

## Релаксационные процессы расслоения при формировании открытых субмонослойных пленок

© Л.И. Стефанович<sup>1</sup>, Ю.В. Терехова<sup>1</sup>, Э.П. Фельдман<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Донецк, Украина

<sup>2</sup> Институт физики горных процессов НАН Украины, Донецк, Украина

E-mail: listef@mail.fti.ac.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2012 г.)

В окончательной редакции 14 февраля 2013 г.)

Исследована кинетика формирования открытых субмонослойных пленок на массивных подложках при условии, что латеральное взаимодействие между частицами адсорбционного слоя (адслоя) имеет характер притяжения. Проанализирован случай, когда характерные времена поверхностной диффузии много меньше времен адсорбции. Получена функциональная зависимость дисперсии покрытия от времени. На основе численного решения уравнения для дисперсии на ранних стадиях ее эволюции обнаружено существование инкубационного периода в развитии неоднородностей, а на поздних стадиях — промежуточная асимптотика релаксационного процесса.

### 1. Введение

Особый интерес, в частности, в микро- и оптоэлектронике представляет проблема получения однородных сверхтонких (субмонослойных) пленок на массивных подложках. На практике важным оказывается также контроль качества каждого монослоя при послойном формировании многослойного покрытия. Важная роль при формировании таких пленок принадлежит адсорбции чужеродных атомов или молекул на поверхности твердого тела. С физической точки зрения адсорбционный слой представляет собой низкоразмерную систему, расположенную на границе двух сред: пара и твердого тела, изучение свойств которой крайне важно для фундаментальной физики [1,2].

Основная трудность адекватного описания физических явлений в таких пленках связана с процессом их роста, который зависит от множества факторов. Даже если адсорбционная пленка растет на атомарно-гладкой поверхности, вовсе не очевидно, что образуется гомогенное субмонослойное покрытие. Структура сформированного покрытия зависит не только от сорбционной способности подложки, но и существенно определяется характером внутрислоевого (латерального) взаимодействия молекул сорбата. Если это взаимодействие имеет характер отталкивания, то в пленке может наблюдаться фазовый переход по температуре типа порядок—беспорядок. В случае если латеральное взаимодействие имеет характер притяжения, то покрытие, в особенности при низких температурах, будет иметь тенденцию к расслоению на области, обогащенные и обедненные адатомами [3]. Описанию основных механизмов взаимодействия между адатомами посвящено множество работ (см., например, обзоры [4,5]). Однако вопрос о роли поверхностной диффузии (в частности, восходящей диффузии, которая

может приводить к двумерному спиноподобному распаду) в кинетике формирования субмонослойных пленок до сих пор остается малоизученным, хотя и имеется ряд работ, посвященных этому явлению. Так, в [6] была подробно изучена термодинамическая устойчивость многослойных эпитаксиальных пленок GaInSb, InAsSb и GaInP, выращенных на подложках GaSb и InP, рассчитаны интервалы несмешиваемости и критические температуры спиноподобного распада. Показано, что учет упругой энергии ведет к сужению области спиноподобного распада и понижению его критической температуры. В работе [7] исследовалась кинетика двумерного спиноподобного распада и двухфазного зародышеобразования. Кроме того, двумерный спиноподобный распад осажденных пленок с учетом поверхностных напряжений рассматривался в [8,9] с точки зрения кинетики самоорганизации на кристаллической поверхности. Нам же будет интересно рассмотреть несколько иной аспект превращения однородного покрытия в пространственно-неоднородное, а именно: как влияют температура подложки и соотношение времен адсорбции/десорбции, с одной стороны, и поверхностной диффузии адсорбата, с другой, на кинетику расслоения субмонослойной пленки. Как отмечено в [10], эти аспекты оказываются важными в процессе формирования двумерных структур в субмонослойных пленках, так как они могут приводить к некоторым кинетическим особенностям, связанным с формированием метастабильных промежуточных состояний и двухстадийностью рассматриваемых процессов. Ранее [7–9], как правило, рассматривались процессы расслоения пленок при отсутствии их материального контакта с окружающей средой, т.е. при условии, когда общее число адсорбированных молекул фиксировано.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию совместного протекания процессов адсорб-

ции/десорбции и поверхностной диффузии в открытой субмонослойной пленке в случае, когда латеральное взаимодействие между адатомами в монослое носит характер притяжения. Под открытостью адсорбционного слоя (адслоя) понимается, что растущая субмонослойная адсорбционная пленка находится в тепловом контакте с подложкой и материальном контакте с газообразной фазой.

Цель работы — изучить процесс формирования открытой субмонослойной адсорбционной пленки на кристаллической подложке. Ставится задача детально проанализировать эволюцию структуры субмонослойной пленки в случае, когда предварительно изготовленная пленка со степенью покрытия  $\vartheta$ , близкой к 1/2, быстро охлаждается до температуры ниже критической, а затем поддерживается в изотермических условиях.

## 2. Постановка задачи

Пусть имеется массивная монокристаллическая подложка с атомарно-гладкой поверхностью, которая помещена в вакуумированную камеру, заполненную парами сорбата при низком давлении. Энергия взаимодействия адатома (молекулы) с подложкой  $u_0$  считается отрицательной ( $u_0 < 0$ ). Тогда при вакуумном осаждении процессы адсорбции будут превалировать над процессами десорбции и, следовательно, будет происходить осаждение атомов на поверхность подложки даже в том случае, когда значение давления  $P$  в газовой фазе сравнительно невелико. Поскольку давление паров осаждаемого материала над подложкой обычно не превышает  $10^{-4} - 10^{-3}$  Торг, газообразную фазу можно считать идеальным газом.

Будем предполагать, что процесс осаждения атомов из газовой фазы происходит на массивную подложку, и поэтому образующийся на ней адсорбционный слой (адслой) мгновенно принимает температуру подложки. Для простоты будем использовать предположение, что в адслое взаимодействуют друг с другом только ближайшие соседи, а энергия их латерального взаимодействия  $u_L$  отрицательна ( $u_L < 0$ ). Для определенности, но без ограничения общности подложку будем считать кристаллической ОЦК-структурой, так что координационное число узлов внедрения на поверхности подложки равно 4. Тогда в приближении среднего поля свободная энергия атомного субмонослоя в расчете на одно доступное для адсорбции место на поверхности подложки будет иметь вид

$$f(T; \vartheta) = -u_0\vartheta - 2u_L\vartheta^2 + T[\vartheta \ln \vartheta + (1 - \vartheta) \ln(1 - \vartheta)], \quad (1)$$

где  $\vartheta = N_{ad}/N$  — степень покрытия, равная отношению числа адатомов  $N_{ad}$  к общему числу доступных для адатомов узлов на подложке  $N$ . В (1) и далее будем предполагать, что температура измеряется в энергетических единицах. Кроме того, для удобства будем

обозначать через  $u_0$  и  $u_L$  абсолютные величины энергий взаимодействия атомов пленки с подложкой и друг с другом соответственно.

Формула (1) для плотности свободной энергии  $f(T; \vartheta)$  записана в предположении однородности степени покрытия  $\vartheta$ . Нас будет интересовать эволюция неоднородностей степени покрытия, поэтому везде в дальнейшем будем считать  $\vartheta$  функцией координат и времени. Поскольку речь идет об открытой системе, для описания эволюции таких неоднородностей следует использовать термодинамический потенциал  $\Omega$  большого канонического ансамбля. При этом к плотности свободной энергии следует добавить член, пропорциональный квадрату градиента степени покрытия [11], отвечающий за переходные участки между областями с разной степенью покрытия. Таким образом, получаем следующее выражение для  $\Omega$ -потенциала адслоя:

$$\Omega = \int_S \left[ \omega(P, T; \vartheta) + \frac{1}{2} \gamma (\nabla \vartheta)^2 \right] \sigma dS. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma$  — поверхностная плотность числа доступных для адатомов узлов;  $\gamma$  — константа, которую можно оценить как  $\gamma \approx r_0^2 u_L$ ,  $r_0$  — характерный радиус латерального взаимодействия,

$$\omega(P, T; \vartheta) = f(T; \vartheta) - \mu_g(P, T_g)\vartheta \quad (3)$$

— удельный термодинамический потенциал адслоя без учета неоднородностей покрытия, а функция  $f(T; \vartheta)$  задается выражением (1). В равновесии химический потенциал пленки  $\mu = \frac{\partial f}{\partial \vartheta}$  равен химическому потенциалу газа  $\mu_g$ , который определяется его давлением  $P$  и температурой  $T_g$ ,

$$\mu_g(P, T_g) = T_g \ln(P/P_{T_g}). \quad (4)$$

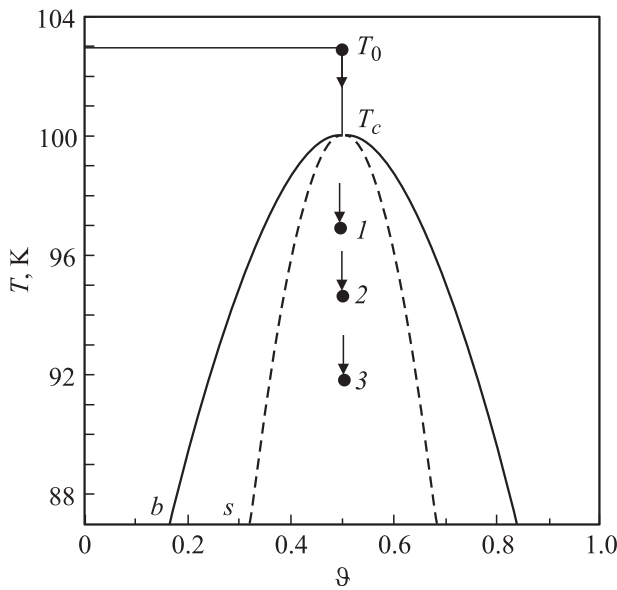
В случае одноатомного газа имеем

$$P_{T_g} = T_g \left( \frac{mT_g}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (5)$$

где  $m$  — масса атома газа, осаждаемого на подложку. Температуру газа  $T_g$  можно считать не зависящей от температуры подложки, поскольку тепловое равновесие между подложкой и газом устанавливается за большие времена, в особенности если газ сильно разрежен, а объем подложки невелик по сравнению с размерами сосуда.

Располагая плотностью термодинамического потенциала  $\omega = \omega(P, T; \vartheta)$ , можно построить  $T$ – $\vartheta$ -диаграмму адсорбционного слоя. Дифференцируя функцию  $\omega$  по степени покрытия  $\vartheta$ , можно получить кривую, отвечающую равновесным значениям покрытия  $\vartheta_e$  — бинадаль (рис. 1). Равновесные значения  $\vartheta_e$  степени покрытия определяются равенством химических потенциалов адсорбционной пленки и газа ( $\mu = \mu_g$ ), т. е. уравнением

$$\mu = \left. \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right|_{\vartheta=\vartheta_e} = -u_0 - 4u_L\vartheta_e + T \ln \frac{\vartheta_e}{1 - \vartheta_e} = \mu_g. \quad (6)$$



**Рис. 1.**  $T-\vartheta$ -диаграмма адсорбционного слоя:  $s$  — спинопаль,  $b$  — бинопаль. Температура закалки  $T, K$ : 1 — 97, 2 — 95, 3 — 92.  $T_c = 100 K$  — критическая температура,  $T_0$  — начальная температура адслоя до закалки.

Из (6) видно, что  $\vartheta_e$  зависит от температуры, а также от химического потенциала термостата, роль которого играют пары адсорбата. Наиболее простой для рассмотрения и вместе с тем наиболее теоретически интересный и практически важный случай реализуется, если химический потенциал адслоя равен  $\mu_g \approx -u_0 - 2u_L$ . В этом случае уравнение (6) преобразуется к простому виду

$$T \ln \frac{\vartheta_e}{1 - \vartheta_e} = 4u_L(\vartheta_e - 1/2), \quad (7)$$

откуда следует, что значение  $\vartheta_e = 1/2$  (что отвечает степени покрытия, равной 50%) является равновесным при любых температурах. Но при  $T < u_L \equiv T_c$  имеются еще два симметричных относительно  $\vartheta_e = 1/2$  состояния равновесия:  $\vartheta_{e1} = 1/2 - \nu_e$  и  $\vartheta_{e2} = 1/2 + \nu_e$ , где  $\nu_e$  — равновесное отклонение степени покрытия в субмонослойной пленке, отсчитанное от 1/2, причем эти два состояния равновесия устойчивы, а  $\vartheta_e = 1/2$  неустойчиво. Поэтому если однородную пленку со степенью покрытия 50%, сформированную при  $T > T_c$ , быстро охладить до температур  $T < T_c$ , то она будет распадаться на участки со степенями покрытия  $\vartheta_{e1}$  и  $\vartheta_{e2}$ .

Дифференцируя функцию  $\omega = \omega(P, T; \vartheta)$  2 раза по степени покрытия и приравнявая полученное выражение к нулю

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial \vartheta^2} = -4T_c + \frac{T}{\vartheta(1 - \vartheta)} = 0, \quad (8)$$

на  $T - \vartheta$ -диаграмме получим куполообразную кривую, которая носит название „спинопаль“ (рис. 1). Область, заключенная под спинопальной кривой, отвечает абсолютной термодинамической неустойчивости субмонослоя. Если формирующийся адслоем тем или иным

способом быстро перевести под спинопаль, например путем резкого охлаждения подложки, то на первом этапе он вследствие термодинамической неустойчивости будет стремиться расслоиться на участки, обедненные и обогащенные адатомами. Из рассмотрения диаграммы равновесия (рис. 1) следует, что в данном высокосимметричном случае адслоем в конце концов расслоится на участки со степенями покрытия  $\vartheta_{e1}$  и  $\vartheta_{e2}$ , т.е. произойдет распад на области с равновесными степенями покрытия, расположенные на бинопали (а не на спинопали). Это обусловлено открытостью системы. Разбиение процесса расслоения на отдельные этапы и важные детали его кинетики определяются, как мы увидим далее, не только температурой наблюдения, но и температурой  $T_0$ , от которой производится закалка, а также соотношением времен адсорбции  $t_a$  и поверхностной диффузии  $t_d$ . Наша задача — описать кинетику процесса расслоения адслоя на всех его стадиях.

### 3. Вывод динамического уравнения

Предположим, что при некоторой начальной температуре  $T_0$  ( $T_0 > T_c$ ) имеется однородное субмонослойное покрытие. Если резко охладить подложку, то вследствие хорошего теплового контакта адслоя с подложкой он сразу же принимает ее температуру. Тем самым однородная субмонослойная пленка оказывается в области низких температур, ниже спинопальной кривой (рис. 1). При этом термодинамическое равновесие в системе адсорбционный слой—газовая фаза нарушается. Но поскольку адсорбционный слой представляет собой открытую систему, в зависимости от соотношения между величинами химических потенциалов газа и адсорбционного слоя будет происходить либо адсорбция атомов на подложку, либо, наоборот, их десорбция. Наряду с этим в адсорбционном слое имеет место поверхностная диффузия, в ходе которой будет наблюдаться перераспределение адатомов по подложке. Кинетику совместного протекания этих двух процессов можно описать уравнением непрерывности с источниками (стоками)

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \text{div } J = \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)_{\text{ext}}. \quad (9)$$

Здесь источник (сток), отвечающий за адсорбцию/десорбцию атомов газа на подложку, имеет вид

$$\left( \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)_{\text{ext}} = \beta (\mu_g - \mu), \quad (10)$$

причем константу  $\beta$  можно оценить как  $\beta \sim (t_a T_c)^{-1}$ , где  $t_a$  — характерное время адсорбции. Как видно из уравнения (10), движущей силой процесса адсорбции газа на подложку является разность химических потенциалов газа и адсорбционного слоя. Выражение для потока  $J$  адатомов по подложке можно выразить

соотношением [12]

$$J = -M\nabla \frac{\delta\Omega}{\delta\vartheta}. \quad (11)$$

Здесь  $M$  — обобщенная подвижность адатомов, которая имеет вид

$$M = b\vartheta(1 - \vartheta), \quad (12)$$

где  $b$  — константа, зависящая от температуры. Предполагая, что глубина закалки адсорбционного слоя под спинодаль невелика, можно считать, что степень покрытия в адсорбционном слое  $\vartheta$  изменяется в окрестности значения  $1/2$ , т.е.

$$\vartheta = \frac{1}{2} + v(x, t). \quad (13)$$

Подставив (10)–(13) в уравнение (9), с учетом малости  $v$  ( $v(x, t) \ll 1$ ), получаем динамическое уравнение

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = 4\varepsilon v \left( \alpha - \frac{4}{3} v^2 \right) + (\varepsilon - \alpha + 4v^2) \Delta v - \frac{1}{4} \Delta(\Delta v). \quad (14)$$

Для упрощения дальнейшего анализа в уравнении (14) произведен переход к безразмерным величинам пространственных координат и времени с использованием следующих соотношений:

$$\tau = t/t_d, \quad \xi = x/r_0, \quad (15)$$

где  $t_d = r_0^2/D_s$ ,  $D_s = bT_c$ ,  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии.

Основными величинами, определяющими характер эволюции адслоя в уравнении (14), являются термодинамический параметр  $\alpha$ , равный

$$\alpha = 1 - \frac{T}{T_c}, \quad (16)$$

который характеризует глубину закалки системы по температуре под спинодаль, и кинетический параметр  $\varepsilon$ , равный отношению времени поверхностной диффузии  $t_d$  ко времени адсорбции  $t_a$ ,

$$\varepsilon = t_d/t_a. \quad (17)$$

Величина  $\varepsilon$  характеризует соотношение скоростей двух основных процессов в субмонослойной пленке: поверхностной диффузии и адсорбции/десорбции.

Введенный здесь параметр  $\varepsilon$  связан с известным из литературы [1] коэффициентом прилипания  $s$  соотношением  $\varepsilon = s/(1 - s)$ , а при  $s \sim 1$  оказывается, что  $\varepsilon \approx s$ . С другой стороны, параметр  $\varepsilon$  можно выразить через физические константы, определяемые непосредственно из эксперимента [1,13], в виде

$$\varepsilon = \frac{r_0^2 v}{D_s} \exp\left(\frac{E_d - E_a}{T}\right), \quad (18)$$

где  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии, введенный ранее в формуле (15),  $v$  — предэкспоненциальный фактор адсорбции,  $E_d$  и  $E_a$  — энергии активации поверхностной диффузии и адсорбции соответственно.

Проведем предварительный анализ уравнения (14). Первое слагаемое в правой части этого уравнения связано с источниками (стоками) в уравнении (9), т.е. описывает процессы адсорбции/десорбции атомов на подложку и при больших временах приводит к распаду адсорбционного слоя на два термодинамически равновесных (бинодальных) состояния со значениями покрытия  $\vartheta_{e1}$  и  $\vartheta_{e2}$ . Второе слагаемое — диффузионное — превалирует при малых временах и при  $\varepsilon < \alpha$  описывает восходящую диффузию, т.е. приводит к расслоению адслоя на состояния с промежуточными (спинодальными) значениями покрытия, при  $\varepsilon > \alpha$  вызывает размытие неоднородностей. И наконец, последнее слагаемое — обеспечивает сглаживание переходных областей между обогащенными и обедненными участками покрытия.

#### 4. Корреляционный анализ эволюционного уравнения

При осаждении паров металла на металлическую подложку, как правило, выполняется соотношение  $\varepsilon \gg 1$ , а в случае низкотемпературной адсорбции молекулярных газов на металлические и иные субстраты, напротив может выполняться противоположное неравенство:  $\varepsilon \ll 1$ . Первая ситуация была подробно проанализирована авторами в [14], где было установлено, что в этом случае основным лимитирующим фактором при формировании субмонослойной пленки являются адсорбционные процессы, т.е. процесс поверхностной диффузии можно не принимать во внимание как протекающий более медленно. В настоящей работе мы остановимся на второй ситуации, когда диффузионные процессы в адсорбционном слое происходят значительно быстрее по сравнению с процессами адсорбции/десорбции атомов на подложку из газовой фазы. Следовательно, в данном случае основную роль в уравнении (14) будут играть процессы поверхностной диффузии. В качестве примера реализации подобной ситуации можно указать на исследование по осаждению молекул СО на поверхность Ni (111), проведенные в работах [15,16], где экспериментально были получены все параметры, входящие в формулу (18), а именно  $v = 10^{17} \text{ s}^{-1}$ ,  $D_s = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $r_0 = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $T = 220 \text{ K}$ ,  $E_d = 0.3 \text{ eV}$ ,  $E_a = 1.1 \text{ eV}$ . Используя эти значения и выражение (18), получаем, что значения параметра  $\varepsilon$  оказываются крайне малыми. Это свидетельствует о необходимости изучения кинетики формирования субмонослойного покрытия для открытых систем, в которых выполняется условие  $\varepsilon \ll \alpha \ll 1$ . Для последовательного рассмотрения кинетики релаксации адслоя к уравнению (14) необходимо добавить начальное условие для степени покрытия

$$v(\rho, \tau)|_{\tau=0} = v_0(\rho), \quad (19)$$

где  $\rho$  — двумерный радиус-вектор, располагающийся в плоскости формирующейся адсорбционной пленки. Поскольку в процессе резкого охлаждения подложки

неоднородности покрытия на ее поверхности формируются случайным образом, фигурирующая в начальном условии функция  $v(\rho)$  является случайной функцией координат. Отсюда следует, что и решения эволюционного уравнения (14) будут случайными функциями координат. Поэтому возникает необходимость перехода к статистическому анализу детерминированного уравнения (14) со случайным начальным условием (19).

Умножив обе части уравнения (14) на  $v(\rho', \tau)$  и усреднив по ансамблю реализаций случайного поля, получаем уравнение вида

$$\frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = a(\tau)K(s, \tau) + b(\tau)\Delta K(s, \tau) - \frac{1}{2}\Delta^2 K(s, \tau). \quad (20)$$

Здесь

$$K(s, \tau) = \langle v(\rho', \tau)v(\rho, \tau) \rangle \quad (21)$$

— двухточечная корреляционная функция,  $s \equiv \rho' - \rho$ . Для удобства дальнейшего анализа в уравнении (20) введены обозначения

$$a(\tau) = 8\varepsilon \left( \alpha - \frac{4}{3}K(0, \tau) \right), \quad (22)$$

$$b(\tau) = 2(\varepsilon - \alpha + 4K(0, \tau)).$$

В качестве начальной корреляционной функции естественно выбрать корреляционную функцию гауссового вида

$$K(s, 0) = K(0, 0) \exp(-s^2/R_0^2) = D_0 \exp(-s^2/R_0^2), \quad (23)$$

где  $D_0, R_0$  — соответственно дисперсия и корреляционный радиус неоднородностей покрытия в начальный момент времени.

При получении уравнения (20) помимо корреляторов второго порядка (21) возникают корреляторы четвертого порядка. Поэтому для конструктивного решения задачи необходимо использовать ту или иную процедуру расщепления корреляторов четвертого порядка для случайной функции  $v(\rho, \tau)$  на произведение корреляторов второго порядка. Заметим, прежде всего, что для случайных полей произвольного вида процедура расщепления четвертого коррелятора на произведение двойных не вполне корректна. Известно, однако, что имеется два предельных случая, когда эта процедура является точной, а именно: когда случайное поле является гауссовым, а также когда  $v(\rho)$  принимает лишь два значения. Учитывая, что при больших временах (в термодинамическом пределе) степень покрытия  $\vartheta$  принимает лишь два значения  $\vartheta_{e1}$  и  $\vartheta_{e2}$ , т.е. случайное поле является двузначным, для коррелятора четвертого порядка можно записать расщепление следующего вида:

$$\langle v^3(\rho', \tau)v(\rho, \tau) \rangle = K(0, \tau)K(s, \tau). \quad (24)$$

Если в уравнении (20) провести преобразование Фурье по координате  $s$ , то оно приобретает следующий вид:

$$\frac{dK(q, \tau)}{d\tau} = a(\tau)K(q, \tau) - b(\tau)q^2K(q, \tau) - \frac{1}{2}q^4K(q, \tau). \quad (25)$$

Поскольку уравнение (25) является обыкновенным дифференциальным уравнением с разделяющимися переменными, в предположении, что функция  $K(0, \tau)$  известна, можно записать его формальное решение в виде

$$K(q, \tau) = K(q, 0) \exp\left(-\frac{q^4\tau}{2}\right) \times \exp\left(\int_0^\tau [a(\tau') - b(\tau')q^2] d\tau'\right). \quad (26)$$

Для нахождения корреляционной функции  $K(0, \tau)$  выполним в равенстве (26) обратное преобразование Фурье. Тогда получим

$$K(0, \tau) = (2\pi)^{-2} \iint_{-\infty}^{\infty} dq_x dq_y K(q, 0) \exp\left(-\frac{q^4\tau}{2}\right) \times \exp\left(\int_0^\tau (a(\tau') - b(\tau')q^2) d\tau'\right). \quad (27)$$

Фурье-образ  $K(q, 0)$ , входящий в (27), находим, применив к начальной корреляционной функции (23) Фурье-преобразование по переменной  $s$

$$K(q, 0) = \pi R_0^2 D_0 \exp(-q^2 R_0^2/4). \quad (28)$$

И наконец, подстановка выражения (28) в (27) дает

$$K(0, \tau) = \frac{D_0 R_0^2}{4\pi} I(\tau) \exp\left(\int_0^\tau a(\tau') d\tau'\right), \quad (29)$$

где введены обозначения:

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{q^4\tau}{2} - \rho(\tau)q^2\right) dq_x dq_y, \quad (30)$$

$$\rho(\tau) = \frac{R_0^2}{4} + \int_0^\tau b(\tau') d\tau'.$$

После вычисления в (30) интеграла  $I(\tau)$  получаем

$$K(0, \tau) = k \frac{D_0 R_0^2}{\sqrt{\tau}} [1 - \Phi(x(\tau))] \exp\left(x^2(\tau) + \int_0^\tau a(\tau') d\tau'\right), \quad (31)$$

где  $k = \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{2}}$ , а функции  $x(\tau) = \frac{\rho(\tau)}{\sqrt{2\tau}}$  и  $a(\tau)$ , согласно (30) и (22), выражаются через  $K(0, \tau)$ . Поскольку  $K(0, \tau) \equiv D(\tau)$ , где  $D(\tau)$  — дисперсия покрытия как функция времени, интегральное уравнение (31) является фактически условием самосогласования для функции  $D(\tau)$ .

## 5. Асимптотический и численный анализ эволюции дисперсии покрытия

Интегральное уравнение (31) не поддается аналитическому решению. Но прежде чем решать его численно, проведем асимптотический анализ поведения дисперсии на начальных и конечных стадиях эволюции после быстрой закалки адсорбционной пленки до некоторой температуры  $T$ , лежащей ниже спинодали.

Предположим, что мы имеем дело с ситуацией, когда процессы поверхностной диффузии происходят быстро на фоне медленной адсорбции, т.е. когда между параметрами  $\varepsilon$  и  $\alpha$  выполняется соотношение  $\varepsilon \ll \alpha \ll 1$ . Тогда, используя асимптотическое разложение для интеграла ошибок [17]

$$\Phi(x) \approx 1 - \frac{\exp(-x^2)}{x\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2x^2}\right), \quad (32)$$

выражение (31) для дисперсии на начальных стадиях процесса ( $\tau \ll 1$ ) можно оценить следующим образом:

$$K(0, \tau) \equiv D(\tau) \approx D_0 \left(1 - \frac{16\tau}{R_0^4}\right). \quad (33)$$

Таким образом, согласно (33), на начальных стадиях процесса (т.е. при  $\tau \ll 1$ ) дисперсия покрытия в адсорбционном слое убывает по линейному закону независимо от значений температуры закалки и величины параметра  $\varepsilon$  (конечно, при условии, что  $T < T_c$ ). Иными словами, на начальных стадиях процесса преобладает тенденция к сглаживанию неоднородностей покрытия. Что же касается больших времен, когда  $\tau \gg 1$ , то асимптотический анализ уравнения (31) показывает, что в этом случае дисперсия покрытия  $D(\tau)$  выходит на насыщение по закону

$$K(0, \tau) \approx \frac{3}{4} \left(\alpha - \frac{1}{8\varepsilon\tau}\right). \quad (34)$$

Таким образом, на поздних стадиях процесса дисперсия покрытия в адсорбционном слое стремится к постоянному значению  $3\alpha/4$ , что отвечает расслоению субмонослойной пленки на бинадальные (т.е. термодинамически равновесные) состояния со значениями степени покрытия  $\vartheta_{e1}$  и  $\vartheta_{e2}$ . Как видно из выражения (34), скорость выхода на указанную выше константу происходит по закону обратного времени и определяется параметром  $\varepsilon$ .

Для того чтобы проанализировать эволюцию дисперсии покрытия при всех временах проводилось численное решение интегрального уравнения (31) при различных значениях параметров  $\varepsilon$  и  $\alpha$ . Мы исследовали поведение адсорбционной пленки в зависимости от параметра  $\alpha$ , т.е. влияние температуры закалки на эволюционное поведение дисперсии покрытия (рис. 2). Кроме того,

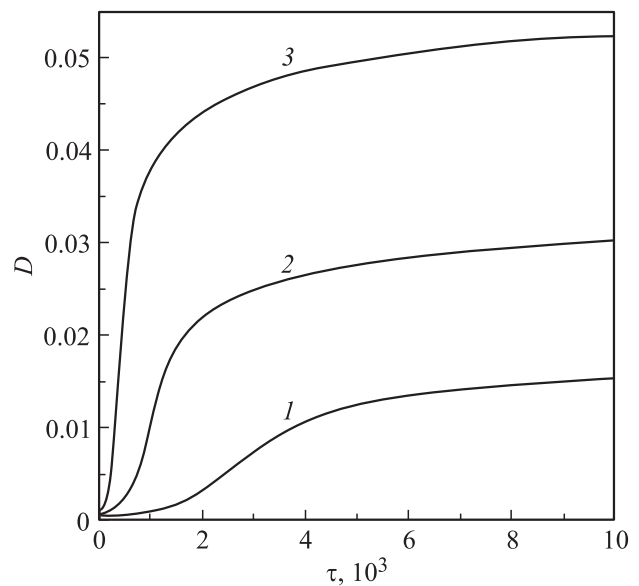
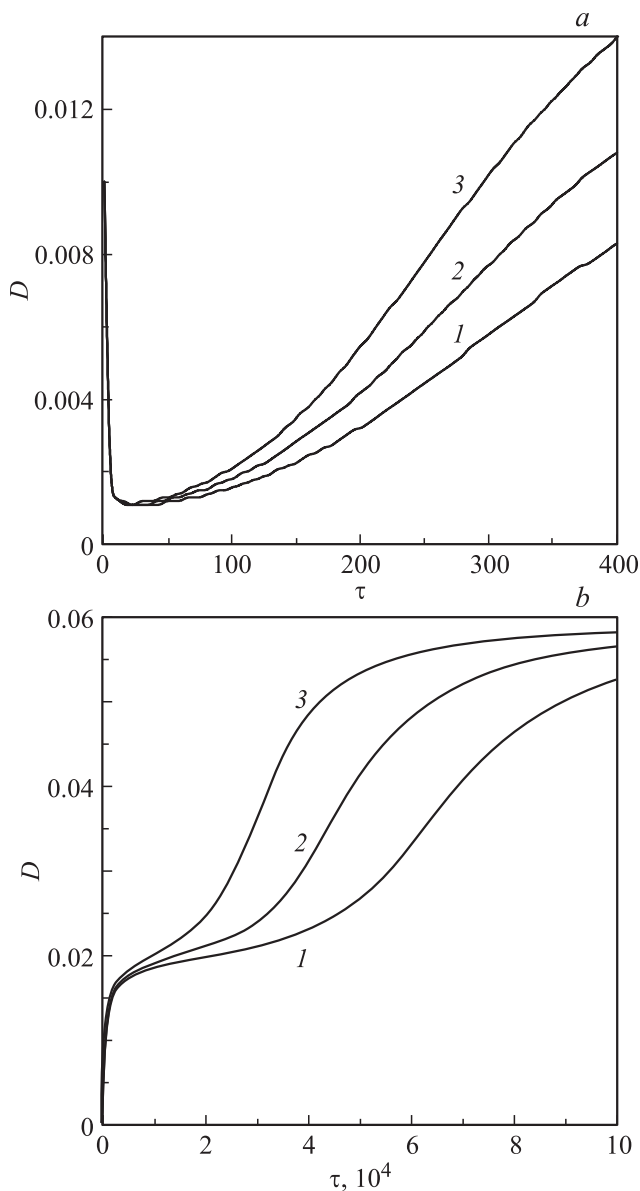


Рис. 2. Эволюция дисперсии покрытия при  $\varepsilon = 10^{-4}$  и температурах закалки  $T = 97$  (1), 95 (2), 92 К (3).

изучалось влияние параметра  $\varepsilon$  как на скорость адсорбции газообразной фазы на подложку, так и на характер процесса формирования неоднородной субмонослойной пленки (рис. 3). Сначала рассмотрим рис. 2, который свидетельствует о том, что дисперсия покрытия адсорбционной пленки будет тем больше, чем глубже произведена закалка распадающейся системы (пленки) под спинодаль (рис. 1).

Перейдем к рис. 3, который состоит из двух частей, описывающих адсорбцию на ранних (рис. 3, а) и поздних (рис. 3, б) стадиях процесса. Из рассмотрения рис. 3, а следует, что при закалке системы под спинодаль (рис. 1) дисперсия степени покрытия, независимо от величины параметра  $\varepsilon$ , вначале убывает, а затем нарастает и со временем стремится выйти на постоянное значение (рис. 3, б). Это означает, что при таких условиях на подложке всегда формируется субмонослойная пленка с неоднородным покрытием. Время выхода дисперсии на константу зависит от соотношения характерных времен поверхностной диффузии  $t_d$  и адсорбции  $t_a$ , а само значение константы — от температуры закалки  $T$  (конечно, при условии, что  $T < T_c$ ).

Как видно из рис. 3, а, дисперсия вначале убывает по линейному закону, а затем, достигнув минимума, начинает возрастать. Иными словами, на ранних стадиях процесса наблюдается инкубационный период ожидания расслоения адслоя, связанный с тем, что для формирования неоднородной пленки требуется некоторое время, чтобы на подложке накопилось достаточное количество частиц из паровой фазы. Длительность инкубационного периода зависит от скорости адсорбции: чем меньше скорость адсорбции, тем больше инкубационное время и соответственно тем позднее формируются неоднородности покрытия.



**Рис. 3.** Эволюция дисперсии покрытия на различных стадиях процесса при температуре закалки  $T = 92$  К. Кривые 1–3 на ранних стадиях (а) отвечают значениям параметра  $\varepsilon$ , равным  $10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , а на поздних стадиях (б) — значениям параметра  $\varepsilon$ , равным  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $5.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$  соответственно.

Кривые на рис. 3, б показывают, что при некотором соотношении времен ( $t_d \ll t_a$ ) при формировании неоднородностей покрытия наблюдается промежуточная асимптотика. На ранних стадиях процесса формируются предвыделения, т.е. система стремится расслоиться по спиновальному типу, и только на поздних стадиях происходит бинальный распад с формированием термодинамически равновесных значений покрытия. Отсюда следует неизбежный вывод о возможности кинетического торможения процесса расслоения субмонослойной пленки при спиновальных значениях степени покрытия.

Таким образом, при закалке системы под спинодаль ( $T < T_c$ ) (рис. 1) в зависимости от температуры закалки и параметра  $\varepsilon$  реализуются различные сценарии формирования тех или иных неоднородностей покрытия в субмонослойной пленке. Соотношение между характерными скоростями поверхностной диффузии и адсорбции влияет на инкубационное время формирования неоднородностей, т.е. показывает, как скоро после закалки начнется процесс расслоения покрытия.

## 6. Заключение

Рассмотрена кинетика формирования субмонослойной пленки как результат осаждения на массивную подложку частиц из газообразной (паровой) фазы и последующего ее перевода путем резкого охлаждения в область термодинамической неустойчивости (под спинодаль) в случае, когда латеральное взаимодействие в адслое имеет характер притяжения. Подробно проанализированы возможные сценарии эволюции субмонослойной пленки, когда характерное время поверхностной диффузии значительно меньше характерного времени адсорбции ( $t_d \ll t_a$ ). В этой ситуации при закалке адсорбционной пленки под спинодаль процесс расслоения адсорбционного слоя лимитируется в основном процессами восходящей поверхностной диффузии, а не адсорбционными процессами.

Поскольку флуктуации степени покрытия в начальный момент времени носят случайный характер, для описания кинетики формирования субмонослойной пленки использован статистический подход. На основе указанного выше подхода проведен корреляционный анализ процесса эволюции степени покрытия субмонослойной пленки. Получены функциональные зависимости дисперсии покрытия от времени как на ранних, так и на поздних стадиях процесса осаждения. Кроме того, численными методами проанализирована временная эволюция дисперсии покрытия на всех его этапах.

Следует заметить, что в отличие от работ [18,19], нам удалось проследить единым образом весь процесс релаксации субмонослойной пленки при переохлаждении ее в спиновальную область и показать его многостадийный характер. Оказалось, что на ранних стадиях эволюции дисперсия покрытия убывает по линейному закону, а затем, достигнув минимума, начинает возрастать, что свидетельствует о наличии инкубационного периода в развитии неоднородностей покрытия, причем длительность инкубационного периода определяется только скоростью адсорбционных процессов. В тех случаях, когда скорость адсорбции велика, инкубационный период оказывается мал, т.е. расслоение субмонослойной пленки наступает на более ранних стадиях.

Кроме того, численный анализ интегрального уравнения для дисперсии покрытия показал, что при некоторых соотношениях между характерными временами адсорбции и поверхностной диффузии наблюдается

промежуточная асимптотика релаксационного процесса, суть которой заключается в кинетическом торможении расслоения субмонослойной пленки при спинодальных значениях степени покрытия.

Это оказалось возможным благодаря тому, что в отличие от работ [18,19] мы рассматривали адсорбционный слой как открытую систему, сохраняющую материальный контакт (обмен частицами) с газообразной фазой в течение всего процесса расслоения. При этом эволюцию адсорбционного слоя мы описывали уравнением непрерывности с источниками (стоками), а не уравнением Ландау–Халатникова, как в [18,19]. Начальное состояние адслоя (степень покрытия) мы полагали случайной пространственно-неоднородной функцией координат в отличие от работ [18,19], где начальная степень покрытия предполагалась постоянной величиной.

Асимптотический анализ эволюции адсорбционного слоя при больших временах показал, что при закалке субмонослойной пленки до температур  $T < T_c$  дисперсия покрытия непременно выходит на некоторые термодинамически равновесные значения, величина которых определяется глубиной переохлаждения пленки под спинодаль, что отвечает формированию пространственно-неоднородного состояния пленки.

И наконец, отметим, что полученные выше результаты для субмонослойных пленок легко могут быть обобщены и на случай многослойных покрытий.

## Список литературы

- [1] Ю.Г. Птушинский. ФНТ **30**, 3 (2004).
- [2] Т.В. Крачино, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **42**, 553 (2000).
- [3] K.S. Schneider, W. Lu, T.M. Owens, D.R. Fossnacht, B. Holl, B.G. Orr. Phys. Rev. Lett. **93**, 166 104 (2004).
- [4] T.L. Einstein. CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **7**, 261 (1978).
- [5] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 631 (1989).
- [6] В.Г. Дейбук. ФТП **37**, 1179 (2003).
- [7] M. Alzmon, D.A. Kessler, D.J. Srolovitz. J. Appl. Phys. **72**, 442 (1992).
- [8] L. Proville. Phys. Rev. B **64**, 165 406 (2001).
- [9] L. Proville. Phys. Rev. Lett. **88**, 046 102 (2002).
- [10] Hongting Shi, Jun Ni. Phys. Rev. B **65**, 115 422 (2002).
- [11] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
- [12] А.Г. Хачатурян. ФТТ **9**, 2596 (1965).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 1083 (1998).
- [14] E.P. Feldman, K.V. Gumennyk, L.I. Stefanovich, Yu.V. Terekhova. Functional Mater. **19**, 88 (2012).
- [15] J.V. Barth. Surf. Sci. Rep. **40**, 75 (2000).
- [16] В.П. Жданов, Я. Павличек, З. Кнор. Поверхность **10**, 41 (1986).
- [17] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. ГИФМЛ, М. (1962). 1097 с.
- [18] A.V. Osipov. J. Phys. D. **28**, 1670 (1995).
- [19] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Progr. Surf. Sci. **51**, 1 (1998).