числового моделювання досліджено вплив коефіцієнта адсорбції на характер зміни морфології об'ємними структурами адсорбату в шестишаровому моделюванні. Досліджено кореляційні властивості об'ємних структур.

Одержані в роботі результати можуть бути використані для опису процесів формування нанорозмірних структур адсорбату при конденсації з газової фази у одно- та багатшарових системах (металах і напівпровідниках) з кубічною та гексагональною симетрією.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Hirota, H. Sakakima, and K. Inomata, *Giant Magneto-Resistance Devices* (Berlin–Heidelberg–New York–Barcelona–Hong Kong–London–Milan–Paris–

- Tokyo: Springer 2002).
2. R. J. Warburton, C. Schaflein, D. Haft et al., *Nature*, **405**: 926 (2000).
 3. A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner et al., *Science*, **285**: 692 (1999).
 4. Li-Dong Zhao, Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang et al., *Nature*, **508**: 373 (2014).
 5. K. Pohl, M. C. Bartelt, J. de la Figuera et al., *Nature*, **397**: 238 (1999).
 6. Y. W. Mo, B. S. Swartzentruber, R. Kariotis et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**: 2393 (1989).
 7. G. E. Cirlin, V. A. Egorov, L. V. Sokolov, and P. Werner, *Semiconductors*, **36**, No. 11: 1294 (2002).
 8. J. P. Bucher, E. Hahn, P. Fernandez et al., *Europhys. Lett.*, **27**: 473 (1994).
 9. F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, and P. T. Sprunger, *The Chemical Physics of Solid Surfaces* (Eds. D. A. King and D. P. Woodruff) (Amsterdam: Elsevier: 1997), ch. 6, p. 8, 207.
 10. H. Brune, *Surf. Sci. Reports*, **31**: 121 (1998).
 11. M. Hildebrand and A. S. Mikhailov, *J. Phys. Chem.*, **100**: 19089 (1996).
 12. D. Batogkh, M. Hildebrand, F. Krischer, and A. Mikhailov, *Phys. Rep.*, **288**: 435 (1997).
 13. K. Binder, *Material Science and Technology: Phase Transformations in Materials* (Ed. P. Haasen) (Weinham: VCH: 1990), vol. 5.
 14. Q. Tran-Cong and A. Harada, *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 1162 (1996).
 15. M. Heldebrand, A. S. Mikhailov, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 2602 (1998).
 16. M. Heldebrand, A. S. Mikhailov and G. Ertl, *Phys. Rev. E*, **58**: 5483 (1998).
 17. A. Mikhailov and G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.*, **238**: 104 (1994).
 18. R. E. Caflisch, W. E. M. F. Gyure et al., *Phys. Rev. E*, **59**: 6879 (1999).
 19. H. N. G. Wadley, X. Zhou, R. A. Johnson et al., *Progress in Material Science*, **46**: 329 (2001).
 20. K. S. Sree Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films* (Amsterdam: Elsevier: 2006).
 21. G. Perotto, V. Bello, T. Cesca et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**: 3211 (2010).
 22. H. Bernas, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**: 3171 (2010).
 23. R. Mark Bradley, J. M. E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, No. 4: 2390 (1988).
 24. P. Karmakar, *Nanofabrication by Ion-Beam Sputtering Fundamentals and Applications* (Eds. T. Som and D. Kanjilal) (Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC: 2013), ch. 5.
 25. J. Lian, W. Zhou, Q. M. Wei et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 093112 (2006).
 26. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, I. O. Lysenko et al., *Phys. Rev. E*, **82**: 061108 (2010).
 27. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Cond. Mat. Phys.*, **14**, No. 2: 23602 (2011).
 28. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and I. O. Lysenko, *Nanotechnology: Synthesis and Characterization* (Ed. J. N. Govil) (Houston: Studium Press LLC: 2013), vol. 2, ch. 13.
 29. Y. Yutakam, S. Norihito, W. Seiichi et al., *Appl. Phys. Expr.*, **4**, No. 5: 055202 (2011).
 30. S. M. Huang, M. H. Hong, Y. F. Lu et al., *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 5: 3268 (2002).
 31. Y. Lu and S. C. Chen, *Nanotechnology*, **14**: 505 (2003).
 32. J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.*, **47**: 399 (1984).

33. A. Pimpinelli and J. Villian, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge: Cambridge University Press: 1998).
34. R. E. Caflisch, *Proc. of the International Congress of Mathematicians* (Madrid: Spain: 2006), p. 1419.
35. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and I. O. Lysenko, *Phys. Scr.*, **83**: 045802 (2011).
36. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, T. I. Zhylenko et al., *Eur. Phys. Jour. B*, **86**: 175 (2013).
37. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and S. V. Kokhan, *Cond. Mat. Phys.*, **17**: 33004 (2014).
38. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and A. V. Dvornichenko, *Eur. Phys. Jour. B*, **88**: 3 (2015).
39. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, Y. O. Lysenko et al., *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 4: 577 (2015) (in Ukrainian);
В. О. Харченко, Д. О. Харченко, І. О. Лисенко та ін., *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **13**, вип. 4: 577 (2015).
40. T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.*, **79**: 795 (1996).
41. V. Gorodetskii, J. Lauterbach, H. A. Rotermund, J. H. Block, and G. Ertl, *Nature*, **370**: 276 (1994).
42. P. Zepfenfeld, M. Krzyzowski, C. Romainczyk, G. Gomsa, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 2737 (1994).
43. V. I. Marchenko, *JETP Lett.*, **67**: 855 (1991).
44. D. Vanderbit, *Surf. Sci.*, **268**: L300 (1992).
45. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Phys. Rev. E*, **86**: 041143 (2012).
46. S. E. Mangioni and H. S. Wio, *Phys. Rev. E*, **71**: 056203 (2005).
47. S. E. Mangioni, *Physica A*, **389**: 1799 (2010).
48. D. O. Kharchenko, S. V. Kokhan, and A. V. Dvornichenko, *Physica D*, **238**: 2251 (2009).
49. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and I. O. Lysenko, *Phys. Scr.*, **83**: 045802 (2011).
50. D. D. Joseph and L. Preziosi, *Rev. Mod. Phys.*, **61**: 41 (1989).
51. W. Horsthemke, *Phys. Rev. E*, **60**: 2651 (1999).
52. N. Lecoq, H. Zapolsky, and P. Galenko, *Eur. Phys. Jour. ST*, **177**: 165 (2009).
53. P. K. Galenko, D. Kharchenko, and I. Lysenko, *Physica A*, **389**: 3443 (2010).
54. D. Kharchenko, V. Kharchenko, and I. Lysenko, *Cent. Eur. J. Phys.*, **9**, No. 3: 698 (2011).
55. P. Ghosh, S. Sen, and D. S. Ray, *Phys. Rev. E*, **81**: 026205 (2010).
56. S. B. Casal, H. S. Wio, and S. Mangioni, *Physica A*, **311**: 443 (2002).
57. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, S. V. Kokhan et al., *Phys. Scr.*, **86**: 055401 (2012).
58. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and A. V. Dvornichenko, *Surf. Sci.*, **630**: 158 (2014).
59. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Surf. Sci.*, **637–638**: 90 (2015).
60. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and A. V. Dvornichenko, *Physica A*, **444**: 689 (2016).
61. V. O. Kharchenko, V. V. Yanovsky, and A. V. Dvornichenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 205 (2016) (in Ukrainian);
В. О. Харченко, В. В. Яновський, А. В. Дворниченко, *Металлофиз.*

- новейшие технол., **38**, № 2: 205 (2016).
 62. D. Walgraef, *Physica E*, **15**: 33 (2002).
 63. D. Walgraef, *Physica E*, **18**: 393 (2003).
 64. D. Walgraef, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **98**: 248 (2004).
 65. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Eur. Phys. J. B*, **85**: 383 (2012).
 66. V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, *Condens. Matter Phys.*, **16**: 33001 (2013).
 67. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, *Ukr. J. Phys.*, **58**: 993 (2013).
 68. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, and A. I. Bashtova, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **169**, No. 5: 418 (2014).
 69. V. O. Kharchenko and D. O. Kharchenko, *Phys. Rev. E*, **89**: 042133 (2014).
 70. J. Swift and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. A*, **15**: 319 (1977).
 71. M. San Miguel and J. M. Sancho, *Jour. of Stat. Phys.*, **22**: 605 (1980).
 72. J. M. Sancho, M. San Miguel, and D. Dürr, *Jour. of Stat. Phys.*, **28**: No. 2: 291 (1982).
 73. N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Amsterdam: North-Holland: 1992).
 74. A. I. Olemskoi, D. O. Kharchenko, and I. A. Knyaz', *Phys. Rev. E*, **71**: 041101 (2005).
 75. S. Coles, *An Introduction to Statistical Modeling of Extreme Values* (London–Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2001).
 76. Y. Lei, A. Uhl, C. Becker et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 1264 (2010).
 77. X. Lai, T. P. St. Clair, and D. W. Goodman, *Faraday Discuss.*, **114**: 279 (1999).
 78. M. G. Clerc, E. Tirapegui, and M. Trejo, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 176102 (2006).
 79. M. G. Clerc, E. Tirapegui, and M. Trejo, *Eur. Phys. J. ST.*, **146**: 407 (2007).

*Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,
 58 Petropavlivska Str.,
 40000 Sumy, Ukraine*

**Institute for Single Crystals, N.A.S. of Ukraine,
 60 Nauky Avenue,
 61001 Kharkiv, Ukraine*

***Sumy State University
 2 Rimskii-Korsakov Str.,
 40007 Sumy, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Phase diagram for homogeneous system in the parameter plane (α, ϵ) . Dependences $x(\alpha)$ in insertion are obtained at $\epsilon = 4$.

² **Fig. 2.** Stability diagram at $\epsilon = 5$, $\tau = 0.5$ and $\beta = 0.1$. Dependences of $\Im\omega(k)$ and $\Re\omega(k)$ are shown as solid and dashed lines in insertions at $\alpha = 0.1$ and $\alpha = 0.041894$ related to high density and low-density phases.

³ **Fig. 3.** Critical values for ϵ and α related to pattern formation: *a*) $\beta = 0.05$; *b*) $\beta = 0.1$.

⁴ **Fig. 4.** Snapshots of the system evolution at $\beta = 0.1$. All snapshots are taken at $t = 0, 20, 60, 160, 300$. Here concentration of adatoms is shown with the help of grey scale: white domains correspond to adatoms present, dark ones indicate regions without adatoms.

⁵ **Fig. 5.** Evolution of $\langle x \rangle$ and $\langle (\delta x)^2 \rangle$ at different system parameters.

⁶ **Fig. 6.** Structure function dynamics at $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.1$, $\epsilon = 4$ and different values of the diffusion flux relaxation time τ at $t = 20$ (*a*) and $t = 200$ (*b*).

⁷ **Fig. 7.** Dynamics of the averaged aspect ratio $\langle AR \rangle = R_x / R_y$ at $\epsilon = 4$ and $\beta = 0.1$. Snapshots of pieces of the system obtained at $t = 200, 220, 240, 280, 300$ and $\alpha = 0.1$.

⁸ **Fig. 8.** Phase diagram for stability of stationary states to *a*) homogeneous perturbations at $\tau = 0.1$ and $\beta = 0.1$; *b*) inhomogeneous perturbations at different values of the system parame-

ters.

⁹ **Fig. 9.** The growth rate versus the wave number at different noise intensity (a) and the wavelength of the most unstable mode developed in the vicinity of the uniform high-density state x_{uHD} (b).

¹⁰ **Fig. 10.** Evolution of the system at $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$ and different values of noise intensity σ^2 .

¹¹ **Fig. 11.** Evolution of the averaged coverage field $\langle x \rangle$ and the dispersion $\langle (\delta x)^2 \rangle$ at different noise intensity σ^2 and $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$.

¹² **Fig. 12.** Stationary values for the averaged coverage field and its dispersion at $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$.

¹³ **Fig. 13.** Two point correlation function $C(r) = \langle x(0)x(r) \rangle$ at different noise intensity σ^2 and $t=1000$. Other parameters are as follow: $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$.

¹⁴ **Fig. 14.** Averaged period of patterns $\langle R_0 \rangle$ and correlation radius $\langle R_c \rangle$ versus noise intensity σ^2 at $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$.

¹⁵ **Fig. 15.** Evolution of the structure function at different noise intensity σ^2 and $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$.

¹⁶ **Fig. 16.** Evolution of the system in triangle lattice at $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$ and different values of noise intensity σ^2 .

¹⁷ **Fig. 17.** Phase diagram for stability of the uniform state to inhomogeneous perturbations (a). Inside domain A adsorbate islands will form. Inside domain B one gets homogeneous surface. Dependencies of the growth rate versus reduced wave number in domains A and B are shown in the insertion. Dependencies of the period of structures on main system parameters are shown in Figs. b), c), and d).

¹⁸ **Fig. 18.** Typical snapshots of the system evolution (coverage) at $\chi=5.0$, $\nu=0.1$, $\eta=0.1$ and different time instants.

¹⁹ **Fig. 19.** Evolution of the averaged surface temperature $\langle \theta \rangle$ at different values of the thermal conductivity χ , temperature field relaxation time ν and reheat coefficient η . The time dependence of the averaged coverage $\langle x \rangle$ is shown in insertion; it is invariant to variation of χ , η and ν .

²⁰ **Fig. 20.** Dependences of the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle$ at early stages of the system evolution at different values of χ , η and ν (a). Dependences of the stationary values of the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ versus system parameters (b).

²¹ **Fig. 21.** Dependences of the dispersion of the temperature field $\langle (\delta \theta)^2 \rangle$ at early stages of the system evolution (a); maximal value of the dispersion of the temperature field $\langle (\delta \theta)^2 \rangle_{\max}$ (b); and corresponding time instant t_m (c) at different values of χ , η and ν .

²² **Fig. 22.** Snapshots of the system evolution (coverage $x(\mathbf{r}, t)$ is shown in the left panel; temperature $\theta(\mathbf{r}, t)$ is shown in the right panel) at $\nu=0.1$, $\eta=0.2$ and $\chi=1.0$.

²³ **Fig. 23.** Evolution of the order parameter at different set of system parameters at $\rho_0=0.25$. Curves 1–6 correspond to: (1) $\tau=0.0$, $\varepsilon=3.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.1$, $\sigma^2=0.1$; (2) $\tau=0.1$; (3) $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$; (4) $\tau=0.1$, $\alpha=0.25$; (5) $\tau=0.1$, $\beta=0.25$; (6) $\tau=0.1$, $\sigma^2=4.0$. In the caption, we indicate only parameters different from the data for curve 1.

²⁴ **Fig. 24.** Typical snapshots of the surface patterns at $t=1000$, $\tau=0.1$, $\sigma^2=0.1$, $\rho_0=0.25$ and different values of the system parameters: (a) $\alpha=0.1$, $\beta=0.1$; (b) $\beta=0.1$, $\varepsilon=3.0$; (c) $\alpha=0.1$, $\varepsilon=3.0$.

²⁵ **Fig. 25.** Dependences of the stationary values of the order parameter $\langle (\delta x)^2 \rangle_{st}$ and $\varphi \equiv \langle x \rangle_{st} - 1/2$ versus main system parameters at $\beta_0=0.25$.

²⁶ **Fig. 26.** Stationary probability density functions (PDF_x) of adsorbate islands area $s_x / \langle s_x \rangle$

obtained on *a) triangle* and *b) square* lattices at $\alpha=0.1$, $\beta=0.1$, $\rho_0=0.25$ and: 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) $\tau=0.1$, $\varepsilon=4.0$, $\sigma^2=0.1$.

²⁷ **Fig. 27.** Stationary probability density functions PDF_x of the adsorbate islands area $s_x / \langle s_x \rangle$ (*a*) and probability density functions PDF_v of the vacancy islands area $s_v / \langle s_v \rangle$ at $\beta=0.1$, $\tau=0.1$, $\varepsilon=3.0$, $\sigma^2=0.1$, $\rho_0=0.25$ and different α on *triangle* lattice.

²⁸ **Fig. 28.** Stationary probability density functions PDF_x of the adsorbate islands area $s_x / \langle s_x \rangle$ (*a*) and probability density functions PDF_v of the vacancy islands area $s_v / \langle s_v \rangle$ at $\beta=0.1$, $\tau=0.1$, $\varepsilon=3.0$, $\sigma^2=0.1$, $\rho_0=0.25$ and different α on *square* lattice.

²⁹ **Fig. 29.** Dependences of the mean number of adsorbate $\langle N_x \rangle$ and vacancy $\langle N_v \rangle$ islands on α at $\beta=0.1$, $\tau=0.1$, $\varepsilon=3.0$, $\sigma^2=0.1$, $\rho_0=0.25$.

³⁰ **Fig. 30.** Time dependences of the mean radius of adsorbate islands at $\alpha=0.1$, $\sigma^2=0.1$, $\rho_0=0.25$.

³¹ **Fig. 31.** Dependences of the radius of separated spherical adsorbate/vacancy islands versus: $\beta=0.1$, $\varepsilon=3.0$, $\sigma^2=0.1$; β at $\alpha=0.1$, $\varepsilon=3.0$, $\sigma^2=0.1$; ε at $\alpha=0.1$, $\beta=0.1$, $\sigma^2=0.1$; σ^2 at $\varepsilon=4.0$, $\alpha=0.1$, $\beta=0.05$. Other parameters are as follow: $\rho_0=0.25$, $\tau=0.1$.

³² **Fig. 32.** Phase diagram for two-layer system: inside the cusp, the system is bistable, outside the cusp the system is monostable. In the insertion we show dependences of the stationary values of adsorbate concentration on adsorption coefficient at $\varepsilon=3.0$ (bottom) and $\varepsilon=7.0$ (top) at $\beta=0.1$, $u=0.1$.

³³ **Fig. 33.** Phase diagram for stability of the system to inhomogeneous perturbations at $\beta=0.1$, $u=0.1$ (*a*); in the insertion the phase diagram for single-layer system is shown. Figures (*b*), (*c*) and (*d*) illustrate dependences of the stability exponents (61) of two-layer system in domains I, II and III of the phase diagram (*a*).

³⁴ **Fig. 34.** Typical evolution of the six-layer system at different values of the adsorption coefficient α and $\beta=0.1$, $u=0.1$, $\varepsilon=4.0$. Dark domains correspond to the lower layer, light ones relate to the upper layer.

³⁵ **Fig. 35.** Evolution of the mean adsorbate concentration $\langle x_i \rangle$ (top panels) and dispersion of the coverage field (order parameter) $\langle (\delta x_i)^2 \rangle$ (bottom panels) on i -th layer at (*a*) $\alpha=0.18$, (*b*) $\alpha=0.21$, (*c*) $\alpha=0.25$ and $\beta=0.1$, $u=0.1$, $\varepsilon=4.0$.

³⁶ **Fig. 36.** Dependences of the stationary values of the mean adsorbate concentration $\langle x_i \rangle_{st}$ and order parameter $\langle (\delta x_i)^2 \rangle_{st}$ on each layer versus adsorption coefficient α at $\beta=0.1$, $u=0.1$, $\varepsilon=4.0$.

³⁷ **Fig. 37.** Correlation coefficients ρ_{ij} at different time instants at $\alpha=0.21$ (*a*) and at different α at $t=100$ (*b*). Other parameters are as follow: $\beta=0.1$, $u=0.1$, $\varepsilon=4.0$.