

УДК 517.957, 541.1

## РЕШЕНИЕ СТАЦИОНАРНОГО УРАВНЕНИЯ МОНОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© Д.А. Бауман, В.Г. Дубровский\*, В.В. Козачек

*Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных, Санкт-Петербург  
\*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 27 января 1999 г.

В работе исследована микроскопическая кинетическая модель неидеального двумерного адсорбата. Развита теория возмущений, позволяющий строить 1D- и 2D- периодические решения стационарного уравнения модели. Проведено сравнение асимптотического и точного решения в одномерном случае. Показано, что уже в третьем порядке разложения приближенные решения близки к точным. Полученные решения при определенных значениях параметров описывают устойчивые массивы двумерных островков плотной фазы.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет в ряде работ [1–3] была предложена и развита модель неидеальных адсорбатов, позволяющая описывать динамику роста тонких пленок на поверхности твердого тела на всех стадиях и при любых заполнениях, а также формирование упорядоченных структур адсорбата. С математической точки зрения модель представляет систему связанных кинетических уравнений для локальной плотности адсорбата. Уравнения являются сугубо нелинейными, линеаризация возможна только в тривиальном случае отсутствия взаимодействий либо в пределе малых плотностей. Однако именно нелинейность уравнений обеспечивает возможность описания эффектов самоорганизации поверхности. В связи с этим представляет несомненный интерес развитие методов построения точных или асимптотических решений уравнений подобного типа.

В настоящей работе предложен метод решения уравнения монослойной адсорбции в двумерном случае на основе теории возмущений. В п.2 изложены уравнения модели, введены основные физические параметры. В п.3 методом теории возмущений построено стационарное решение исходного уравнения с точностью до  $O(\varepsilon)$ . Получена связь параметра разложения  $\varepsilon$  с "интегралом энергии"  $K$  одномерного уравнения.

### 2. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ МОДЕЛИ

Как было показано в [1] динамика роста монослойной пленки в рамках модели решеточного газа может быть описана нелинейным самосогласованным уравнением для локальной плотности адсорбата  $\theta(\vec{r}, t)$

$$\frac{\partial \theta(\vec{r}, t)}{\partial t} = M(\theta) + A(\theta). \quad (1)$$

Первый член в правой части (1) описывает латеральную диффузию и в континуальном приближении (для квадратной решетки) может быть представлен в следующем виде

$$M(\theta) = \vec{\nabla} \left[ D(\theta) \vec{\nabla} \theta \right],$$

$$D(\theta) = (1 - \phi\theta + \phi\theta^2) e^{-\phi\theta}, \quad (2)$$

$$\left( \nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

В (1), (2) для удобства введены безразмерные координаты  $r = (R/a)(b + 1)^{1/2} \sqrt{t_M / t_A}$ , где  $a$  — постоянная двумерной решетки,  $t_M$  — характерное диффузионное время при нулевой заполненности,  $t_A$  — время жизни адатома на поверхности при нулевой заполненности,  $b = \omega J a^2 t_A$ ,  $\omega$  — коэффициент адсорбции,  $J$  — плотность потока частиц на поверхность. Время измеряется в единицах  $t_A / (b + 1)$ .

Константа  $\phi$  в самосогласованной форме учитывает латеральное взаимодействие (притяжение) между адатомами и имеет смысл энергии взаимодействия, выраженной в единицах  $kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура).

Функция источника  $A(\theta)$  в рамках рассматриваемой физической задачи учитывает процессы адсорбции и десорбции. Все нижеследующие рассуждения будут верны для произвольной достаточно гладкой формы источника, однако в случае конкретных вычислений мы примем линейную аппроксимацию, использованную в [1]:  $A(\theta) = \theta_0 - \theta$ , где  $\theta_0 = b / (b + 1)$  — единственное пространственно однородное стационарное решение (1).

Нестационарное уравнение (1) относится к широкому известному классу уравнений типа "диффузия плюс реакции". Необходимо отметить,

что оно математически сложнее, чем аналогичные уравнения, рассмотренные в [4–7], в силу нелинейной зависимости эффективного коэффициента диффузии  $D(\theta)$  от искомой функции  $\theta$ . Это приводит к существенным трудностям как при нахождении аналитических решений, так и при численных исследованиях. Ниже предложен метод построения стационарных решений уравнения (1), применимый в равной степени как в одномерном и в двумерном случаях.

### 3. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Для удобства исследования стационарных решений уравнения (1) будем в качестве искомой функции рассматривать отклонение  $\eta$  локальной плотности от пространственно-однородного решения

$$\eta(x, y) = \theta(x, y) - \theta_0. \quad (3)$$

Введем также новые независимые переменные  $\zeta = x/T$  и  $\xi = y/T$ , выделив период колебаний в явном виде. Стационарное уравнение (1) будет при этом иметь вид

$$\nabla[D(\theta_0 + \eta)\nabla\eta] = T^2\eta, \quad (4)$$

где дифференцирование производится по новым координатам. На границах, для определенности, зададим нулевые условия второго рода (фиксируя систему отсчета, в которой максимум функции распределения находится в начале координат)

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial n} \right|_G = 0. \quad (5)$$

Теперь произведем замену переменной, которая позволит нам перенести нелинейность с дифференциального оператора на правую часть уравнения (4). Для этого введем новую функцию  $w$  со-

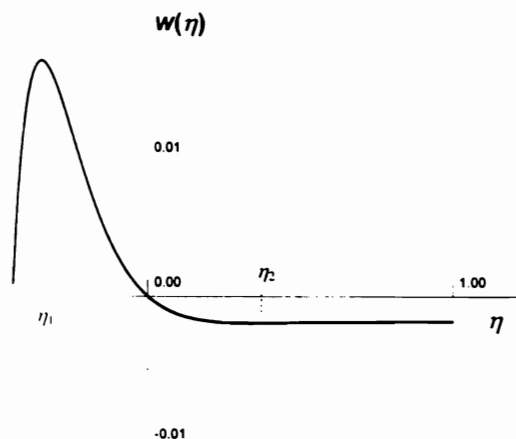


Рис. 1. Зависимость  $w(\eta)$  при  $\varphi = 8,0$  и  $\theta_0 = 0,5$ .

гласно определению

$$w(\zeta, \xi) = - \int_0^\eta D(\eta') d\eta'. \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что в терминах функции  $w(\zeta, \xi)$  исследуемое уравнение (4) может быть записано следующим образом

$$\Delta w(\zeta, \xi) = -T^2 \eta[w(\zeta, \xi)] \equiv -T^2 S(w). \quad (7)$$

Нелинейная зависимость правой части уравнения (7) от искомой функции  $w(\zeta, \xi)$  определяется соотношением (6). Интеграл в (6) легко вычисляется, и в результате мы получим трансцендентное уравнение для  $\eta = \eta(w)$ . Вид обратной зависимости  $w(\eta)$  качественно изображен на Рис. 1. Для существования стационарных состояний необходимо, чтобы правая часть уравнения (7) меняла знак [8]. Это означает, что на рассматриваемом промежутке значений  $w$  функция  $\eta(w)$  должна обращаться в ноль хотя бы в одной точке. Учитывая сказанное, будем рассматривать функцию  $\eta(w)$  только в области однозначности  $[\eta_1, \eta_2]$  (границы "спинодали"  $\eta_{1,2}$  являются функциями  $\phi$ ). В этой области, очевидно, существует такое значение  $w = 0$ , которому соответствует  $\eta_0 = 0$ . При этом  $w = w_0$  является решением уравнения (7) при любых значениях  $T$ .

Граничные условия для  $w(\zeta, \xi)$  аналогичны условиям (5) для границ преобразованной области

$$\left. \frac{\partial w}{\partial n} \right|_G = 0. \quad (8)$$

Таким образом, уравнение (7) совместно с условием (8) представляет исходную краевую задачу. Далее нам необходимо найти ее решения отличные от  $w_0$ .

Будем искать решение  $w(\zeta, \xi, \varepsilon)$  и  $T(\varepsilon)$  задачи (7), (8), зависящее дифференцируемым образом от  $\varepsilon$  и сводящееся к  $w_0$  при  $\varepsilon = 0$ , в виде рядов по степеням параметра  $\varepsilon$ , подлежащего определению

$$\begin{aligned} w(\zeta, \xi, \varepsilon) &= w_0 + \varepsilon \left. \frac{\partial w}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left. \frac{\partial^2 w}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0} + \dots \equiv \\ &\equiv w_0 + \varepsilon \dot{w} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \ddot{w} + \dots, \end{aligned} \quad (9)$$

$$T(\varepsilon) = T_0 + \varepsilon \dot{T} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \ddot{T} + \dots \quad (10)$$

Уравнения для коэффициентов этих разложений могут быть получены повторным дифферен-

цированием (7), (8) по  $\varepsilon$ , полагая затем  $\varepsilon = 0$ . Дифференцируя уравнения (7), (8) один раз по  $\varepsilon$  и полагая  $\varepsilon = 0$ , получаем при выполнении условия  $S'(w_0) \neq 0$  линейную задачу на собственные значения относительно  $\dot{w}$  и  $T_0$  (штрих у функции  $S$  здесь и далее обозначает полную производную по  $w$  в точке  $w_0$ )

$$\Delta \dot{w} + T_0^2 S'(w_0) \dot{w} = 0, \quad \left. \frac{\partial \dot{w}}{\partial n} \right|_{G'} = 0. \quad (11)$$

Эта задача, в принципе, может быть получена линеаризацией исходного уравнения (7). Для  $\dot{w}$  и  $T_0$  получаем следующие выражения

$$\dot{w}(\zeta, \xi) = 2A \cos(\pi\zeta) \cos(\pi\xi). \quad (12)$$

$$T_0^2 = \frac{2\pi^2}{S'(w_0)}. \quad (13)$$

где  $A$  — пока неизвестная амплитуда.

Дифференцируя дважды (7), (8) по  $\varepsilon$ , и полагая  $\varepsilon = 0$ , получаем уравнения для следующего коэффициента разложения

$$\Delta \ddot{w} + T_0^2 S''(w_0) \ddot{w} = -4T_0 \dot{T} S'(w_0) \dot{w} - T_0^2 S''(w_0) \dot{w} \\ \left. \frac{\partial \ddot{w}}{\partial n} \right|_{G'} = 0. \quad (14)$$

Задача (11) является однородной по отношению к задаче (14). Поэтому краевая задача (14) имеет нетривиальные решения в том и только в том случае, если правая часть уравнения (14) ортогональна соответствующей собственной функции самосопряженной задачи (11). Из условия ортогональности, которое для краткости не выписываем, получаем  $\dot{T} = 0$ . Это дает возможность стандартными методами решить уравнение (14) относительно  $\ddot{w}$ .

Действуя далее аналогичным образом можно последовательно вычислять коэффициенты при любых степенях  $\varepsilon$ . Приведем здесь выражение для  $w(\zeta, \xi)$  и  $T$  с точностью до  $\varepsilon^4$  и  $\varepsilon^3$  соответственно.

$$w(\zeta, \xi) = \varepsilon A \cos(\pi\zeta) \cos(\pi\xi) + \\ + \varepsilon^2 A^2 \left[ \frac{S''}{3S'} \cos(2\pi\zeta) \cos(2\pi\xi) + \frac{S''}{S'} (\cos(2\pi\zeta) + \cos(2\pi\xi)) + \cos(\pi\zeta) \cos(\pi\xi) - \frac{S''}{S'} \right] + \\ + \varepsilon^3 A^3 \left[ \frac{1}{128S'} \left( S''' + \frac{4S''^2}{S'} \right) \cos(3\pi\zeta) \cos(3\pi\xi) + \frac{1}{64S'} \left( 3S''' + 28 \frac{S''^2}{S'} \right) (\cos(3\pi\zeta) \cos(\pi\xi) + \right. \\ \left. + \cos(\pi\zeta) \cos(3\pi\xi)) + \frac{S''}{4S'} \cos(2\pi\zeta) \cos(2\pi\xi) + \cos(\pi\zeta) \cos(\pi\xi) + \frac{3S''}{4S'} (\cos(2\pi\zeta) + \cos(2\pi\xi) - 1) \right] + \dots \quad (15)$$

переходим к исследованию одномерного стационарного уравнения

$$T = T_0 \left[ 1 - \frac{1}{24S'} \varepsilon^2 A^2 \left( \frac{9}{4} S''' + 25 \frac{S''^2}{S'} \right) + O(\varepsilon^3) \right]. \quad (16)$$

$$\frac{d}{d\zeta} \left[ D(\eta) \frac{d\eta}{d\zeta} \right] = -T^2 \eta. \quad (17)$$

Теперь, на основе полученных разложений (15), (16) с учетом сделанной замены (6), нетрудно вернуться к исходной функции  $\eta$  и рассчитать распределение плотности адсорбата в одномерном или двумерном случае.

В полученных выражениях (15), (16) остались неопределенными амплитуда  $A$  и параметр разложения  $\varepsilon$ . Замечая, что эти две величины в окончательных выражениях появляются только в виде произведения, введем перенормированную амплитуду  $B = \varepsilon A$ .

Для определения амплитуды  $B$  обратимся те-

Реализация такого режима роста обычно связана с наличием существенной разницы характерных диффузионных времен вдоль взаимно перпендикулярных направлений или с начальным возмущением, наложенным вдоль одной из осей [9, 10].

Процедура построения решения, описанная выше, в случае одной пространственной координаты приводит нас к следующим выражениям для искомой функции и периода

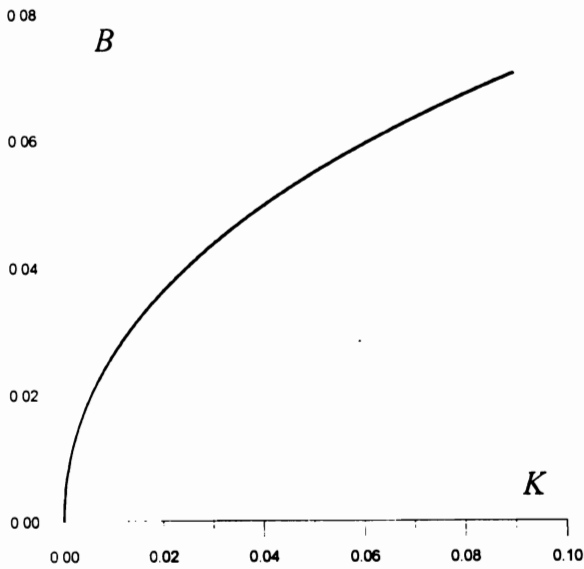


Рис. 2. Зависимость амплитуды  $B$  от значений интеграла энергии  $K$  при  $\phi = 8,0$  и  $\theta_0 = 0,5$ .

$$w(\zeta) = B \cos(\pi\zeta) + B^2 \left[ \frac{S''}{6S'} \cos(2\pi\zeta) + \cos(\pi\zeta) - \frac{S''}{2S'} \right] + \dots, \quad (18)$$

$$T = T_0 \left[ 1 - B^2 \frac{1}{24S'} \left( 3S''' + 5 \frac{S''^2}{S'} \right) + \dots \right] \quad (19)$$

$$T_0^2 = \frac{\pi^2}{S'(w_0)}$$

Выражение (18) справедливо при любых значениях  $\zeta$ , в том числе оно выполняется и при  $\zeta = 0$ :

$$w(0) = B - \frac{S''}{3S'} B^2 + \dots \quad (20)$$

В свою очередь, функция  $\omega$  связана с искомой величиной  $\eta$  соотношением (6), которое мы запишем, вычислив интеграл в явном виде

$$w = -e^{-\phi/2} \left[ (\eta^2 + 2\eta/\phi + a) e^{-\phi\eta} - a \right], \quad (21)$$

$$a = \frac{8 + 4\phi - \phi^2}{4\phi^2}$$

и которое также выполняется при  $\zeta = 0$ .

С другой стороны, в работах [9, 10] было показано, что уравнение (17) имеет первый интеграл  $K$ , который может быть представлен в виде ряда по степеням малого начального отклонения  $\eta(0) \equiv \delta$

$$K = \beta_2 \delta^2 + \beta_3 \delta^3 + \dots, \quad (22)$$

$$\beta_2 = |A'(\theta_0)D(\theta_0)|^{-1},$$

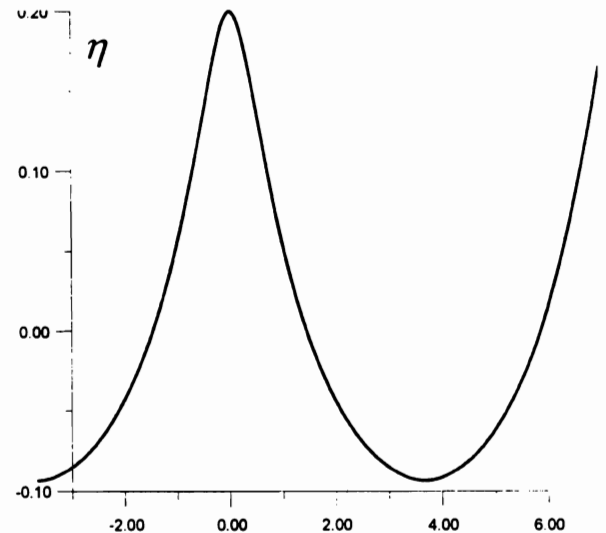
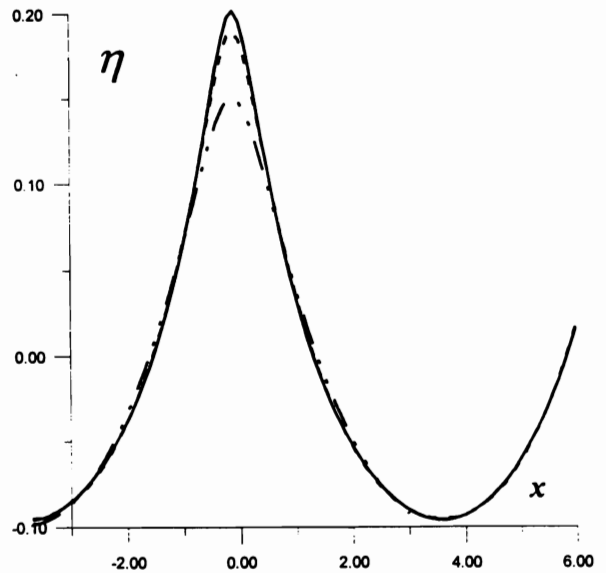


Рис. 3. а) Профиль распределения плотности в одномерном случае при  $\phi = 8,0$ . Сплошная линия —  $\eta[w(x)]$  при учете трех членов разложения, пунктирная линия — двух членов, штрихпунктирная — одного члена. б) Профиль распределения плотности в одномерном случае при  $\phi = 8,0$ . Точное решение.

$$\beta_3 = \frac{2}{3} \left[ \frac{1}{2} A''(\theta_0)D(\theta_0) + A'(\theta_0)D'(\theta_0) \right].$$

Используя соотношение (22), нетрудно получить разложение обратной зависимости  $\delta(K)$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} \sqrt{K} - \frac{\beta_3}{2\beta_2^2} K + \dots \quad (23)$$

Теперь окончательно, используя выражения (20), (21), (23), можно получить следующее соот-

ношение для амплитуды  $B$

$$B \left( 1 - \frac{S''}{3S'} B + \dots \right) = \quad (24)$$

$$= -e^{-\phi/2} \left[ \delta^2(K) + 2\delta(K)/\phi + a \right] e^{-\phi\delta(K)} - a,$$

где  $\delta(K)$  задано с помощью (23). Выражение (24) представляет искомую связь перенормированной амплитуды  $B$  со значениями интеграла энергии  $K$  уравнения (17), который играет существенную роль при построении решения одномерного стационарного уравнения [1]. В указанных работах [1, 9], было показано, что колебания в задаче (17) возможны только при условии  $K > 0$ . С другой стороны, нетрудно заметить, что периодическое решение (18) исчезает при нулевой амплитуде  $B = 0$ . Таким образом, из всех возможных значений амплитуды  $B$ , определяемых соотношением (24) при фиксированном  $K$ , должны выбираться такие, которые обращаются в ноль при  $K = 0$ . Следовательно, уравнение (24) однозначно определяет искомую амплитуду  $B$ . На Рис. 2 приведена зависимость амплитуды  $B(K)$  от интеграла энергии в линейном приближении по  $B$ . Простые оценки показывают, что при малых значениях  $K$  учет поправок высших степеней в (24) не приводит к значительному изменению зависимости  $B(K)$ .

Для выяснения сходимости разложений (18),

(19) необходимо сравнить их с точным решением, существующим в одномерном случае. Точное решение уравнения (17) может быть получено в виде обратной зависимости путем прямого интегрирования данного уравнения. Здесь мы приведем окончательный вид решения, отсылая за подробностями его построения к работам [1, 9]

$$\zeta(\eta) = \pm \frac{1}{T} \int_{\eta}^{\eta+(K)} \frac{D(\eta') d\eta'}{\sqrt{K - F(\eta')}} \quad (25)$$

$$F(\eta) = -2 \int_0^{\eta} \eta' D(\eta') d\eta'.$$

Здесь  $\eta_+(K)$  больший из корней уравнения  $F(\eta) = K$ , соответствующий условию  $dF/d\eta > 0$ . На Рис. 2 изображены решение  $\eta(x)$  (25) и решение, полученное на основе трех первых членов разложения (18). Из сравнения видно, что указанная степень разложения уже обеспечивает удовлетворительную точность решения. Период колебаний  $T$  также достаточно близок к точному значению. Нулевое приближение  $T_0$  с учетом явного выражения для  $S'(w_0) = D(\theta_0)^{-1}$  для линейного источника и размерного масштабного множителя  $a\sqrt{t_A/t_M}$ , естественно, совпадает с периодом, полученным в линейном приближении исходного уравнения (4) в работе [1]. Анализ соотношения

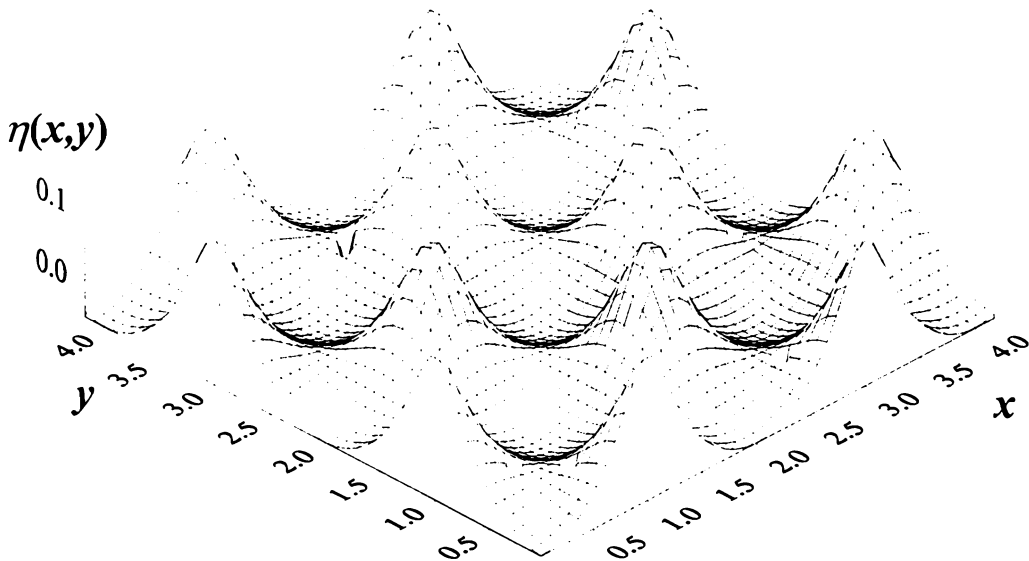


Рис. 4. Профиль двумерного распределения плотности  $\eta[w(x, y)]$  при  $\phi = 8.0$ .

(18), (19) показывает, что учет следующих членов разложения приближает возмущенное решение к точному.

Пользуясь теперь результатами, полученными для одномерного уравнения, мы можем обобщить их на случай двух измерений, когда значительно сложнее построить точное решение. На Рис. 4 представлено решение, описывающее двумерное распределение плотности, полученное на основе разложения (15) с точностью до  $O(\varepsilon^4)$

В заключение следует отметить, что предложенный выше метод возмущений в принципе приводит к требуемым результатам и без линеаризирующей замены (6). Однако, сходимость решений в этом случае будет значительно хуже из-за интегрирования нелинейного дифференциального оператора.

Данная работа была частично поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований в рамках грантов N 98-01-01086 и N 98-01-01109.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Dubrovskii V.G., Bauman D.A., Kozachek V.V., Mareev V.V., Cirlin G.E.* // *Physica A.* 1998. V.260. P.349.
2. *Дубровский Г.В., Бауман Д.А. Козачек В.В., Мареев В.В., Марков Ю.Г.* Ученые записки ИВВиБД. №4. Санкт-Петербург. 1998. 90 с.
3. *Дубровский В.Г., Козачек В.В.* // *Научное Приборостроение.* 1996. Т.6. С.14.
4. *Puri S., Frisch H.L.* // *J. Phys. B.* 1997. V.9. P.2109.
5. *Pascal H.* // *Physica A.* 1994. V.202. P.459.
6. *Osipov A.V.* // *J. Phys. D.* 1995. V.28. P.1670.
7. *Beenakker J. and Krylov S.Yu.* // *J.Chem.Phys.* 1997. V.107. P.4015.
8. *Millman M.* // *Bifurcation Theory and Nonlinear Eigenvalue Problems.* W.A.Benjamin, Inc., New York-Amsterdam, 1969. 198 p.
9. *Wingerden J.van, Dam A.van, Hays M.J., Scholte P.M.L.O. and Tuinstra F.* // *Phys. Rev. B.* 1997. V.55. P.4723.
10. *Cirlin G.E., Guryanov G.M., Golubok A.O., Tapishev S.Ya., Ledentsov N.N., Kop'ev P.S., Grundmann M., Bimberg D.* // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V.67. P.97.

## SOLUTION TO THE STATIONARY EQUATION FOR MONOLAYER ADSORBATE: DEVELOPMENT OF PERTURBATION THEORY METHOD

**D.A. Bauman, V.G. Dubrovskii\*, V.V. Kozachek**

*Institute for High Performance Computing and Data Bases, St.Petersburg*

*\*Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg*

A microscopic kinetic model for spontaneous islanding in two-dimensional (2D) adsorbates with attractive lateral interactions is studied. A perturbation theory method is developed that allows finding 2D periodic solutions to the stationary equation for local coverage of the surface in the form of series expansions. Comparison between approximate and exact stationary solutions in the one-dimensional (1D) case is made. It is shown that the third order approximation of the perturbation theory is very close to the exact solution. Within the range of parameters, the obtained solutions describe stable arrays of islands of a dense phase.