

ЦЕПОЧКА КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ МНОГОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ В РАМКАХ ПРИБЛИЖЕНИЯ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 1996, Г.В. Дубровский, Д.А. Бауман*

*Институт межфазных взаимодействий, *Санкт-Петербургский университет*

Поступила в редакцию 22.03.96

В настоящей работе продолжено исследование кинетики роста тонких пленок применительно к многослойной адсорбции. Приведена цепочка уравнений для многочастичных функций распределения, обсуждается вопрос о ее замыкании. В рамках приближения НЭП получено уравнение ОКБЭТ-модели, построено его решение в случае быстрой диффузии. Исследовано поведение заполненностей, в том числе в предельном по номеру слоя случае.

Введение

В работах [1,2] была предложена обобщенная кинетическая БЭТ-модель (ОКБЭТ-модель) многослойной адсорбции однокомпонентного газа на поверхности твердого тела в изотермических условиях, основанная на рассмотрении процессов адсорбции, десорбции и диффузии. Она является, по существу, упрощенным вариантом приближения трехмерного решеточного газа в кинетике, использующим идеи равновесной БЭТ-модели для изотерм многослойной адсорбции [3], дополненные учетом процессов диффузии и латеральных взаимодействий между адатомами (в приближении среднего поля).

В рамках ОКБЭТ-модели было получено кинетическое уравнение для заполненностей адсорбционных ячеек, которое имеет вид "диффузия + реакция", обладает необходимыми математическими свойствами (стационарные решения, учитывающие фазовый переход, сохранение нормировки, Н-теорема) и удобно для изучения динамики роста пленок. В работах [4,5] было начато систематическое исследование приближения решеточного газа в детальной кинетике многослойной адсорбции (введение термодинамических гамилтонианов трехмерного решеточного газа, основных соотношений равновесной термодинамики и кинетики, рассмотрение монослойных пленок).

В настоящей работе проводится исследование кинетики многочастичных функций многослойных адсорбатов. Приводится общий вид цепочки уравнений для многочастичных функций распре-

ления (ф.р.), обсуждаются вопросы о ее зависимости от переходных вероятностей, о вкладах различных конфигураций адсорбата. Вводится приближение некоррелированных элементарных процессов (НЭП) для переходных вероятностей, запрещающих конфигурации с дырками. В рамках этого приближения найден явный вид кинетических операторов цепочки, получено уравнение ОКБЭТ-модели с ланжевовским источником, который может быть рассчитан в рамках одного из приближений, принятых при замыкании цепочки уравнений. Асимптотическими методами строится квазистационарное решение уравнения ОКБЭТ-модели в случае быстрой диффузии адатомов. На основе построенного решения анализируется характер ростовой динамики, включающей в себя фазовый переход в адсорбате. Обсуждается вопрос замыкания цепочки, получения уравнений для корреляционной функции (к.ф.) и их решения в предельных случаях. Развиваемая теория удобна для аналитических и численных исследований, а также для построения упрощенных моделей детальной кинетики роста тонких пленок на всех стадиях.

1. Цепочка уравнений для многочастичных ф.р.

Будем описывать многослойный адсорбат в рамках приближения ТРГ, в котором пространственные ячейки $\alpha_l = (l, x_l, y_l)$ ($l = 0, 1, 2, \dots$ — номера слоев, x_l, y_l — координаты в плоскости слоя) характеризуются числами заполнения $n(\alpha_l) = n_l = 0, 1$, а совокупность чисел заполнения всех ячеек $n = (n_0, n_1, n_2, \dots)$ есть некоторая случайная конфигурация адсорбата.

Плотность вероятности распределения таких конфигураций предполагается нормированной на единицу:

$$\sum_n F(n, t) = 1 \quad (1)$$

и удовлетворяющей основному кинетическому уравнению:

$$\begin{aligned} \partial_t F(n, t) = \\ = \sum_n [W(n, n') F(n', t) - W(n, n) F(n, t)] \quad (2) \end{aligned}$$

$$F(n, 0) = F_0(n)$$

где $W(n, n')$ есть вероятность перехода между конфигурациями n и n' в единицу времени.

Одно-, двух-, трех- и т.д. частичные ф.р. $\Theta^1(t)$, $\Theta^2(t)$, $\Theta^3(t)$ определим посредством равенств:

$$\Theta_i^1(t) \equiv \Theta_i(t) = \sum_n n_i F(n, t),$$

$$\Theta_{ij}^2(t) = \sum_n n_i n_j F(n, t), \quad (3,4)$$

$$\Theta_{ijk}^3(t) = \sum_n n_i n_j n_k F(n, t)$$

Парная, трехчастичная и т.д. к.ф. $\Psi^2(t)$, $\Psi^3(t)$ определяются равенствами (зависимость от времени t будем опускать для краткости):

$$\Theta_{ij}^2 = \Theta_i \Theta_j + \Psi_{ij}^2 \equiv \Theta_i \Theta_j + \Psi_{ij} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{ijk}^3 = \Theta_i \Theta_j \Theta_k + \Theta_i \Psi_{jk} + \Theta_j \Psi_{ik} + \\ + \Theta_k \Psi_{ij} + \Psi_{ijk}^3 \quad (6) \end{aligned}$$

Ф.р. симметрична относительно своих аргументов, изменяется в пределах от нуля до единицы и обращается в ноль при совпадении любой пары индексов (факт одноместности ячеек).

Используя определения (3,4) и уравнения (2), нетрудно записать исходную цепочку связанных уравнений для многочастичных ф.р. в следующей общей форме:

$$\begin{aligned} \partial_t \Theta_{i_1 i_2 \dots i_r}^r(t) = \\ = \sum_{n, n'} (n'_{i_1} n'_{i_2} \dots n'_{i_r} - n_{i_1} n_{i_2} \dots n_{i_r}) \cdot \\ \cdot W(n, n') F(n, t) \quad (7) \\ r = 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

Уравнения (7) позволяют сделать некоторые общие выводы относительно вкладов различных конфигураций в кинетику многослойной адсорбции. Отличный от нуля вклад в круглые скобки уравнения (7) дают процессы многочастичной адсорбции ($n_{i_k} = 1$, $n'_{i_k} = 0$, $k=1\dots r$), десорбции ($n_{i_k} = 1$, $n'_{i_k} = 0$, $k=1\dots r$), диффузии из ячеек $j_1 j_2 \dots j_r$, не совпадающих с выделенными ($j_1 j_2 \dots j_r \neq i_1 i_2 \dots i_r$) в ячейки $i_1 i_2 \dots i_r$ ($n_{i_k} = 1$, $n'_{i_k} = 0$, $k=1\dots r$), и наоборот ($n_{i_k} = 1$, $n'_{i_k} = 0$, $k=1\dots r$). Пусть внутренние ячейки ("дырки") не могут появляться за счет процессов десорбции и исчезать за счет процессов адсорбции. Возникая как "пропуски" при образовании адсорбата, или за счет других физических явлений, они могут диффундировать по решетке, стремясь к поверхности, что дает более вероятные конфигурации адсорбата без "дырок". При значительной плотности "дырок" последние могут образовывать кластеры, перерастающие в дефекты пленки.

Если "дырок" нет, то круглые скобки для всех внутренних ячеек обращаются в ноль ($n_{i_k} = n'_{i_k} = 1$, $k=1\dots r$), что означает стационарность вероятности всех "бездырочных конфигураций". Сказанное позволяет считать, что цепочка (7) описывает, преимущественно, быструю релаксацию фронта пленки, "открытого" для газовой фазы и более медленную релаксацию газа "дырок" внутри адсорбата.

Учитывая сказанное, будем иметь в виду преимущественно релаксацию поверхностных конфигураций и представим $W(n, n')$ в виде суммы слагаемых, описывающих вклады r -частичных процессов адсорбции, десорбции и диффузии. Необходимость учета таких многочастичных процессов связана с возможным механизмом образования адсорбата за счет термодинамических флуктуаций, кластерным напылением и т.д.

$$\begin{aligned} W(n, n') = \\ = \sum_{i_1 i_2 \dots i_r} \left\{ w_{i_1 \dots i_r}^a(n, n') + W_{i_1 \dots i_r}^d(n, n') + \right. \\ \left. + \sum_{k_1 k_2 \dots k_r} \left[W_{k_1 \dots k_r j_1 \dots j_r}^D(n, n') - \right. \right. \\ \left. \left. - W_{i_1 \dots i_r j_1 \dots j_r}^D(n, n') \right] \right\} \quad (8) \end{aligned}$$

где величины $w_{i_1 \dots j_p}^a$, $W_{i_1 \dots j_p}^d$, $W_{k_1 \dots k_p, j_1 \dots j_p}^D$ — вероятности адсорбции p частиц в ячейки $j_1 \dots j_p$, десорбции из них и диффузионного скачка из ячеек $k_1 \dots k_p$ в ячейки $j_1 \dots j_p$. Эти вероятности изменяют заполненность ячеек $j_1 \dots j_p$ и $k_1 \dots k_p$ и не меняют заполненностей остальных ячеек (символ Кронекера по этим переменным). Учитывая это обстоятельство, уравнения (7) после подстановки (8) преобразуются к виду

$$\partial_t \Theta_{i_1 j_2 \dots j_r}^r(t) = \sum_{u=1}^U \sum_{i_1 \dots i_u} \left[AD_{i_1 \dots i_u}^r + \sum_{k_1 \dots k_u} \begin{pmatrix} M_{k_1 \dots k_u, i_1 \dots i_u}^r \\ -M_{i_1 \dots i_u, k_1 \dots k_u}^r \end{pmatrix} \right] \quad (9)$$

В уравнениях (9) $AD_{i_1 \dots i_u}^u$ есть оператор адсорбции-десорбции с участием u частиц в ячейках $i_1 \dots i_u \in i_r \dots i_r$ и $M_{k_1 \dots k_u, i_1 \dots i_u}^u$ — оператор миграционного скачка u частиц из ячеек $k_1 \dots k_u \in i_r \dots i_r$ в ячейки $i_1 \dots i_u$. Эти операторы записываются следующим образом

$$AD_{i_1 \dots i_u}^u = \sum_n n_{i_{u+1}} n_{i_{u+2}} \dots n_{i_r} \begin{bmatrix} W_{i_1 \dots i_u, i_{u+1} \dots i_r}^a(n) \\ -W_{i_1 \dots i_u, i_{u+1} \dots i_r}^d(n) \end{bmatrix} F(n, t) \quad (10)$$

$$M_{k_1 \dots k_u, i_1 \dots i_u}^u = \sum_n \begin{pmatrix} n_{i_{u+1}} n_{i_{u+2}} \dots n_{i_r} \\ W_{k_1 \dots k_u, i_{u+1} \dots i_r}^D(n) \end{pmatrix} F(n, t) \quad (11)$$

Таким образом, кинетические операторы адсорбции-десорбции и диффузии порядка u в цепочке (9) определяются, как моменты порядка $(r-u)$ от произведения парциальных вероятностей и функции распределения. Чем выше u , тем более низкого порядка момент представляет собой кинетический оператор. При $u=r$ они являются нулевыми моментами от произведения вероятности и $F(n, t)$, при $u=1$ это момент наивысшего порядка $r-1$. Это означает, что в случае многочастичных вероятностей (термодинамические флуктуации), кинетические операторы определяются, в основном, структурой вероятности флуктуационного перехода. В противном случае (приближение НЭП) характер цепочки более универсален, и она больше похожа на классическую цепочку БГКИ для частиц с парным взаимодействием. В общем же случае цепочка (9) аналогична системе с многочастичными взаимодействиями, что определяет сложность кинетики решеточного газа.

В приближении НЭП ($p=1$), исключаяем "дырки", величины W_i^a , W_i^d , W_{ik}^D выразим следующим образом:

$$W_i^a(n, n') = q(n_i) p_i^a(n) \delta(1 - n_i, n'_i) \cdot \prod_{l \neq i} \delta(n_l, n'_l) \quad (12)$$

$$W_i^d(n, n') = n_i p_i^d(n) \delta(1 - n_i, n'_i) \cdot \prod_{l \neq i} \delta(n_l, n'_l) \quad (13)$$

$$W_{ik}^D(n, n') = n_k q(n_i) p_k^D(n) \delta(1 - n_i, n'_i) \cdot \delta(1 - n_k, n'_k) \prod_{l \neq i, k} \delta(n_l, n'_l) \quad (14)$$

Здесь введена функция $q(n)$, определяемая соотношением:

$$q(n_i) = (1 - n_i) n_{i-1}, \\ n_{i-1} \equiv n(l-1, x_i, y_i), \\ n(0, x_i, y_i) \equiv 1 \quad (15)$$

В формулах (12 - 14) учтен запрет на переходы в занятые ячейки и в ячейки, под которыми нет адатомов, $\delta(x, y)$ есть символ Кронекера по переменным x, y , а $p_i^a(n)$, $p_i^d(n)$, $p_k^D(n)$ есть одночастичные вероятности адсорбции, десорбции и диффузионного скачка, функционально зависящие от n вследствие латеральных взаимодействий между адатомами. Один из способов учета этой зависимости состоит в использовании степенного разложения одночастичных вероятностей по числам заполнения соседних ячеек:

$$p_i^a(n) = p_i^a \left(1 + \sum_a a_{ia} n_a + \sum_{a, a'} a_{iaa'} n_a n_{a'} + \dots \right) \quad (16)$$

$$p_i^d(n) = p_i^d \left(1 + \sum_a d_{ia} n_a + \sum_{a, a'} d_{iaa'} n_a n_{a'} + \dots \right) \quad (17)$$

$$p_{ki}^D(n) = p_{ii}^D \left(1 + \sum_a D_{ia} n_a + \sum_c D_{kc} n_c + \sum_{a,a'} D_{iaa'} n_a n_{a'} + \sum_{c,c'} D_{kcc'} n_c n_{c'} + \dots \right) \quad (18)$$

Здесь индексы a, a', \dots и c, c', \dots перечисляют ячейки, являющиеся ближайшими к ячейкам i и k соответственно. В выражениях (16-18) вероятности p^a, p^d, p^D не зависят от заполненностей (идеальный адсорбат), а коэффициенты a, d, D_{ia} определяются из дополнительных соображений (соотношения детального баланса, условия симметрии и т.д. [16]).

Другой способ учета латеральных взаимодействий заключается во введении зависимости одночастичных вероятностей от усредненной конфигурации $\Theta = (\Theta_1, \Theta_2, \dots)$ вместо зависимости от случайных чисел n . В рамках такого подхода обычно рассчитываются коэффициенты десорбции и диффузии в монослойных пленках [7,8]. В этом приближении можем положить:

$$\begin{aligned} p_i^a(n) &\approx p_i^a(\Theta), \\ p_i^d(n) &\approx p_i^d(\Theta), \\ p_{ki}^D(n) &\approx p_{ki}^D(\Theta) \end{aligned} \quad (19)$$

Система уравнений (8) с учетом (12-18) приобретает вид

$$\begin{aligned} \partial_t \Theta_{i_1, i_2, \dots, i_r}^r(t) &= \\ &= \sum_{l=1}^r \left[AD_{i_l} + \sum_{k \neq i_l} (M_{ki_l} - M_{i_l k}) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Выражения для кинетических операторов в представлении (16-18) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} AD_i^r &= \\ &= p_i^a \left[\Theta_{i-1}^r - \Theta_{i-1, j}^{r+1} + \sum_{a \neq i} a_{ia} (\Theta_{a, i-1}^{r+1} - \Theta_{i-1, j, a}^{r+2}) + \sum_{a, a' \neq i} a_{iaa'} (\Theta_{i-1, aa'}^{r+2} - \Theta_{i-1, j, aa'}^{r+3}) + \dots \right] - \\ &- p_i^d \left[\Theta_i^r + \sum_a d_{ia} \Theta_{ia}^{r+1} + \sum_{a, a'} d_{iaa'} \Theta_{iaa'}^{r+2} + \dots \right] \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} M_{ki}^r &= \\ &= p_{ki}^D \left[\Theta_{k, i-1}^{r+1} - \Theta_{ki-1, j}^{r+2} + \sum_{a \neq i} D_{ia} (\Theta_{ka, i-1}^{r+2} - \Theta_{i-1, j, ka}^{r+3}) + \sum_c D_{kc} (\Theta_{k-1, kc}^{r+2} - \Theta_{ik-1, kc}^{r+3}) + \dots \right] \end{aligned} \quad (22)$$

Выражение для оператора M_{ki}^r получается из (22) перестановкой индексов $i \leftrightarrow k$ и $a \leftrightarrow c$. Заметим, что в (21, 22) нижние индексы указаны только для рассматриваемой ячейки i , произвольной ячейки k ($k \neq i$) и ближайших к ним ячеек (a, c и т.д.). Цепочка уравнений (20) совместно с представлениями (21, 22) является основной для построения различных кинетических уравнений как для заполненности, так и для к.ф. произвольного порядка.

2. Кинетическое уравнение ОКБЭТ-модели

Рассмотрим первое уравнение ($r=1$) цепочки (20) для ф.р. адатомов по ячейкам:

$$\begin{aligned} \partial_t \Theta_i &= M_i(\Theta_i, \Psi_{ij}, \Theta_{ijk}^3, \dots) + \\ &+ AD_i(\Theta_i, \Psi_{ij}, \Theta_{ijk}^3, \dots) \\ M_i &\equiv \sum_{k \neq i} (M_{ki}^1 - M_{ik}^1) \\ AD_i &\equiv AD_i^1 \end{aligned} \quad (23)$$

Как видно из (23), задача кинетики неидеального решеточного газа при учете зависимости одночастичных вероятностей от случайной конфигурации Θ вследствие латеральных взаимодействий сложнее задачи интегрирования цепочки уравнений с парным взаимодействием между частицами, в которой уравнение для одночастичной ф.р. содержит только двухчастичную ф.р. [9]. Настоящая задача означает, по существу, учет многочастичных взаимодействий и может быть решена в рамках упрощающих предположений. Одно из таких предположений заключается в применении вместо разложений (16-18) приближения (19), учитывающего усредненное по флуктуациям влияние латеральных взаимодействий. В этом приближении кинетические операторы, входящие в правую часть уравнения (23), имеют вид:

$$AD_i = p_i^a(\Theta) (q(\Theta_i) - \Psi_{i, i-1}) - p_i^d(\Theta) \Theta_i \quad (24)$$

$$M_{ki} = p_{ki}^D(\Theta) \left[q(\Theta_i)\Theta_k + (1-\Theta_i)\Psi_{k,j-1} - \Theta_k\Psi_{i,j-1} - \Theta_{i-1}\Psi_{ki} - \Psi_{i,j-1,k}^3 \right] \quad (25)$$

Для усредненных коэффициентов адсорбции, десорбции и диффузии будем считать выполненными соотношения детального баланса [1, 2]:

$$\frac{p_i^a(\Theta)}{p_i^d(\Theta)} = \exp[\beta(\mu_s - \varepsilon_i)] \equiv b_i(\Theta) \quad (26)$$

$$\frac{p_{ki}^D(\Theta)}{p_{ki}^D(\Theta)} = \exp[\beta(\varepsilon_k - \varepsilon_i)] = \frac{b_i(\Theta)}{p_k(\Theta)} \quad (27)$$

где величина $\mu_s = \beta^{-1} \ln(j\sigma/v)$ играет роль химического потенциала газовой фазы [1], j — плотность потока напыляемого газа, δ — площадь ячейки, v — частота нормальных колебаний атома, $\varepsilon_i(\Theta)$ — адсорбционный потенциал ячейки i , зависящий в приближении (19) от заполненности Θ . Из (23-25) видно, что вклады корреляций можно выделить в отдельное слагаемое. При этом уравнение (23) запишется в следующей форме:

$$\partial_i \Theta_i = M_i(\Theta) + AD_i(\Theta) + \Gamma_i(\Theta, \Psi, \Psi^3) \quad (28)$$

где выражения для операторов M_i и AD_i имеют с учетом (26, 27) вид:

$$M_i(\Theta) = \sum_{k \neq i} \left\{ \frac{p_{ik}^D(\Theta) b_i(\Theta) q(\Theta_i) q(\Theta_k) \cdot \Theta_k}{q(\Theta_k) b_k(\Theta)} - \frac{\Theta_i}{q(\Theta_i) b_i(\Theta)} \right\} \quad (29)$$

$$AD_i(\Theta) = p_i^d(\Theta) b_i(\Theta) q(\Theta_i) \cdot \left[1 - \frac{\Theta_i}{q(\Theta_i) b_i(\Theta)} \right] \quad (30)$$

Корреляционное слагаемое Γ_i имеет смысл случайного ланжевеновского источника, который, как известно, играет существенную роль в области фазового перехода [9, 10]. Для него из (23-25) получается следующее выражение:

$$\Gamma_i(\Theta, \Psi, \Psi^3) = \sum_{k \neq i} \left[p_{ki}^D(\Theta) \begin{pmatrix} \Psi_{i-1,k}(1-\Theta_i) - \Psi_{i-1,i}\Theta_k - \Psi_{ik}\Theta_{i-1} - \Psi_{i-1,k}^3 \end{pmatrix} - p_{ik}^D(\Theta) \begin{pmatrix} \Psi_{k-1,i}(1-\Theta_k) - \Psi_{k-1,k}\Theta_i - \Psi_{ki}\Theta_{k-1} - \Psi_{k-1,ki}^3 \end{pmatrix} \right] \quad (31)$$

Нетрудно заметить, что для исключения влияния корреляционных эффектов на поведение заполненности необходимо требовать выполнения условия однородности подложки ($p_{ik}^D(\Theta) = p_{ki}^D(\Theta)$) и однородности адсорбата ($\Theta_i = \Theta_k = \Theta$). При пренебрежении корреляционными вкладами ($\Gamma_i = 0$) система (25) дает ОКБЭТ-модель, предложенную в [1, 2]:

$$\partial_i \Theta_i = M_i(\Theta) + AD_i(\Theta) \quad (32)$$

где для операторов M_i и AD_i остаются справедливыми выражения (29, 30).

Стационарные решения Θ^s системы (32) находятся из условия обращения в ноль правой части, что приводит к равенствам:

$$AD_i(\Theta^s) = 0, \quad M_i(\Theta^s) = 0 \quad (33)$$

Отсюда, с учетом выражений (29, 30), получается система уравнений для стационарных заполненностей:

$$\frac{\Theta_i^s}{q(\Theta_i^s) b_i(\Theta^s)} = 1 \quad (34)$$

В простейшем варианте приближения среднего поля можно положить [11]:

$$\varepsilon_j \rightarrow \varepsilon_j(\Theta) = \varepsilon_j^0 - \overline{U\Theta_j} \quad (35)$$

Тогда соотношения (34) с учетом (15) будут представлять систему связанных изотерм Фаулера-Гугенгейма в отдельных слоях:

$$\frac{\Theta_i^s}{1 - \Theta_i^s} \exp(-\Theta_i^s U_0) = b_i^0 \Theta_{i-1}^s,$$

$$b_i^0 \equiv \exp[\beta(\mu_s - \varepsilon_i^0)], \quad (36)$$

$$U_0 \equiv \beta \bar{U}, \quad \beta = 1/kT$$

Таким образом, в равновесии мы имеем для нахождения заполненностей систему рекуррентных соотношений (36), учитывающих, как будет показано далее, фазовый переход первого рода в адсорбате.

Квазиравновесные решения Θ^q находятся из условия:

$$M_i(\Theta^q) = 0 \quad (37)$$

которое приводит к уравнению:

$$\frac{\Theta_i^q}{q(\Theta_i^q)b_i(\Theta)} = C(t) \quad (38)$$

$C(t)$ есть произвольная функция времени. При переходе квазистационарного решения в стационарное $C(t) \rightarrow 1$.

3. Решение кинетического уравнения ОКБЭТ-модели в случае быстрой диффузии

Продемонстрируем возможности полученного кинетического уравнения ОКБЭТ-модели (32) на примере задачи, когда процессы диффузии являются быстрыми по сравнению с адсорбционно-десорбционными процессами. В этом случае уравнение (32) записывается в следующей сингулярно-возмущенной форме:

$$\partial_t \Theta_i(t) = \frac{1}{\varepsilon} M(\Theta_i) + AD(\Theta_i), \quad \varepsilon \ll 1 \quad (39)$$

$$M_i \equiv M, \quad AD_i \equiv AD$$

В рамках принятой модели кинетические операторы диффузии и адсорбции-десорбции, входящие в правую часть уравнения (32), имеют вид:

$$M(\Theta_i) = \sum_k C_{ik}(\Theta_i) [B(\Theta_i) - B(\Theta_k)] \quad (40)$$

$$AD(\Theta_i) = \frac{v}{\sigma_j} p_i^a(\Theta) q(\Theta_i) [\exp(\beta\mu_s - B(\Theta_i))] \quad (41)$$

$$B(\Theta_i) \equiv \frac{\Theta_i}{q(\Theta_i)} \exp[\beta\varepsilon_i(\Theta)] \quad (42)$$

Величины $C_{ik}(\Theta_i)$ выражаются через коэффициенты диффузии $p_{ik}^D(\Theta)$.

В асимптотической теории нелинейных систем [12, 13] рассматривается два случая сингулярно-возмущенных задач в зависимости от соотношения между параметрами системы.

Рассмотрим более простой случай, когда:

$$L_1, L_2 \ll \varepsilon^{-1}, \quad L_1 L_2 = S \quad (43)$$

где S есть площадь рассматриваемого участка подложки. Как следует из теории сингулярно-возмущенных задач типа (39), решение уравнения следует искать в виде следующего асимптотического разложения по степеням малого параметра ε :

$$\Theta_i(t) = \Theta_i^0(t) + \varepsilon \Theta_i^1(t) + \varepsilon^2 \Theta_i^2(t) + \dots \quad (44)$$

Подставляя (44) в (39), получаем:

$$\begin{aligned} \partial_t \Theta_i^0(t) + \varepsilon \partial_t \Theta_i^1(t) + \dots = \\ = \varepsilon^{-1} M(\Theta_i^0) + M_1(\Theta_i^1) + \varepsilon M_2(\Theta_i^2) + \dots \\ \dots + AD(\Theta_i^0) + \varepsilon AD_1(\Theta_i^1) + \dots \end{aligned} \quad (45)$$

где $M_k(\Theta^k)$, $AD_k(\Theta^k)$ соответствующие операторы, линеаризованные относительно Θ^k . Из (45) следует система уравнений для последовательного определения членов ряда (44):

$$M(\Theta_i^0) = 0 \quad (46)$$

$$\partial_t \Theta_i^0(t) - AD(\Theta_i^0) = M_1(\Theta_i^1) \quad (47)$$

$$\partial_t \Theta_i^1(t) - AD(\Theta_i^1) = M_2(\Theta_i^2) \quad (48)$$

.....

Из (46) с учетом (40, 42) следует, что:

$$B(\Theta_i^0) = C(t) \equiv \exp[\beta\mu(t)] \quad (49)$$

где $\mu(t)$ - произвольная функция времени, и

$$\Theta_i^0(t) = \Theta_i^q(\mu(t)) \quad (50)$$

— квазистационарное распределение. Из (42, 49) в приближении среднего поля (35) получаем систему связанных квазистационарных изотерм Фаулера-Гутенгейма с меняющимся параметром $\mu(t)$:

$$\frac{\Theta_i^q(\mu(t))}{q(\Theta_i^q(\mu(t)))} \exp[-U_0 \Theta_i^q(\mu(t))] = \quad (51)$$

$$= \exp[\beta(\mu(t) - \varepsilon_i^0)] \equiv b_i^q(t)$$

Далее из требования разрешимости уравнения (47) относительно Θ^1 получаем условие:

$$\langle \partial_i \Theta_i^q(\mu(t)) - AD(\Theta_i^q) \rangle = 0 \quad (52)$$

$$\langle \dots \rangle \equiv \sum_i$$

Это, как можно убедиться, приводит к следующему дифференциальному уравнению для $\mu(t)$:

$$\mu(t) = -L(\Theta_i^q) [\exp(\beta\mu(t)) - \exp(\beta\mu_s)] \equiv N(\mu(t)) \quad (53)$$

$$L(\Theta_i^q) \equiv \left\langle \frac{v}{\sigma_j} p_i^a(\Theta_i^q) (1 - \Theta_i^q) \right\rangle / \langle \partial_\mu \Theta_i^q \rangle \quad (54)$$

Из (53) видно, что функция $\mu(t)$ при произвольном начальном значении $\mu(0)$ стремится к μ_s при $t \rightarrow \infty$, если:

$$L(\Theta_i^q) \geq 0 \quad (55)$$

Для простоты будем считать подложку однородной. Тогда, с учетом (51) имеем для $L(\Theta_i^q)$:

$$L(\Theta_i^q) = \frac{\frac{v}{\sigma_j} p_i^a(\Theta) \beta^{-1} \Theta_i^q [1 - U_0 \Theta_i^q (1 - \Theta_i^q)]}{\Theta_i^q} \quad (56)$$

Для монослойной адсорбции $\Theta_{i-1}^q \equiv 1$. Из (56) следует, что условие (55) нарушается при значениях $U_0 \geq 4$, которые определяют область фазового перехода в адсорбате.

Заметим, что условие (46) с учетом (39-42) приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению для функции $\Theta^q(t)$:

$$\dot{\Theta}_i^q(t) = \frac{v}{\sigma_j} p_i^a(\Theta) \exp(\beta\varepsilon_i^0) \cdot [b_i^0 q(\Theta_i^q) - \Theta_i^q \exp(-U_0 \Theta_i^q)] \quad (57)$$

Это позволяет с учетом (51) находить зависимость $\mu(t)$. Нелинейное уравнение (57) или трансцендентное уравнение (51) совместно с уравнением (53) играют важную роль в понимании динамики поведения заполненностей при разных значениях параметров b_i^0 , U_0 . Поэтому проведем качественный анализ этих зависимостей более подробно. Для этого будем исходить из уравнения для квазистационарной изотермы адсорбции (51), которое представим в виде:

$$\Phi_2(\Theta_i^q) \equiv \Theta_i^q \exp(-U_0 \Theta_i^q) = \quad (58)$$

$$= q(\Theta_i^q) b_i^q(t) \equiv \Phi_1(\Theta_i^q)$$

Графическое исследование функций $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ ($x \equiv \Theta_i^q$), изображенных на рис.1, приводит к следующим результатам.

При условии:

$$0 < U_0 \leq 4 \quad (59)$$

уравнение (58) имеет только одно решение x^1 (положение прямой K_0), соответствующее слабо неидеальному адсорбату, в котором заполненность близка к 0, при малых $b_i^q(t)$ и возрастает при увеличении $b_i^q(t)$.

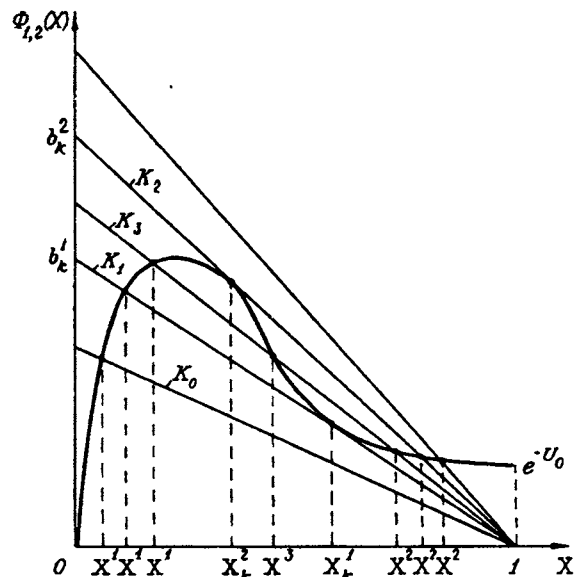


Рис.1. Поведение функции $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ в зависимости от заполненности.

Если выполняются условия (положения прямой K1 и K2):

$$U_0 > 4, \quad (60)$$

$$b_i^a(t) = b^{1k} = \frac{x^{1k}}{1 - x^{1k}} \exp(-U_0 x^{1k})$$

$$U_0 > 4,$$

$$b_i^q(t) = b^{2k} = \frac{x^{2k}}{1-x^{2k}} \exp(-U_0 x^{2k}) \quad (61)$$

$$b^{1k} < b^{2k}, x^{1,2k} = 1/2(1 \pm \sqrt{1-4/U_0}) \quad (62)$$

то появляется два решения (соответственно x^1, x^{1k} и x^2, x^{2k}), означающие начало и конец расслоения фаз. В случае

$$U_0 > 4, \quad b^{1k} < b_i^q(t) < b^{2k} \quad (63)$$

мы имеем три решения x^1, x^2, x^3 (положение прямой K_3), из которых x^1, x^2 отвечают стабильной, а x^3 метастабильной фазе.

При

$$U_0 > 4, \quad b_i^q(t) > b^{2k} \quad (64)$$

мы имеем дело с одной сконденсировавшейся фазой, в которой заполненность близка к единице.

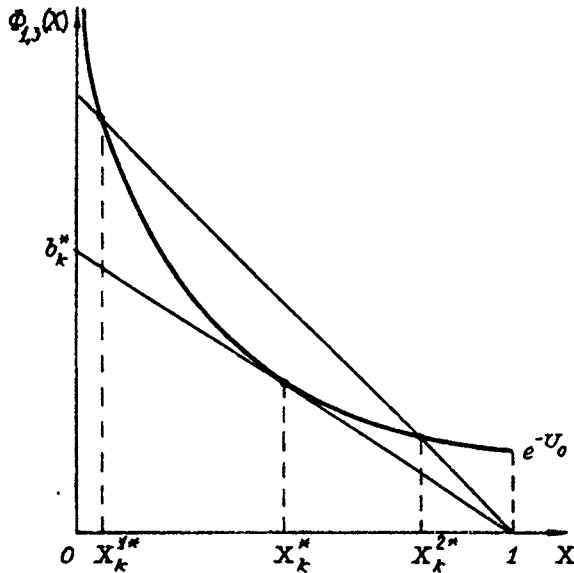


Рис.2. Поведение функции $\Phi_i(x)$ и $\Phi_3(x)$ в зависимости от заполненности.

В данной задаче интерес представляет также исследование поведения предельных при $l \rightarrow \infty$ решений в зависимости от параметров b_i^0 и U_0 . В этом случае положим $\Theta_i \approx \Theta_{i-1}$, и тогда уравнение (58) можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Phi_3(\Theta_i^q) &\equiv \exp(-U_0 \Theta_i^q) = \\ &= (1 - \Theta_i^q) b_i^q(t) \equiv \Phi_1(\Theta_i^q) \end{aligned} \quad (65)$$

где функция $\Phi_3(x)$ изображена на рисунке 2. Аналогичные приведенным выше исследования показывают, что при условии

$$0 < U_0 < 4$$

$$b_i^q(t) < b^{k*} = U_0 \exp(1 - U_0) \quad (66)$$

имеются только нулевые предельные решения, т.е. рост пленки ограничен.

При условиях:

$$U_0 \geq 4 \quad b_i^q(t) = b^{k*} \quad (67)$$

$$U_0 \geq 4 \quad b_i^q(t) > b^{k*} \quad (68)$$

существуют соответственно одно (x^{k*}) и два (x^{1k*}, x^{2k*}) предельных значения заполненности, причем во втором случае первое решение близко к нулю и соответствует разреженному газу адатомов, а второе близко к 1 и соответствует сконденсировавшейся фазе.

Особый интерес представляет область пресыщений, отвечающая условиям:

$$U_0 > 4 \quad b^{k*} < b_i^q(t) < b^{2k} \quad (69)$$

в которой при неограниченном росте пленки трем промежуточным последовательностям значений заполненности соответствует два предельных решения. Важным для понимания динамики роста пленок является изучение поведения этих последовательностей, соответствующих стабильным и метастабильной фазам, в области (69), что представляет отдельную задачу и является предметом дальнейших исследований.

4. Кинетика корреляций

Рассмотрим теперь систему уравнений (20) при $r=2$. С учетом определения (4) она представляет собой систему уравнений для парной корреляционной функции, которую можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \partial_t \Psi_{ij} &= M_{ij}(\Theta, \Psi, \Psi^3, \dots) + \\ &+ AD_{ij}(\Theta, \Psi, \Psi^3, \dots) \end{aligned} \quad (70)$$

В рамках приближения (19) для оператора адсорбции-десорбции в уравнении (70) получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned}
 AD_{ij} = & \\
 = & p_i^a (\Theta_i \Psi_{i-1,j} - \Theta_{i-1} \Psi_{ij} - \Psi_{i-1,j}^3) + \\
 + & p_j^a (\Theta_i \Psi_{j-1,i} - \Theta_{j-1} \Psi_{ij} - \Psi_{j-1,i}^3) - \\
 - & (p_i^d + p_j^d) \Psi_{ij}
 \end{aligned} \quad (71)$$

Явный вид оператора диффузии здесь не приводится из-за его громоздкости.

В стационарном режиме имеем для нахождения решений Ψ^s уравнения:

$$AD_{ij} = 0, \quad M_{ij} = 0 \quad (72)$$

Первое равенство (72) приводит к незамкнутой системе уравнений для искомой функции Ψ_{ij}^s из-за присутствия ф.к. высших порядков. Это обуславливает необходимость развития оптимальных методов замыкания системы. В простейшем случае замыкания Кирквуда для к.ф. Ψ_{ij}^s получаем выражение:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{ij}^s = & -\Theta_i^s \Theta_j^s (1 - \Theta_i^s)(1 - \Theta_j^s) \cdot \\
 \cdot & \frac{p_i^a \Phi_{i-1,j} + p_j^a \Phi_{j-1,i}}{p_i^d (1 - \Theta_j^s) + p_j^d (1 - \Theta_i^s)}
 \end{aligned} \quad (73)$$

$$\Phi_{ik} \equiv \frac{\Psi_{ik}}{\Theta_i \Theta_k}$$

Система (73) имеет вид рекуррентных соотношений, связывающих к.ф. в первом и последующих слоях, так что задача сводится к построению верного решения для первого слоя.

Другой подход, основанный на соотношениях (16-18) и, следовательно, являющийся более подробным при описании корреляционных эффектов, приводит уже для монослойной адсорбции к системе зацепляющихся уравнений для первой к.ф., не позволяющей получить стационарное решение в явном виде без каких-либо дополнительных упрощающих предположений.

Заключение

В обширной литературе, посвященной росту тонких пленок на твердых подложках, по существу, отсутствует строгое рассмотрение задачи многослойной адсорбции с помощью цепочки кинетических уравнений, успешно применяемой в кинетической теории конденсированных сред. Безусловно, сильная

анизотропия задачи (в нормальном и касательном направлениях), а также многочастичность взаимодействий осложняют задачу. Тем не менее, развитие такой теории становится необходимым, так как появляющееся большое количество феноменологических и полуфеноменологических математических моделей для профилей растущих пленок, шероховатостей, неустойчивостей и т.д. требует создания более надежной теоретической базы для их обоснования, установления области применимости, рассмотрения разнообразных условий (учет неоднородности подложки, потока, разных соотношений между временами релаксации, механизмов, стадий роста).

В настоящей работе получена необходимая цепочка, из нее выведено уравнение ОКБЭТ-модели, продемонстрировано его применение при решении задачи с быстрой диффузией, учете фазового перехода в системе. Уравнение ОКБЭТ-модели удобно для аналитических и численных исследований, а связанная с ним цепочка — для введения необходимых уточнений (вычисление ланжевеновского источника, более высокие приближения при учете латеральных взаимодействий и т.д.).

Литература

1. Дубровский Г.В. Модель трехмерного решеточного газа для описания кинетики многослойных адсорбатов // Поверхность. Физика, химия, механика, 1994, №9, с.29-39.
2. Дубровский Г.В., Козачек В.В. Модель детальной кинетики роста тонких пленок // Коллоидный журнал., 1994, т.56, № 3, с.356-369.
3. Brunauer S., Emmet P., Teller E. // J.Amer.Chem.Soc., 1938, № 60, p.309.
4. Дубровский Г.В., Кузьменко А.В., Марков Ю.Г. О приближении трехмерного решеточного газа для многослойной адсорбции // ТМФ, 1995, т.105, № 1.
5. Дубровский Г.В., Бауман Д.А. // Математическое моделирование (в печати).
6. Glauber R.J. Time-dependent statistics of Ising model // J.Math.Phys., 1963, v.4, № 2, p.294-307.
7. Zgrablich G., Pereira V., Ponzi M., Marchese J., Diffusion on heterogeneous surface // Amer.Onst.of Chem.Engineers Journ., 1986, v.32, № 7, p.1158-1168.
8. Tully J. // Surf.Sci., 19994, v.290-300, p.667.
9. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика, М, Наука, 1982.
10. Langer J., Baron M., Miller H. // Phys.Rev., 1975, v.A11, № 4, p.1417.
11. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз., М., Мир, 1984.

12. Kuromoto Y. Chemical Oscillations, Waves and Turbulance. // Berlin, Springer, 1984, p.344.
13. Kuromoto J., Tsuzuki P. On the formation of dissipative structures in reaction-diffusion systems / Progress in Theoretical Physics, 1975, v.54, № 3, p.687-699.

Настоящая работа была частично поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований в рамках гранта № 95-01-00491.

A CHAIN OF KINETIC EQUATIONS DESCRIBING MULTILAYER ADSORPTION UNDER THE LATTICE GAS APPROXIMATION

Dubrovsky G.V., Bauman D.A.

St-Petersburg University, Institute of Interphase Interaction

The investigation of the thin film growth kinetics is continued in this paper in the case of multilayer adsorption. A sequence of equations for many-particles distribution functions is given. Within the framework of NEP approximation the equation of GKBET-model and its solution in the case of fast diffusion are derived. The behaviour of local coverage is studied with a particular attention to the case of limiting number of layers.