

01;02;11
©1995 г.

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК

Г.В.Дубровский, В.В.Козачек

Технический университет
Институт межфазных взаимодействий,
194291, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 18 мая 1994 г.)

Проводится исследование микроскопической кинетики роста тонких пленок на основании модели, предложенной ранее [1-3]. Приведены различные формулировки модели, обсуждаются ее физический смысл, область применения и математические свойства. Получены аналитические решения модели для ряда случаев, демонстрирующие ростовую динамику и равновесные свойства многослойных адсорбатов. Обсуждаются физические эффекты, описываемые моделью, и ее сравнение с другими подходами.

Введение

Кинетика роста тонких пленок описывается обычно на основе феноменологических подходов, термодинамики необратимых процессов, моделей решеточного газа и их модификаций. Один из наиболее распространенных феноменологических подходов при описании островковых пленок связан с развитием классической модели зарождения и роста изолированного критического зародыша на подложке [4-8], учетом в ее рамках эффектов парного и множественного слияния островков [9,10], механизма независимого латерного и вертикального роста кластеров [11,12]. Данный подход позволил объяснить ряд экспериментальных фактов по кинетике роста островков в терминах феноменологических параметров (поверхностное натяжение, термодинамическое взаимодействие между фазами, среднее время жизни адатома, усредненные коэффициенты диффузии, коагуляции, формы кластеров и т.д.).

Недостатком подхода является неопределенность ряда параметров, ограничения используемых моделей (малые пересыщения, стадии изолированного роста зародышей), отсутствие связи с уравнениями состояния неидеального двумерного газа, изотермами адсорбции, элементарными процессами адсорбции, десорбции, диффузии, неучет неоднородностей потока, подложки.

Другой феноменологический подход, предназначенный для описания финальной стадии формирования пленки, был связан с постулированием нелинейных уравнений в частных производных для динамики профиля в рамках моделей сплошной среды [13-15]. Статистические методы обоснования уравнений такого типа на основе феноменологических гамильтонианов с случайными высотами в качестве переменных развивались в работах [16-18].

Отметим, что в рамках подхода, развиваемого в работах [16-18], не удастся получить уравнение профиля, согласованное с термодинамикой многослойных адсорбатов, детальным рассмотрением элементарных процессов. Вопрос о согласовании квазихимической модели кинетики островков в островковых пленках с уравнениями состояния неидеального двумерного газа фазовыми диаграммами рассматривался в работах [19,20] на основании линейной термодинамики необратимых процессов. Феноменологическими параметрами теории являются коэффициенты Онзагера. Метод успешно использовался для изучения зависимости термодесорбционных спектров от состояния многослойных адсорбатов. Наиболее строгий метод описания термодинамики и кинетики монослойных пленок развивался в работах [21,22] на основании модели двумерного решеточного газа, использующей аппроксимации переходных вероятностей, восходящие к Глауберу [23]. Различные упрощенные варианты модели трехмерного решеточного газа для многослойных адсорбатов предлагались в работах [24-28].

Следует отметить, что использование модели решеточного газа в работах [24-28] позволило получить ряд интересных результатов путем применения численных методов. Оно не привело, однако, к формулировке единого полного кинетического уравнения для заполненностей, учитывающего элементарные процессы адсорбции, десорбции, диффузии и обладающего свойствами, необходимыми для единообразного описания кинетики формирования многослойных адсорбатов на всех стадиях методами кинетической теории. Если учесть сложный характер нелинейной динамики формирования многослойных адсорбатов, трудно поддающейся методу численного анализа без предварительных аналитических оценок, то представляется необходимым проведение исследования, восполняющего в определенной степени этот пробел.

В настоящей работе продолжены исследования предложенной ранее обобщенной кинетической БЭТ модели (ОКБЭТ) детальной кинетики роста многослойных адсорбционных пленок [1-3] из однокомпонентного газа в изотермических условиях. Приводятся различные формы кинетического уравнения, обсуждаются его физический смысл, область применимости, математические свойства, возможные постановки начально-краевых задач.

Для некоторых предельных случаев строятся аналитические решения, описывающие поведение многослойных адсорбатов в стационарном, квазистационарном и нестационарном режимах. В квазистационарном режиме мы имеем плавную эволюцию из соответствующего начального распределения, во втором — бегущую волну плотности для многослойной пленки. На основе построенных решений анализируются равновесные распределения, временные зависимости скорости роста профиля пленки, их зависимости от плотности потока и подложки. Обсуждаются физические эффекты, описываемые моделью, проводится ее сравнение с другими подходами.

1. Обобщенная кинетическая БЭТ модель (ОКБЭТ) роста многослойных адсорбатов

В ОКБЭТ модели, предложенной в работах [1-3] и обобщающей идеи БЭТ приближения для изотерм адсорбции [29], считается, что многослойный адсорбат описывается с помощью функции распределения (ФР) $\theta(\alpha, t)$ адатомов по одноместным пространственным ячейкам $\alpha = (l, \mathbf{R})$, где $l = 0, 1, 2, \dots$ есть номер слоя и \mathbf{R} двумерный радиус-вектор в касательном направлении (рис. 1). При этом предполагается, что а) элементарные процессы диффузии по слою, межслойных переходов, адсорбции-десорбции происходят в пустые ячейки (ленгмюровская кинетика), открытые для газовой фазы, под которыми находятся занятые места (предположение БЭТ модели); б) латеральные взаимодействия между адатомами учитываются путем введения зависимости кинетических коэффициентов и адсорбционных потенциалов $\varepsilon(\alpha/\theta) = \varepsilon(\mathbf{R}/\theta)$ от заполненности $\theta(\varepsilon(\alpha/\theta) < 0)$; в) дальними диффузионными скачками "сквозь занятые места" (квазистатические эффекты для переходов в неидеальной системе [30]) мы пренебрегаем, межслойные переходы считаем происходящими без изменения \mathbf{R} (с конца слоя).

Как следствие предположения а) ФР $\theta(\alpha, t)$ удовлетворяет неравенствам

$$0 \leq \theta(\alpha, t) \leq 1 \quad (1)$$

и представляет собой по существу условную вероятность заполнения ячейки α , открытой для газовой фазы. В пределе непрерывных слоев ФР $\theta(l, \mathbf{R}, t)$ можно определить как отношение заполненной площади $dS_l(\mathbf{R}, t)$, открытой для газовой фазы, к полной локальной площади $dS(\mathbf{R})$

$$\theta(l, \mathbf{R}, t) = dS_l(\mathbf{R}, t)/dS(\mathbf{R}). \quad (2)$$

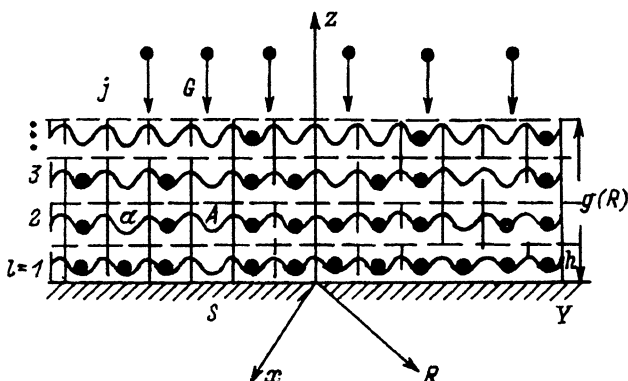


Рис. 1. Случайные конфигурации трехмерного решеточного газа в ОКБЭТ модели. S — подложка, A — адсорбат, G — газовая фаза, $\alpha = (l, \mathbf{R})$ — дискретные радиусы-векторы трехмерных адсорбционных ячеек. Сплошная линия — одна из случайных конфигураций адсорбата, волнистая линия схематически указывает потенциальный профиль решеточного газа $g(\mathbf{R})$ — случайная высота, $\langle g(\mathbf{R}) \rangle = h(\mathbf{R})$.

В рамках принятых предположений исходная нелинейная система кинетических уравнений для ФР $\theta(\alpha, t)$ записывается в виде [2,3]

$$\partial_t \theta(\alpha, t) = \hat{M}(\theta) + \hat{A}D(\theta, j), \quad \theta(\alpha, 0) = \theta_0(\alpha); \quad (3)$$

$$\hat{M}(\theta) = \hat{M}_R(\theta) + \hat{M}_l(\theta); \quad (4)$$

$$\hat{M}_R = \sum_{\mathbf{R}'} [m_l(\mathbf{R}', \mathbf{R}/\theta)q(\theta)\theta(\alpha') - m_l(\mathbf{R}, \mathbf{R}'/\theta)q'(\theta)\theta(\alpha)]; \quad (5)$$

$$\hat{M}_l(\theta) = \sum_{l'} [m_R(l', l/\theta)q(\theta)\theta(\alpha') - m_R(l, l'/\theta)q'(\theta)\theta(\alpha)]; \quad (6)$$

$$\hat{A}D(\theta, j) = j\sigma a(\alpha/\theta)q(\theta) - \nu_{\perp} d(\alpha/\theta)\theta(\alpha); \quad (7)$$

$$q(\theta) = [1 - \theta(\alpha)]\theta(\alpha_-); \quad \alpha = (l, \mathbf{R}), \quad \alpha_- = (l-1, \mathbf{R}). \quad (8)$$

Здесь m_l, m_R, a, d есть вероятности указанных переходов в единицу времени; σ, ν_{\perp} — площадь ячейки и частота нормальных колебаний адатома в ней. Для изотермической кинетики справедливы следующие соотношения детального баланса ($\beta = (kT)^{-1}$):

$$\exp(-\beta\varepsilon(\alpha'/\theta))m(\alpha', \alpha/\theta) = \exp(-\beta\varepsilon(\alpha/\theta))m(\alpha, \alpha'/\theta);$$

$$a(\alpha) = \exp(-\beta\varepsilon(\alpha/\theta)d(\alpha/\theta)). \quad (9)$$

Представления (5), (6) с первым условием (9) аналогичны используемым в теории неидеального ферми-газа [30] с учетом замены $(1 - \theta)$ на $q(\theta)$. Выражение (6) для кинетического оператора адсорбции десорбции представляет собой обобщение соответствующих представлений Ленгмюра [31] и БЭТ модели [29] с учетом латеральных взаимодействий [32]. Кинетическое уравнение (3), как можно показать, обладает важными свойствами: а) оно “сохраняет” условие нормировки ФР (1); б) обеспечивает предел $\theta(\alpha, t) \rightarrow \theta_e(\alpha)$ (аналог H -теоремы); в) дает квазистационарные и стационарные решения, определяемые из уравнений

$$M_s(\theta_s) = 0, \quad s = R, l; \quad AD(\theta_e, j) = 0; \quad (10)$$

$$\frac{\theta_s \alpha}{1 - \theta_s(\alpha)} = b_s(\alpha)\theta_s(\alpha_-); \quad b_s(\alpha) = \exp[\beta(\mu_s - \varepsilon(\alpha/\theta))] = b_s^0(\alpha) \exp(U_0\theta); \quad (11)$$

$$s = R, l, e; \quad \mu_R = \mu_R(l, t); \quad \mu_l = \mu_l(\mathbf{R}, t); \quad \mu_e = \beta^{-1} \ln \frac{j, \sigma}{\nu_{\perp}}. \quad (12)$$

В случае стационарного состояния имеем

$$\mu_R = \mu_l = \mu_e; \quad \theta_R(\alpha) = \theta_l(\alpha) = \theta_a(\alpha) \equiv \theta_e(\mathbf{R}). \quad (13)$$

Соотношения (11) представляют собой систему связанных изотерм адсорбции Фаулера-Гугенхейма в отдельных слоях, описывающих фазовый переход [32]. Наличие у уравнения свойств a -е позволяет изучить вопросы ростовой кинетики, используя разработанные методы

кинетической теории, на чем мы остановимся далее. В целях упрощения дальнейшего анализа воспользуемся простым вариантом зависимости $\varepsilon_l(\mathbf{R}/\theta)$ в приближении среднего поля [32]

$$\varepsilon_l(\mathbf{R}/\theta) = \varepsilon_l^0(\mathbf{R}) - \bar{U}\theta(\alpha); \quad U_0 = \beta\bar{U}, \quad (14)$$

а также предположением, характерным для БЭТ модели [29],

$$q(\theta) = \begin{cases} 1 - \theta_l, & l = 1, \\ (1 - \theta_l)\theta_{l-1}, & l \geq 2, \end{cases} \quad (15)$$

$$\varepsilon_1^0 \neq \varepsilon_2^0 = \varepsilon_3^0 = \dots = \varepsilon_*^0, \quad b_1^0 \neq b_2^0 = b_3^0 = b_4^0 = \dots b_*^0; \\ h_1 = h_2 = h_3 = \dots \quad (16)$$

В отличие от модели хемосорбции с прекурсором для первых двух слоев, используемой в [1-3], для целей настоящей работы достаточно ограничиться одним поверхностным слоем, как это принимается в классической БЭТ модели [29].

2. Различные представления основного кинетического уравнения ОКБЭТ модели

Ввиду сложности исходной модели (3) приведем в краткой форме ряд ее других приближенных представлений, которые полезны при изучении ростовой динамики в предельных случаях.

а) В пределе непрерывной диффузии по слою для оператора $\hat{M}_R(\theta)$ можно получить следующее представление Фоккера-Планка [2,3]

$$\hat{M}_R(\theta) = \partial_{\mathbf{R}} \left[q(\theta) \tilde{D}_R(\mathbf{R}/\theta) (\partial_{\mathbf{R}} + \beta \partial_{\mathbf{R}} V(\mathbf{R}/\theta)) \right] \theta(\alpha); \quad (17)$$

$$\tilde{D}_{Rij} = \sum_{\mathbf{R}'} R'_i R'_j m_l(\mathbf{R}, \mathbf{R} + \mathbf{R}'/\theta);$$

$$V = -\beta^{-1} \ln \frac{\theta_R q(\theta)}{q(\theta_R)} = -\beta^{-1} \ln \frac{\theta \exp(-U_0\theta)}{b_{Rl}^0 q(\theta)}, \quad \tilde{D}_{Rij} = \delta_{ij} D_R, \quad (18)$$

сводящее задачу к математической проблеме “диффузия+реакция”, которая описывает большое число физических эффектов и интенсивно изучается в литературе [33].

б) При непрерывном описании диффузии по слою, межслойных переходов и адсорбционно-десорбционных процессов считаем $l = z$ непрерывной переменной и воспользуемся для функции $q(\theta)$ в операторе $\hat{A}D$ следующей аппроксимацией

$$q(\theta) = [1 - \theta(z, \mathbf{R}, t)] [\theta(z, \mathbf{R}, t) - h_1 \partial_z \theta(z, \mathbf{R}, t)]. \quad (19)$$

Кроме того, в представлениях Фоккера-Планка для \hat{M}_R и $\hat{M}_z(\theta)$ положим приближенно

$$q(\theta) \simeq q(\theta_s), \quad s = R, z \quad (20)$$

и полагаем коэффициенты диффузии D_R , D_z постоянными. Переходя к безразмерным переменным (L есть характерный масштаб неоднородности)

$$z \rightarrow z/h_1, \quad \mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}/L, \quad t \rightarrow B_*^0 t, \quad B_*^0 = \nu_\perp d_*^0, \quad a_*^0 = d_*^0 \exp(-\beta \varepsilon_*^0),$$

$$A_*^0 = j \sigma a_*^0, \quad b_*^0 = A_*^0 / B_*^0, \quad (21)$$

нетрудно переписать систему (3) в рассматриваемом приближении в виде одного нелинейного уравнения в частных производных для функции $\theta(z, \mathbf{R}, t)$

$$\begin{aligned} \partial_t \theta(z, \mathbf{R}, t) &= \gamma_R \partial_R \left[(1 - \theta)(\theta - \partial_z \theta) \theta_R \partial_R \frac{\theta}{\theta_R} \right] + \\ &+ \gamma_z \partial_z \left[(1 - \theta)(\theta - \partial_z \theta) \theta_z \partial_z \frac{\theta}{\theta_z} \right] + b_*^0 (1 - \theta)(\theta - \partial_z \theta) - \exp(-U_0 \theta) \theta \equiv \\ &\equiv \gamma_R \hat{M}_R(\theta) + \gamma_z \hat{M}_z(\theta) + \hat{A}D(j, \theta). \end{aligned} \quad (22)$$

Безразмерные параметры γ_R , γ_z определяются следующим образом:

$$\gamma_R = \frac{D_R}{B_*^0 L^2}; \quad \gamma_z = \frac{D_z}{B_*^0 h_1^2}. \quad (23)$$

Уравнение (22) будем решать со следующими начально-краевыми условиями (при этом будем пренебрегать для простоты межслойными переходами ($\gamma_z \equiv 0$))

$$\theta(z, \mathbf{R}, 0) = 0, \quad (24)$$

$$\theta(0, \mathbf{R}, t) = \theta_1(\mathbf{R}, t). \quad (25)$$

ФР частиц в первом слое $\theta_1(\mathbf{R}, t)$ находится из независимого кинетического уравнения, которое в пределе непрерывной диффузии может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \delta_1 \partial_t \theta_1(\mathbf{R}, t) &= \gamma_{1R} \partial_R \left[(1 - \theta_1) \theta_{1R} \partial_R \frac{\theta_1}{\theta_{1R}} \right] + b_1^0 (1 - \theta_1) - \exp(-U_0 \theta_1) \theta_1 = \\ &= \gamma_{1R} \hat{M}_{1R}(\theta_1) + \hat{A}D_1(j, \theta_1), \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \delta_1 = \frac{d_*^0}{d_1^0}; \quad \gamma_{1R} = \frac{D_{1R}}{B_1^0 L^2}; \quad b_1^0 = \frac{j \sigma}{\nu_\perp} \exp(-\beta \varepsilon_1^0), \\ B_1^0 = \nu_\perp d_1^0; \quad a_1^0 = d_1^0 \exp(-\beta \varepsilon_1^0). \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь d_*^0 , d_1^0 есть коэффициенты десорбции в верхних и первом слое соответственно.

Таким образом, в начально-краевой задаче (22)–(26) естественно описывается механизм независимого латерального и вертикального роста кластеров, постулируемый в работах [11, 12].

в) Наряду с исходной системой (3) можно использовать эквивалентную ей систему уравнений для моментов $N_m(\mathbf{R}, t)$ ФР $\theta(\alpha, t)$. Для первых двух моментов имеем соответственно для дискретного и непрерывного вариантов ОКБЭТ модели

$$N_0(\mathbf{R}, t) = 1 + \sum_{l \geq 2} \theta(l, \mathbf{R}, t)_{l \rightarrow z} \rightarrow 1 + \int_0^\infty \theta(z, \mathbf{R}, t) dz; \quad (28)$$

$$N_1(\mathbf{R}, t) = \theta(1, \mathbf{R}, t) + \sum_{l \geq 2} l \theta(l, \mathbf{R}, t)_{l \rightarrow z} \rightarrow \theta_1(\mathbf{R}, t) + \int_0^\infty (z+2) \theta(z, \mathbf{R}, t) dz. \quad (29)$$

Указанные моменты представляют интерес, так как через них выражается профиль растущей пленки

$$h(\mathbf{R}, t) = \frac{N_1(\mathbf{R}, t)}{N_0(\mathbf{R}, t)}. \quad (30)$$

Используя определения (28)–(30) и уравнения (3) или (22), можно получить формальное уравнение для профиля пленки

$$\partial_t h(\mathbf{R}, t) = -h \partial_t \ln N_0 + \hat{M}_h(h) + \hat{A}D_h(h, j), \quad (31)$$

где $\hat{M}_h, \hat{A}D_h$ есть соответствующие моменты от операторов $\hat{M}, \hat{A}D$

$$\hat{M}_h = N_0^{-1} \sum_{l \geq 0} l \hat{M}(\theta)_{l \rightarrow z} \rightarrow N_0^{-1} \left[\hat{M}(\theta_1) + \int_0^\infty (z+2) \hat{M}(\theta) dz \right]; \quad (32)$$

$$\hat{A}D_h = N_0^{-1} \sum_{l \geq 0} l \hat{A}D(j, \theta)_{l \rightarrow z} \rightarrow N_0^{-1} \left[\hat{A}D(\theta_1) + \int_0^\infty (z+2) \hat{A}D(j, \theta) dz \right]. \quad (33)$$

3. Стационарные решения

Приведем аналитические выражения для стационарных решений в некоторых предельных случаях, которые необходимы для понимания дальнейшего.

а) На основании (11) в рамках ОКБЭТ модели (соотношения (14)–(16)) для идеального адсорбата ($U_0 = 0$) получаем точное решение

$$\theta_{1e} = \frac{b_1^0}{1 + b_1^0}, \quad l = 1; \quad \theta_{le} = b_*^{0(l-1)} \frac{(b_*^0 - 1) \theta_{1e}}{b_*^0 (b_*^{0(l-1)} - 1) \theta_{1e} + b_*^0 - 1}. \quad (34)$$

Из него получаются следующие асимптотики:

$$\theta_{le} \simeq b_*^{0(l-1)} \theta_{1e}, \quad b_*^0 \ll 1 \quad (\text{БЭТ приближение}) \quad [29], \quad (35)$$

$$\theta_{le} \simeq \frac{\theta_{1e}}{(l-1) \theta_{1e+1}}, \quad b_*^0 = 1; \quad (36)$$

$$\theta_{le} \simeq \frac{b_*^0 - 1}{b_*^0} \equiv \theta_*^0, \quad b_*^0 \gg 1. \quad (37)$$

В непрерывном варианте $\theta_e(z, R)$ находится из уравнения

$$\frac{\theta_e(z)}{1 - \theta_e(z)} \exp(-U_0 \theta) = b_*^0 (\theta_e(z) - \partial_z \theta_e(z)), \quad \frac{\theta_{1e}}{1 - \theta_{1e}} \exp(-U_0 \theta_{1e}) = b_{1e}^0, \quad (38)$$

которое приводит к квадратуре

$$b_*^0 \int_{\theta_{1e}}^{\theta_e(z)} d\theta_e \frac{1 - \theta_e}{\theta_e} [b_*^0 (1 - \theta_e) - \exp(-U_0 \theta_e)]^{-1} = z, \quad \theta_e(0) = \theta_{1e}. \quad (39)$$

Для идеального адсорбата ($U_0 = 0$) в непрерывном варианте ОКБЭТ модели получаем следующее уравнение для $\theta_e(z) = \theta_e(z, \mathbf{R})$:

$$\theta_e(z) [\theta_e(z) - \theta_*^0]^{-\frac{1}{b_*^0}} = \theta_{1e} (\theta_{1e} - \theta_*^0)^{-\frac{1}{b_*^0}} \exp(\theta_*^0 z). \quad (40)$$

Отметим важный для дальнейшего анализа факт, что

$$\theta_\infty \equiv \lim_{l \rightarrow \infty} \theta_{le} = \begin{cases} 0, & b_*^0 \leq 1, \\ \theta_*^0 \neq 0, & b_*^0 > 1. \end{cases} \quad (41)$$

б) Для неидеального адсорбата ($U_0 \neq 0$) дискретный (соотношение (11)) или непрерывный (соотношение (35)) вариант ОКБЭТ модели приводит, как можно убедиться [3], к следующим результатам.

При условии

$$v_0 < 4 \quad (42)$$

система (11) с условиями (14)–(16) дает единственное решение θ_{le} , близкое к 0 (разреженный адсорбат) или 1 (заполненный адсорбат) в зависимости от значения b_*^0 . Это означает, что система не испытывает фазового перехода для таких значений U_0 независимо от b_*^0 . В случае

$$U_0 > 4 \quad (43)$$

система (11) может иметь 1, 2 или 3 решения в зависимости от значений b_*^0 . Это означает возможности фазового перехода в адсорбате.

в) Рассмотрим вопрос о значении предельных решений θ_∞ при $U_0 \neq 0$. Предельные решения θ_∞ , как следует из (11), находятся из условия

$$\theta_\infty [b_*^0 (1 - \theta_\infty) - \exp(-U_0 \theta_\infty)] = 0. \quad (44)$$

Нетрудно видеть, что при $U_0 = 0$ $\theta_\infty^1 = 0$ ($b_*^0 < 1$), $\theta_\infty^2 = \theta_*^0 \neq 0$ ($b_*^0 > 1$), $\theta_\infty^1 = \theta_\infty^2 = 0$ ($b_*^0 = 1$) в согласии с (35)–(37). При $0 < U_0 < 1$

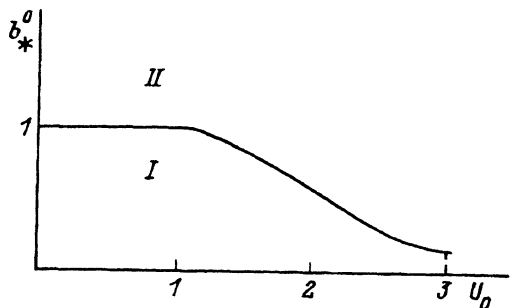


Рис. 2. Зависимость критического значения b_k^0 от параметра латеральных взаимодействий U_0 .

I — докритическая область ($b_*^0 < b_k^0$),
II — закритическая область, ($b_*^0 > b_k^0$).

$\theta_{\infty}^1 = 0, \theta_{\infty}^2 = \theta_*$. Это означает, что при $U_0 < 1$ критическое значение b_k^0 , при котором $\theta_{\infty} \neq 0$, остается прежним, как и в идеальном адсорбате ($b_k^0 = 1$). В случае $U_0 > 1$ такое критическое значение b_k^0 находится из соотношения

$$b_k^0 = U_0 \exp[-(U_0 - 1)]. \quad (45)$$

Как мы увидим далее, при b_*^0 , превышающих предельные значения, показанные на рис. 2, начинается бесконечный рост пленки.

4. Квазистационарные решения

В рамках модели можно рассмотреть различные случаи квазистационарной кинетики роста адсорбата, когда имеются медленно меняющиеся во времени внешние параметры (плотность потока, начальные данные) или скорости отдельных элементарных процессов сильно различаются. Рассмотрим, например, случай, когда диффузионные процессы в верхних слоях являются быстрыми по сравнению с адсорбционно-десорбционными. Уравнение (22) переписывается тогда в следующей сингулярно-возмущенной форме:

$$\partial_t \theta(z, \mathbf{R}, t) \simeq \gamma \left[\hat{M}_R(\theta) + \hat{M}_z(\theta) \right] + \hat{A}D(j, \theta), \quad \gamma_R = \gamma_z = \gamma \gg 1. \quad (46)$$

Разлагая решение $\theta(z, \mathbf{R}, t)$ по обратным степеням γ

$$\theta(z, \mathbf{R}, t) = \theta^0(z, \mathbf{R}, t) + \gamma^{-1} \theta^1(z, \mathbf{R}, t) + \gamma^{-2} \theta^2(z, \mathbf{R}, t) + \dots \quad (47)$$

и подставляя (47) в (46), получаем следующую систему уравнений для определения θ^k :

$$\hat{M}(\theta^0) \equiv \hat{M}_R(\theta^0) + \hat{M}_z(\theta^0) = 0; \quad (48)$$

$$\partial_t \theta^0 - \hat{A}D(j, \theta^0) = \hat{M}_1(\theta^1); \quad (49)$$

$$\partial_t \theta^1 - \hat{A}D_1(j, \theta^1) = \hat{M}_2(\theta^2); \quad (50)$$

.....

Из уравнения (48) следует, что

$$\theta^0 = \theta_M(z, \mathbf{R}, \mu(t)); \quad (51)$$

$$\theta_M \equiv \theta_R = \theta_z; \quad b_M^0 \equiv b_R^0 = b_z^0 = \exp(\beta(\mu(t) - \varepsilon_*^0)), \quad (52)$$

где $\mu(t)$ — произвольная функция времени и $\hat{M}_s, \hat{A}D_s$ есть операторы, линеаризованные относительно поправки θ^s .

Из условия разрешимости уравнения (49) относительно θ^1

$$\langle \partial_t \theta^0 - \hat{A}D(j, \theta^0) \rangle = 0, \quad \langle \rangle \equiv \int_0^{\infty} dz \int_S d\mathbf{R}, \quad (53)$$

где S — рассматриваемая площадь подложки, получаем следующее релаксационное уравнение для $\mu(t)$:

$$\dot{\mu}(t) = L(\mu) [\exp(\beta \mu_e) - \exp(\beta \mu(t))], \quad \mu_e = \beta^{-1} \ln \frac{j\sigma}{\nu_{\perp}}; \quad (54)$$

$$L(\mu) = \langle a_* \nu_{\perp} (1 - \theta_M) (\theta_M - \partial_z \theta_M) \rangle / \langle a_* \nu_{\perp} \partial_{\mu} \theta_M \rangle. \quad (55)$$

Можно убедиться, что $L(\mu) \geq 0$, так что уравнение (54) описывает релаксацию параметра $\mu(t)$

$$\mu_0 \equiv \mu(0)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow \mu_e. \quad (56)$$

Таким образом, если выполнены начально-краевые условия

$$\theta(z, \mathbf{R}, 0) = \theta_M(z, \mathbf{R}, \mu_0); \quad \theta(0, \mathbf{R}, \mu(t)) = \theta_1(\mathbf{R}, t), \quad (57)$$

то выражение $\theta(z, \mathbf{R}, \mu(t))$ совместно с (51) дает решение начально-краевой задачи. Это означает, что если начальное распределение является квазистационарным с параметром μ_0 , то оно сохраняет приближенно такой вид в последующие моменты времени (квазистационарная кинетика). Это свойство, называемое канонической инвариантностью, известно в теории колебательной релаксации системы гармонических осцилляторов, где оно выполняется точно [34].

5. Нестационарные решения

Рассмотрим теперь ряд случаев, когда можно построить аналитические решения нестационарной задачи кинетики роста тонких пленок в зависимости от значения различных параметров.

а) При нулевых начальных данных (24) и условии $b_*^0 < 1$ ФР θ остается малой при всех t , и поэтому задачу можно рассматривать в линейной постановке. В этом случае латеральные взаимодействия несущественны ($U_0 = 0$). Если исходить из уравнений (3) в приближении (17) и пренебречь межслойными переходами ($\hat{M}_l(\theta) = 0$), то для $\theta_l(\mathbf{R}, t)$ получаем задачу

$$\partial_t \theta_l(\mathbf{R}, t) = \partial_{\mathbf{R}} [D_{\mathbf{R}} \theta_{l-1} \partial_{\mathbf{R}} (\theta_l - b_*^0 \theta_{l-1})] + B_*^0 (b_*^0 \theta_{l-1} - \theta_l), \quad l \geq 2, \quad (58)$$

$$\partial_t \theta_1(\mathbf{R}, t) = \partial_{\mathbf{R}} [D_{\mathbf{R}} \partial_{\mathbf{R}} ((1 + b_1^0) \theta_1 - b_1)] + B_1^0 (b_1^0 - (1 - b_1^0) \theta_1), \quad l = 1, \quad (59)$$

$$\theta_l(\mathbf{R}, 0) = \theta_{l0}(\mathbf{R}). \quad (60)$$

Из (58), (59) видно, что диффузией в верхних слоях ($l \geq 2$) можно пренебречь, так как первое слагаемое в (58) имеет порядок 0 (θ^2), а в первом слое (уравнение (59)) диффузию следует учитывать, так как диффузионный оператор имеет порядок 0 (θ_1). Решение задачи проще всего получить в этом случае в рамках непрерывного варианта ОКБЭТ модели. Для простоты будем считать первый слой локализованным ($D_{R1} = 0$). Имеем тогда

$$\partial_t \theta(z, t) + b_*^0 \partial_z(z, t) - (b_*^0 - 1) \theta(z, t) = 0; \quad (61)$$

$$\theta(z, 0) = 0, \quad \theta(0, t) = \theta_1(t) = \theta_{1e} (1 - \exp(-\alpha_1 t)), \quad \alpha_1 = \frac{1 + b_1^0}{\delta_1}. \quad (62)$$

Наиболее простое решение задачи (61), (62) можно найти с помощью преобразования Лапласа. Вводя преобразование Лапласа по времени

$$\tilde{\theta}(z, p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} \theta(z, t) dt, \quad (63)$$

находим из (61) и (62)

$$\tilde{\theta}(z, p) = \theta_{1e} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p + \alpha_1} \right) \exp \left(\theta_*^0 z - \frac{pz}{b_*^0} \right). \quad (64)$$

Для $\theta(z, t)$ получаем тогда выражение

$$\begin{aligned} \theta(z, t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_c e^{pt} \tilde{\theta}(z, p) dp = \\ &= \begin{cases} \theta_{1e}^0 \exp(\theta_*^0 z) \left[\left(1 - \exp \left(-\alpha_1 \left(t - \frac{z}{b_*^0} \right) \right) \right) \right], & z \leq b_*^0 t; \\ 0, & z \geq b_*^0 t, \end{cases} \end{aligned} \quad (65)$$

имеющее вид бегущей волны "адсорбции" со скоростью b_*^0 . При $t \rightarrow \infty$ адсорбат остается в стационарном состоянии, описываемом ФР

$$\theta_e(z) = \theta_{1e} \exp(\theta_*^0 z), \quad \theta_*^0 = \frac{b_*^0 - 1}{b_*^0} < 0, \quad (66)$$

убывающей при $b_*^0 < 1$ по экспоненциальному закону.

б) При $b_*^0 > 1$ необходимо произвести линеаризацию модели относительно предельного решения $\theta_\infty = \theta_*^0 \neq 0$. Для $\theta_l(\mathbf{R}, t) | \geq 2$, пренебрегая латеральными взаимодействиями ($U_0 = 0$), получаем следующую систему уравнений:

$$\partial_t \theta_l(\mathbf{R}, t) = \partial_{\mathbf{R}} [D_{\mathbf{R}}(1 - \theta_*^0) \theta_*^0 (\partial_{\mathbf{R}} \theta_l - F_*^0 \theta_l)] + C_*^0 (\theta_{l-1} - \theta_l). \quad (67)$$

Для $\theta_1(\mathbf{R}, t)$ имеем прежнее уравнение (59). Уравнение (67), описывающее финальную стадию интенсивного роста пленки ($b_*^0 > 1$) в линейном приближении, содержит эффективные значения коэффициентов диффузии $D_*^0(b_*^0)$, сноса $F_*^0(b_*^0)$ и адсорбции C_*^0

$$D_*^0(b_*^0) = D_R (1 - \theta_*^0) \theta_*^0 = D_R \frac{b_*^0 - 1}{b_*^0}; \quad (68)$$

$$F_*^0(b_*^0) = \partial_{\mathbf{R}} \ln \theta_*^0 = \partial_{\mathbf{R}} \ln \frac{b_*^0 - 1}{b_*^0}; \quad (69)$$

$$c^0(b_*^0) = \frac{B_*^0}{2} (1 + b_*^0). \quad (70)$$

в) При учете латеральных взаимодействий ($U_0 \neq 0$) линеаризацию следует проводить относительно предельного решения θ_* , найденного из соотношения

$$b_*^0 (1 - \theta_*) = \exp(-U_0 \theta_*). \quad (71)$$

Для $\theta_l(\mathbf{R}, t)$ получаем уравнение (61), в котором следует заменить

$$D_*^0 \rightarrow D_*; \quad F_*^0 \rightarrow F_*; \quad C_*^0 \rightarrow C_*; \quad \theta_*^0 \rightarrow \theta_*; \quad B_*^0 \rightarrow B_*. \quad (72)$$

Уравнение для θ_l необходимо линеаризовать относительно распределения θ_{1e} , находимого из условия

$$\theta_{1e} = \frac{b_1}{(1+b_1)}; \quad b_1 = b_1^0 \exp(U_0 \theta_{1e}), \quad b_1^0 \rightarrow b_1. \quad (73)$$

Аналитические решения линейной задачи (67) без латеральных ($U_0 = 0$, формулы (68)–(70)) и с латеральными взаимодействиями ($U_0 \neq 0$) может быть построено с помощью методов линейной диффузии, если задать зависимости коэффициентов от \mathbf{R} .

г) Рассмотрим теперь важный случай нелинейной кинетики роста пленок без учета диффузии ($D_R = D_z = D_{R1} = 0$) и латеральных взаимодействий ($U_0 = 0$) в рамках непрерывного варианта ОКБЭТ модели. В этом случае находится точное решение. Задача ставится следующим образом:

$$\partial_t \theta(z, t) + b_*^0 (1 - \theta) \partial_z \theta(z, t) + b_*^0 \theta (\theta - \theta_*) = 0; \quad (74)$$

$$\theta(z, 0) = 0, \quad \theta(0, t) = \theta_1(t) = \theta_{1e} (1 - \exp(-\alpha_1 t)), \quad 0 \leq t < \infty; \\ 0 \leq t < \infty; \quad \theta(z, t) \equiv \theta(z, R, t). \quad (75)$$

Начально-краевая задача (74), (75) также решается в этом случае методом характеристик [35]. Уравнения для характеристик записываются в параметрической форме следующим образом:

$$\frac{dt}{ds} = 1, \quad \frac{dz}{ds} = b_*^0 (1 - \theta), \quad \frac{d\theta}{ds} = -b_*^0 \theta (\theta - \theta_*^0) = \theta \left(\frac{dz}{ds} - 1 \right); \quad (76)$$

$$t|_{s=0} = \tau; \quad z|_{s=0} = 0; \quad \theta|_{s=0} = \tilde{\theta}_1(\tau); \quad 0 \leq s < \infty. \quad (77)$$

Интегрируя уравнения (63) с условиями (64), находим решение задачи в параметрической форме

$$\theta(a, \tau) = \frac{\theta_*^0 \tilde{\theta}_1(\tau) \exp(b_*^0 \theta_*^0 s)}{\tilde{\theta}_1(\tau) [\exp(b_*^0 \theta_*^0 s) - 1] + \theta_*^0}; \quad \tilde{\theta}_1(\tau) = \begin{cases} \theta_1(\tau), & \tau \geq 0, \\ 0, & \tau < 0, \end{cases} \quad (78)$$

$$z(s, \tau) = s + \ln \tilde{\theta}(s, \tau), \quad t(s, \tau) = s + \tau; \quad \tilde{\theta}(s, \tau) = \frac{\theta(s, \tau)}{\tilde{\theta}_1(\tau)}. \quad (79)$$

Оно может быть представлено также в такой форме:

$$\theta(t, s) = \frac{\theta_*^0 \theta_1(t-s) \exp(b_*^0 \theta_*^0 s)}{\theta_1(t-s) [\exp(b_*^0 \theta_*^0 s) - 1] + \theta_*^0} \quad t > s, \\ \theta(t, s) = 0, \quad t < s; \quad (80)$$

$$z(t, s) = s + \ln \frac{\theta(t, s)}{\theta_1(t-s)}. \quad (81)$$

Отметим, что решение (80), как и (65), имеет слабый разрыв при $t = s$. Нетрудно убедиться в справедливости следующих асимптотик:

$$b_*^0 \ll 1, \quad z \simeq b_*^0.$$

$$\theta(z, t) = \begin{cases} \theta_{1e} \exp(\theta_*^0 z) \left[1 - \exp\left(-\alpha_1 \left(t - \frac{z}{b_*^0}\right)\right) \right], & z \leq b_*^0 t, \\ 0, & z > b_*^0 t, \end{cases} \quad (82)$$

$$b_*^0 = 1, \quad z \simeq s, \quad \theta(z, t) = 0, \quad z > b_*^0 t; \quad \theta(z, t) = \frac{\theta_1(t-z)}{\theta_1(t-z)z+1}, \quad z \leq b_*^0 t, \quad (83)$$

$$b_*^0 \gg 1, \quad z \simeq s, \quad \theta(z, t) = \begin{cases} \theta_*^0, & z \leq t, \\ 0, & z > t. \end{cases} \quad (84)$$

д) Приведем для полноты другое решение уравнения (74) для $b_*^0 \geq 1$, которое получается методом автоволновых переменных. Полагая

$$\theta(z, t) = \theta(\xi), \quad \xi = t - \frac{z}{v}, \quad (85)$$

легко находим полный интеграл уравнения (74), который подчиняется функциональному соотношению

$$\frac{\theta(\xi)}{[\theta(\xi) - \theta_*^0]^{d(v, b_*^0)}} = c \exp\left(\frac{b_*^0 \theta_*^0 v}{v - b_*^0} \xi\right), \quad d(v, b_*^0) = \frac{v-1}{v-b_*^0}, \quad (86)$$

где v, c есть произвольные постоянные.

Двухпараметрическое семейство решений (86) содержит, в частности, стационарное распределение, определяемое соотношением (40), которое следует из (86), если положить

$$c = \theta_{1e} (\theta_{1e} - \theta_*^0)^{-\frac{1}{b_*^0}}, \quad v = 0. \quad (87)$$

Удовлетворить, однако, начально-краевым условием (75) в классе решений (86) не удастся. Поэтому они могут быть использованы вне начальных и граничных слоев.

е) Учет латеральных взаимодействий при $b_*^0 \geq 0$ приводит к следующей принципиально важной нелинейной задаче, описывающей кинетику фазовых переходов как в первом, так и в верхних слоях:

$$\partial_t \theta(z, \mathbf{R}, t) = b_*^0 (1 - \theta)(\theta - \partial_z \theta) - \exp(-U_0 \theta) \theta; \quad (88)$$

$$\theta(z, \mathbf{R}, 0) = 0, \quad \theta(0, \mathbf{R}, t) = \theta_1(\mathbf{R}, t); \quad (89)$$

$$\delta_1 \partial_t \theta_1(\mathbf{R}, t) = b_1^0 (1 - \theta_1) - \exp(-U_0 \theta_1) \theta_1. \quad (90)$$

Найти аналитическое решение этой задачи не удастся, хотя ее удобно решать методом характеристик численно.

ж) Более сложные случаи кинетики роста тонких пленок с учетом всех факторов приводят к необходимости исследования полной задачи (22)–(26).

6. Профили растущих пленок

Как было указано в разделе 2, профили пленок $h(\mathbf{R}, t)$ могут быть вычислены по формулам (28)–(30) или на основе кинетического уравнения (31). Приведем примеры аналитических расчетов $h(\mathbf{R}, t)$ для ряда случаев на основании результатов, полученных в предыдущих разделах.

а) Наиболее простая возможность аналитического расчета профиля пленки представляется в стационарном случае при $b_*^0 < 1$ на основании выражения (34). Исходя из (34), при $b_*^0 < 1$ можно положить

$$\theta_{1e} \simeq b_*^{0(l-1)} \tilde{\theta}_{1e}; \quad \tilde{\theta}_{1e} = \frac{(b_*^0 - 1)\theta_{1e}}{b_*^0(1 - \theta_{1e} - 1)}; \quad \theta_{1e} = \theta_{1e}(\mathbf{R}). \quad (91)$$

При этом получаем выражение

$$h_e(\mathbf{R}) = \frac{\tilde{\theta}_{1e}}{(1 - b_*^0)(1 - b_*^0 + \tilde{\theta}_{1e})}, \quad (92)$$

обобщающее известное выражение для БЭТ изотермы [29] ($\theta_{1e} \rightarrow \tilde{\theta}_{1e}$). При $b_*^0 \geq 1$ на основании (34) получаем бесконечную толщину адсорбата (интенсивный рост пленки)

$$h_e = \infty. \quad (93)$$

Очевидно, что результаты (92), (93) справедливы в случае квазистационарной кинетики, если произвести замену $b_*^0 \rightarrow b_M^0$.

б) Закрытое уравнение для профиля пленки можно получить на основании уравнения (67) без учета (коэффициенты (68)–(70)) или с учетом (коэффициенты (72)) латеральных взаимодействий. Используя формулы (28)–(30), можно получить следующее замкнутое уравнение профиля (31):

$$\partial_t h(\mathbf{R}, t) = D_*^0 \partial_{\mathbf{R}}^2 h(\mathbf{R}, t) + X_*^0 \partial_{\mathbf{R}} h(\mathbf{R}, t) + Y_*^0 h(\mathbf{R}, t) + Z_*^0; \quad (94)$$

$$X_*^0 = D_*^0 \partial_{\mathbf{R}} N_0; \quad Y_*^0 = N_*^{-1} C_*^0 \theta_1;$$

$$Z_*^0 = C_*^0 + N_0^{-1} [C_*^0(\theta_1 - 1) - \partial_{\mathbf{R}}(D_*^0(\partial_{\mathbf{R}} \theta_1 - F_*^0 \theta_1))]; \quad (95)$$

$$\partial N_0(\mathbf{R}, t) = \partial_{\mathbf{R}} [D_*^0(\partial_{\mathbf{R}} N_0 - F_*^0 N_0)] + C_*^0 \theta_1. \quad (96)$$

При учете латеральных взаимодействий ($U_0 \neq 0$) следует произвести замену

$$X_*^0 \rightarrow X_*; \quad Y_*^0 \rightarrow Y_*; \quad Z_*^0 \rightarrow Z_* \quad (97)$$

с учетом правила (72). Из (96) следует, что

$$N_0 \rightarrow C_*^0 \theta_{1e} t, \quad t \rightarrow \infty. \quad (98)$$

Учитывая (98), находим из (94), что при $t \rightarrow \infty$ h удовлетворяет уравнению

$$\partial_t h = -t^{-1} h + C_*^0. \quad (99)$$

Из уравнения (99) следует такой закон роста пленки при $b_*^0 > 1$ и $t \rightarrow \infty$

$$h \simeq \frac{t}{2}. \quad (100)$$

Можно убедиться, что закон (100) остается справедливым и с учетом латеральных взаимодействий ($U_0 \neq 0$) ($C_*^0 \rightarrow C_*$) при b_*^0 , превышающих предельные значения, определяемые соотношением (45).

в) Для нестационарного решения (80), (81) нелинейной ОКБЭТ модели, полученного для идеального адсорбата, имеем следующие выражения через квадратуры для первых моментов:

$$N_0(t) = 1 + b_*^0 \int_0^t \theta(t, s)(1 - \theta(t, s)) ds; \quad (101)$$

$$N_1(t) = 2(N_0(t) - 1) + b_*^0 \int_0^t (s + \ln \tilde{\theta}(t, s)) \theta(t, s)(1 - \theta(t, s)) ds. \quad (102)$$

Использование формул (80)–(84) позволяет получить следующие результаты:

$$h(t)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow h_e(\mathbf{R}), \quad b_*^0 < 1; \quad (103)$$

$$h(t)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{t \left(1 + \frac{1}{\alpha_1}\right)}{\ln \left(t - \frac{1}{\alpha_1} + \ln \theta_{1e}\right)} + O(\ln t), \quad b_*^0 = 1; \quad (104)$$

$$h(t)_{t \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{t}{2} + O\left(\frac{t}{\ln t}\right), \quad b_*^0 > 1. \quad (105)$$

Пределы (103), (105) совпадают с результатами (92), (100).

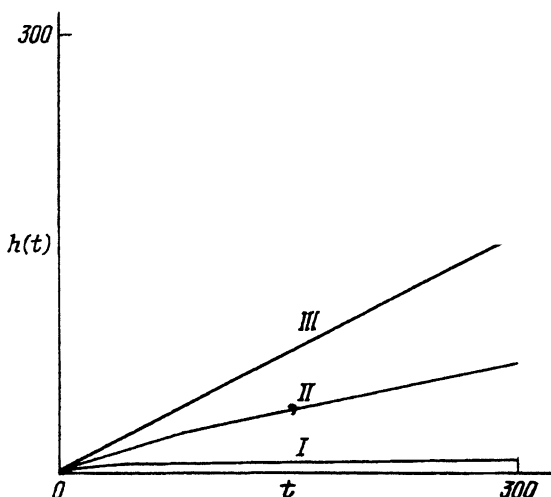


Рис. 3. Временная зависимость локального профиля пленки $h(t)$ как функции параметров b_*^0 и $U_0 = 0.7$.

I — $b_*^0 = 0.9$, II — 1, III — 1.1.

г) Расчеты профиля пленки $h(\mathbf{R}, t)$ на основании нелинейной модели с латеральными взаимодействиями (88)–(90) с помощью метода характеристик были выполнены численно. На рис. 3 приведены некоторые результаты этих расчетов. Они полностью подтверждают выводы о начале интенсивного формирования многослойной пленки при b_k^0 , превышающих критические значения, которые находятся из рис. 2 или соотношения (45), и линейном законе роста (100).

7. Физические эффекты, описываемые ОКБЭТ моделью

Обсудим кратко физические эффекты, вытекающие из модели.

а) Определим величины $\zeta_1 = b_1^0 - b_{k1}^0$, $\zeta_* = b_*^0 - b_k^0$, которые играют роль параметров пересыщения газовой фазы по отношению к конденсации (адсорбции) адатомов в первый и последующие слои. Параметры $U_0, \delta_1, \gamma_{1R}, \gamma_R, \gamma_z$ характеризуют близость адсорбата к точке фазового перехода, скорости релаксации в первом слое, диффузии в первом и последующих слоях соответственно. Неоднородность подложки и потока проявляется в зависимостях $\zeta_1(\mathbf{R}), \zeta_*(\mathbf{R})$, геометрическая неоднородность потока может быть учтена введением угла между потоком j и нормалью к площадке σ . Основными параметрами, определяющими рост тонких пленок, являются параметры ζ_*, U_0 . В стационарном режиме появляется параметр подобия $q_* = b_*^0 e^{U_0}$.

б) При $\zeta_* < 0$ и произвольных U_0 образуется адсорбат из малого числа слоев, подверженных сильным пространственным и временным флуктуациям в зависимости от подложки ($\zeta_1(\mathbf{R})$) и потока ($\zeta_*(\mathbf{R})$). При увеличении U_0 эти эффекты уменьшаются и становятся существенными флуктуации, связанные с близостью системы к точке фазового перехода.

в) При $\zeta_* \geq 0$ начинается интенсивный рост многослойной пленки. Этот рост описывается законом (104) при $\zeta_* = 0$ и законом (105) при $\zeta_* > 0$ (для $j = \text{const}$). Учет диффузии, латеральных взаимодействий вносит малые поправки в линейный закон роста (в основном на малых временах). В случае $\zeta_* \geq 0$ зависимость шероховатости адсорбата от неоднородности подложки уменьшается, а от неоднородности потока возрастает.

Как видно из рис. 2, при увеличении латеральных взаимодействий ($U_0 > 1$) критическое значение b_k^0 уменьшается до нуля, т.е. пересыщение газовой фазы по отношению к формированию многослойных пленок достигается при значительно меньших значениях давления или интенсивности потока. При $U_0 < 1$ латеральные взаимодействия не влияют, как видно из рис. 2, на величину критического пересыщения $b_k^0 = 1$. Введение переменных во времени потоков $j(t)$ приводит к различным законам роста $h(t)$, которые могут быть найдены на основе универсального линейного закона при $j = \text{const}$ и учета зависимости $j(t)$ в выражениях h .

г) При $U_0 < 4$ фазовые переходы в адсорбате отсутствуют, при $U_0 > 4$ они могут иметь место в зависимости от значения параметра b_*^0 , а также θ_{l-1} (т.е. в отдельных слоях).

д) Реализация островкового, послыонного или смешанного механизмов роста пленки зависит от неоднородности подложки, потока, близости системы к точке фазового перехода, скорости диффузионных процессов, режима напыления. Все эти зависимости можно детально исследовать в рамках модели.

е) Характер ростовой динамики зависит от начальных данных, режима напыления, соотношения между скоростями различных процессов. Он может иметь характер плавной эволюции стационарного распределения (квазистационарный режим) и волны со слабым разрывом плотности, распространяющейся со скоростью, зависящей от пересыщения ζ_* .

ж) В микроскопической модели подтверждается механизм независимого и латерального, и вертикального роста пленок, который позволяет использовать разные приближения при описании кинетики поверхностных и объемных кластеров в островковых пленках.

8. Обсуждение результатов

В отличие от существующих подходов предлагаемый метод позволяет рассматривать кинетику роста тонких пленок от начальной до конечной стадии, последовательно учитывая влияние различных элементарных процессов, режимов, неоднородности подложки, потока, не прибегая к феноменологическим параметрам и дополнительным предположениям о механизмах роста.

Об адекватности ОКБЭТ модели говорят ее правильные предельные переходы к известным классическим результатам теории адсорбции (БЭТ приближение (92), изотермы Фаулера-Гугенхейма (11), (38), линейная фоккер-планковская и ленгмюровская кинетика при малых заполнениях [36]), ряд важных выводов (о механизмах роста, фазовых переходах, зависимости от подложки, потока, линейном законе роста), подтверждаемый экспериментально [37].

Как можно убедиться, метод описывает качественно кинетику роста островковых пленок на промежуточных стадиях, которой посвящены работы, основанные на классической теории зародышеобразования [38]. Количественное сравнение двух подходов при описании промежуточной стадии кинетики роста островковых пленок требует решения более сложных нелинейных задач (22)–(26), что предполагается сделать в дальнейшем. Модель позволяет строго получить замкнутое линейное уравнение для профиля $h(\mathbf{R}, t)$ на финальной стадии роста пленки — уравнение (94), которое отличается от феноменологических уравнений ряда работ [13–18]. Отметим, что развиваемая теория, дополненная уравнением для корреляционной функции, отвечает требованиям современных экспериментальных методов исследования детальной кинетики адсорбции (по изотермам адсорбции, термодесорбционным спектрам, кинетике островков, шероховатости, коэффициентам прилипания, диффузии). Рассмотрению этих вопросов будут посвящены наши последующие сообщения.

- [1] *Dubrovskiy G.V.* // Book of Abstracts XVIII Intern. Symp. Raref. Gas. Dynam. Vancouver (Canada), 1992. P. R5.
- [2] *Дубровский Г.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 3. С. 29.
- [3] *Дубровский Г.В., Козачек В.В.* // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 354.
- [4] *Кукушкин С.А.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 10. С. 53.
- [5] *Осипов А.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 11. С. 116.
- [6] *Осипов А.В.* // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 1. С. 4.
- [7] *Кукушкин С.А., Слезов В.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 11. С. 22-26.
- [8] *Осипов А.В.* // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 2. С. 104.
- [9] *Осипов А.В.* // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 4. С. 44.
- [10] *Dubrovskiy G.V.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1992. Vol. 171. P. 345.
- [11] *Трофимов В.И.* // Поверхность. 1989. № 12. С. 15.
- [12] *Беленький В.З.* // ДАН СССР. 1989. Т. 306. № 4. С. 831.
- [13] *Mazor A., Strolowitz D.I., Hagan P.S., Bukiet B.G.* // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. P. 424.
- [14] *Genkin V.M., Fraerman A.A.* // J. Cryst. Growth. 1988. Vol. 89. P. 387.
- [15] *Kardar M., Parisi G., Zhang I.* // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56. P. 889.
- [16] *Zangwill A., Luse C.N., Vvedensky D.D., Wilby M.R.* // Surf. Sci. 1992. Vol. 274. N 2. P. L529.
- [17] *Vvedensky D.D., Zangwill A., Luse C.N., Wilby M.R.* // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 48. N 2. P. 852.
- [18] *Luse C.N., Zangwill A., Vvedensky D.D., Wilby M.R.* // Surf. Sci. 1992. Vol. 274. N 2. P. L535.
- [19] *Kreuser H.J., Payne S.H.* // Surf. Sci. 1988. Vol. 205. P. 153.
- [20] *Kreuser H.J.* // Surf. Sci. 1990. Vol. 231. P. 213.
- [21] *Kreuser H.J.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. N 13. P. 1232.
- [22] *Kreuser H.J.* // Surf. Sci. 1990. Vol. 238. P. 305.
- [23] *Glauber R.I.* // Math. Phys. 1963. Vol. 4. P. 294.
- [24] *Oliveira M.I., Griffiths R.P.* // Surf. Sci. 1978. Vol. 71. P. 687.
- [25] *Asada H.* // Surf. Sci. 1990. Vol. 230. P. 323.
- [26] *Asada H., Secuto H.* // Surf. Sci. 1991. Vol. 258. P.L. 697.
- [27] *Patrykiewicz A., Landau D.R., Binder K.* // Surf. Sci. 1990. Vol. 238. P. 317.
- [28] *Kariotis R., Lagally M.G.* // Surf. Sci. 1989. Vol. 216. P. 557.
- [29] *Brunauer S., Emmet P.H., Teller E.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 309.
- [30] *Дубровский Г.В., Богданов А.В.* // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 7. С. 1386.
- [31] *Ленгмюр И.* // УФН. 1934. Т. 14. С. 208.
- [32] Межфазная граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. 432 с.
- [33] *Кудрявцев И.К.* Химические нестабильности. М., 1987. 249 с.
- [34] *Никитин Е.Е., Осипов А.И.* Колебательная релаксация в газах. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М., 1977. Т. 4. 170 с.
- [35] *Капляков Н.С., Глипер Э.Б., Смирнов М.М.* Уравнения в частных производных математической физики. М.: Высшая школа, 1970.
- [36] *Репинский С.М.* Введение в химическую физику поверхности твердых тел. Новосибирск: Наука, 1993. 213 с.
- [37] *Fashing W., Sitter H.* // J. Cryst. Growth. 1990. Vol. 99. P. 566.
- [38] *Фольмер Г.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 196 с.