

01;05

О расплывании функции распределения по размерам островков в теории нуклеации

© М.А. Казанский, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербургский академический университет РАН
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: dubrovskii@ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 ноября 2010 г.

Получены численные решения кинетического уравнения теории нуклеации при постоянном источнике накачки мономеров для случая двумерных островков, растущих на поверхности твердого тела в баллистическом или диффузионном режиме. Проведено сравнение распределений, полученных в различных приближениях. Показано, что даже в отсутствие оствальдовского созревания рост критического размера приводит к радикальному увеличению дисперсии, что не учитывается в подавляющем большинстве аналитических моделей. При этом эффект расплывания спектра, вызванный ростом критического зародыша, фактически не меняет временные асимптотики среднего размера. Указанный эффект проявляется гораздо сильнее в баллистическом режиме. Полученные результаты требуют усовершенствования аналитических моделей для формы спектра на стадии роста для различных конденсирующихся систем.

Неравновесная теория нуклеации—конденсации, основанная на континуальном кинетическом уравнении (КУ) типа Фоккера—Планка для функции распределения (спектра) зародышей по размерам и интегральном уравнении баланса вещества [1–12], широко используется для моделирования различных ростовых процессов. К ним, например, относятся: конденсация пересыщенного пара [1], рост тонких пленок [2–4], эпителизация полупроводниковых квантовых точек [3], кинетика коллоидных систем [13]. Задача состоит в отыскании функции распределения по размерам зародышей при известных зависимостях работы образования и скорости роста зародыша от его размера. В материально открытых системах необходимо также знать скорость накачки частиц как функцию времени. Известно, что при достаточно быстрой накачке первоначаль-

ный спектр формируется в течение короткой стадии нуклеации, завершающей так называемую нуклеационную катастрофу [6,14]. Начальная форма спектра, открывающегося от прикритической области в результате катастрофы, может быть приближенно представлена распределением Куни в виде двойной экспоненты [1,9,11]. При постоянном во времени источнике накачки стадия оствальдовского созревания наблюдается только для трехмерных капель, растущих в баллистическом режиме [12]. Для остальных систем дальнейшая эволюция спектра носит характер независимого роста зародышей, вплоть до их слияния. Теоретическое описание стадии роста крайне важно для моделирования конденсирующихся систем, так как именно эта стадия и наблюдается в эксперименте. Для построения аналитических моделей широко используется переход к инвариантному размеру [1,3,4,7–12], для которого скорость регулярного роста не зависит от размера зародыша. В терминах инвариантного размера решение КУ первого порядка (без второй производной) обладает неизменной во времени формой [11]. Инвариантное решение КУ в виде двойной экспоненты является нулевым приближением для спектра на стадии роста. Но отбрасывание вторых производных не всегда оправданно [7,8]. Например, для постоянного источника накачки дисперсия распределения асимптотически возрастает пропорционально среднему размеру [10].

Полученные в [7–10] результаты справедливы в предположении о нулевом критическом размере. Это предположение характерно для аналитических теорий на стадии нуклеации [1,3,4,11] и роста [3,6] (исключая стадию оствальдовского созревания). Считается, что критический размер мал и докритическая и прикритическая части спектра не оказывают влияния на рост закритических зародышей и уравнение материального баланса. Таким образом, граничное условие на стыке прикритической и закритической областей можно перенести в нулевую точку. Аналитических решений для спектра с учетом второй производной и роста критического размера не существует, т.е. необходимы численные расчеты. Эта работа посвящена численному исследованию общего КУ нуклеации на стадии роста и сравнению спектров, полученных в различных приближениях: детерминированное КУ, флуктуационное КУ с нулевым критическим размером и при учете возрастания последнего. В качестве модельной системы рассматриваются двумерные ($2D$) островки, растущие на поверхности твердого тела

в баллистическом или диффузионном режиме при постоянном потоке материала на поверхность [10].

Общее КУ нуклеации для концентрации зародышей из i частиц в момент времени t $n(i, t)$ имеет вид [9]

$$\frac{\partial n(i, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial i} \left[A(i)n(i, t) - B(i) \frac{\partial n(i, t)}{\partial i} \right]. \quad (1)$$

Коэффициенты, имеющие смысл скорости регулярного роста и коэффициента диффузии на оси размеров по принципу детального баланса, выражаются через константу скорости роста $W^+(i)$ и термодинамическую работу образования $F(i)$ в единицах $k_B(T)$

$$A(i) = W^+(i)[1 - \exp(dF(i)/di)], B(i) = \frac{1}{2}W^*(i)[1 + \exp(dF(i)/di)]. \quad (2)$$

Для $W^+(i)$ и $F(i)$ в случае $2D$ -островков принимается обычная модель [3,4].

$$F(i) = \phi i^{1/2} - \ln(\zeta + 1)i + Q, \quad (3)$$

$$W^+(i) = \frac{m(\zeta + 1)}{\tau} i^{(m-1)/m}. \quad (4)$$

Для $2D$ -островка с линейным размером r , высотой h , площадью $C_1 r^2$ и периметром $C_2 r$, ϕ в (3) есть $\phi = C_2(\sigma/C_1)^{1/2}(h\gamma/k_B T)$, где γ — поверхностная энергия боковых граней островка и σ — площадь элементарной ячейки. Как правило, $\phi \gg 1$. Величина $\zeta(t) = n_1(t)/n_{eq} - 1$ в (3), (4) есть пересыщение двумерного „пара“ адатомов, n_1 — их текущая, а $n_{eq} \equiv n_1^{eq}$ — равновесная концентрация. Константа Q — нормировка функции распределения и задана модельными параметрами. Константа τ в (4) есть характерное время роста островков. Индекс роста m равен 2 в баллистическом и 1 в диффузионном режиме роста $2D$ -островков [7]. При постоянном потоке на поверхность с характерным временем t_∞ уравнение материального баланса, замыкающее КУ (1), имеет вид [1,3,4]

$$\Phi_0 + \frac{t}{t_\infty} = \zeta(t) + \frac{1}{n_{eq}} \int_0^\infty diin(i, t), \quad (5)$$

где Φ_0 — начальное идеальное пересыщение при $t = 0$.

Инвариантный размер, для которого скорость регулярного роста существенно закритических островков не зависит от размера, вводится согласно [7]

$$\rho = i^{1/m}. \quad (6)$$

При $m = 2$ размер ρ совпадает с линейным размером островка r (в единицах постоянной решетки), а при $m = 1$ — с числом адатомов в островке. Общее КУ, исследуемое в дальнейшем, получается из (1) и (5) переходом к новой переменной ρ и нормированной на полное число островков по окончании стадии нуклеации N_∞ функции распределения

$$g(\rho, t) = \frac{1}{N_\infty} \frac{di}{d\rho} n(i, t). \quad (7)$$

Согласно (3), (6), $dF_i/di = -(1 - U) \ln(\zeta + 1)$, где

$$U \equiv \left(\frac{\rho_c}{\rho} \right)^{m/2} = \frac{r_c}{r} = \frac{(d-1)\phi}{d \ln(\zeta + 1)} \frac{1}{\rho^{m/2}}, \quad \rho_c(\zeta) = \frac{\phi^2}{4 \ln^2(\zeta + 1)}. \quad (8)$$

Очевидно, ρ_c есть критический инвариантный размер, в котором работа образования (3) максимальна. Учитывая (8) и (2), после некоторых преобразований получаем КУ вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(\rho, t)}{\partial t} = & - \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{(\zeta + 1) - (\zeta + 1)^U}{\tau} g(\rho, t) \right. \\ & \left. - \frac{\zeta + 1 + (\zeta + 1)^U}{2\tau} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{g(\rho, t)}{m\rho^{m-1}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

При $U \rightarrow 0$ (9) совпадает с КУ для существенно закритических зародышей, исследованным в [7–10]. При $\zeta \rightarrow 0$ (9) сводится к КУ на стадии остальдовского созревания [15]. Линеаризация (9) по U приводит к линеаризованному КУ

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\rho, t)}{\partial t} = & - \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{\zeta(1 - U)}{\tau} f(\rho, t) \right. \\ & \left. - \frac{[2 + \zeta(1 + U)]}{2\tau} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{f(\rho, t)}{m\rho^{m-1}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Параметры начальных распределений для численных расчетов

d	m	ϕ	τ_s	$t_{\infty, s}$	Γ	c	N_{∞}/n_{eq}	z_0	ζ_0	Φ_0
2	2	7.8	$3 \cdot 10^{-3}$	0.06	9.8	0.18	$2.6 \cdot 10^{-3}$	20.1	1.23	2.30
2	1	7.8	$3 \cdot 10^{-3}$	0.06	9.5	0.16	$2.9 \cdot 10^{-2}$	22	1.71	2.35

Фактор $1 - U$ в скорости регулярного роста учитывает рост критического размера при падении пересыщения в системе. В частности, он описывает процесс остальдовского созревания (который начинается при $U \rightarrow 1$), отсутствующий в $2D$ -системах при постоянной накачке [4,12]. Согласно (7), уравнение баланса (5) можно записать как

$$\Phi_0 + \frac{t}{t_{\infty}} = \zeta(t) + \frac{N_{\infty}}{n_{eq}} \int_0^{\infty} d\rho \rho^m g(\rho, t). \quad (11)$$

Начальное условие к (9), (10) выбиралось в виде двойной экспоненты [9–11]

$$g(\rho, t = 0) = c \exp [c(z_0 - \rho) - e^{c(z_0 - \rho)}]. \quad (12)$$

Здесь $c = [\Gamma/\Phi_*^2](\tau/t_{\infty})$, Γ — большой параметр теории нуклеации [1,3,4,9–11], $z_0 = 3/c$ — наиболее представительный размер по окончании стадии нуклеации. Начальные условия для идеального и реального пересыщений при $t = 0$ также известны [11]: $\zeta(t = 0) \equiv \zeta_0 \cong \Phi_* (1 - 3/\Gamma)$, $\Phi_0 \cong \Phi_* + (3\tau)/(t_{\infty}\Phi_*c)$. Параметры начальных распределений для двух рассматриваемых систем с $m = 2$ и $m = 1$, рассчитанные на основе результатов работы [10], сведены в таблице.

Численное моделирование КУ проводилось по явной схеме алгоритма Кранка–Никольсона [16]. Этот алгоритм достаточно стабилен для уравнений второго порядка, а на коротких временных интервалах и для первого. Сетка, или набор точек, в которых определяется значение спектра и инвариантного размера, бралась равномерной, т.е. рассматривались точки $\rho_k = \rho_c + k\delta\rho$. Тогда вектор $g(t + \delta t)$ получается из $f(t)$ по формуле

$$f(t + \delta t) = -f(t) + 2[1 - (1/2)T\delta t]^{-1}f(t). \quad (13)$$

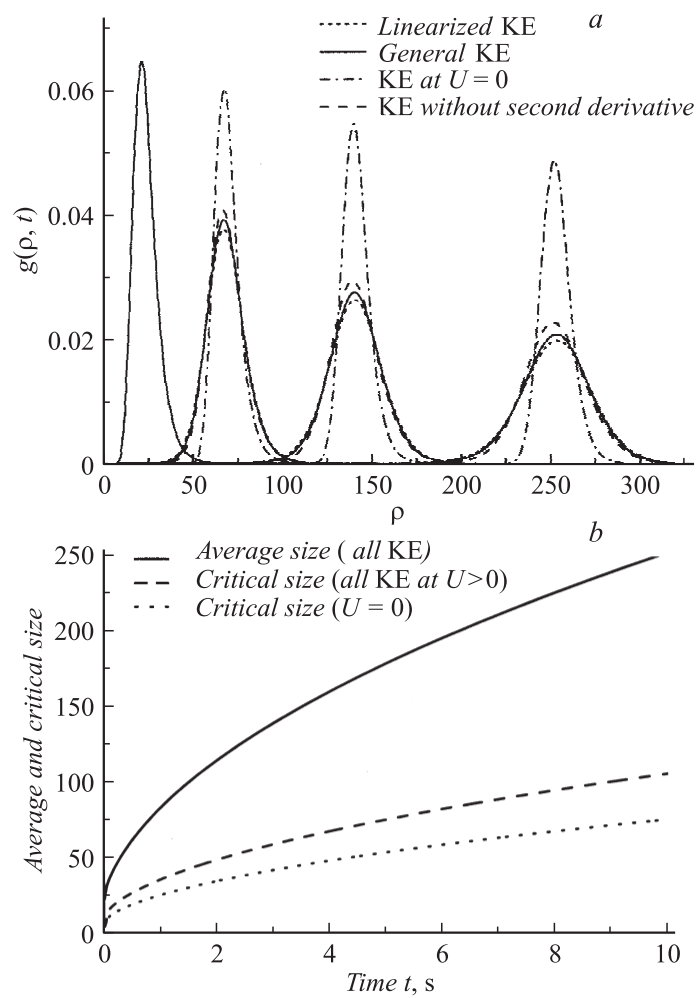


Рис. 1. Результаты численных расчетов спектров (a), среднего и критического размера (b) и дисперсии (c) для двумерных островков с индексом роста $m = 2$, полученные на основе различных КУ.

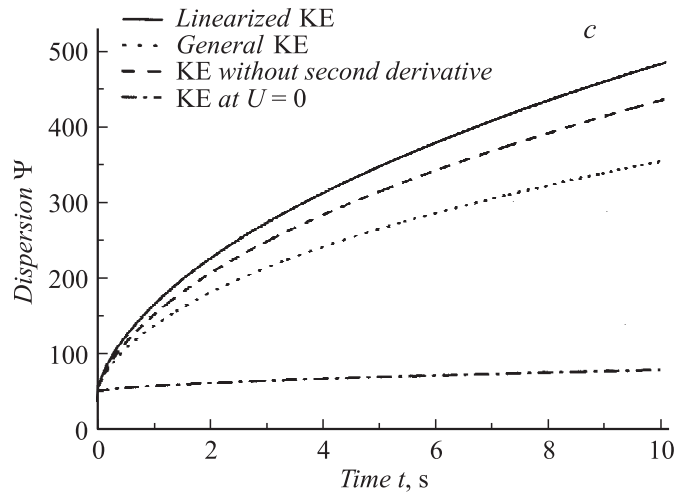


Рис. 1 (продолжение).

Матрица T определяется дискретизацией коэффициентов КУ на сетке. Система уравнений с трехдиагональной матрицей решается методом прогонки, средний размер и дисперсия рассчитываются по стандартным формулам $Z(t) = \langle \rho \rangle_t, \psi(t) = \langle (\rho - Z(t))^2 \rangle_t$, где

$$\langle \eta \rangle_t = \frac{\int_0^{\infty} d\rho \eta(\rho) g(\rho, t)}{\int_0^{\infty} d\rho g(\rho, t)}. \quad (14)$$

В отсутствие уничтожения островков, за счет возрастания критического размера, интеграл от нормированной на N_{∞} функции распределения равен единице.

Вычисления проводились для четырех КУ: общего (9), линейризованного по U (10), КУ с нулевым критическим размером (при $U = 0$) и детерминированного КУ (10) без второй производной, при одинаковом начальном условии (12). На рис. 1 представлены результаты численного решения КУ для случая $m = 2$. Видно, что эффект флуктуаций (описываемых второй производной) при $U = 0$ заметен, но оказывает лишь

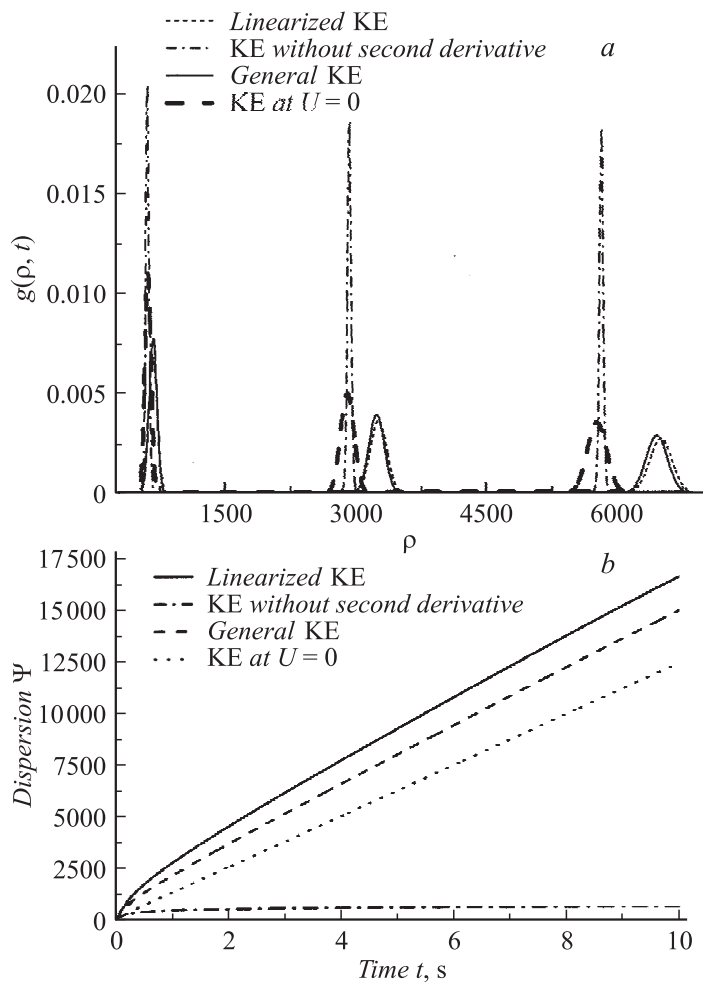


Рис. 2. Результаты численных расчетов спектров (a) и дисперсии (b) для двумерных островков с индексом роста $m = 1$.

небольшое влияние на форму спектра [10]. Распределения, полученные без учета второй производной, близки к численным решениям общего и линеаризованного КУ второго порядка. Эффект возрастания критиче-

ского размера ($U \neq 0$) при рассматриваемых параметрах оказывается огромным, что наглядно видно из спектров на рис. 1, *a* и *c* для дисперсии. Приводя к дополнительному расплыванию распределения, эффект слабо влияет на средний размер рис. 1, *b*. Критический размер, рассчитанный при $U = 0$, оказывается существенно завышенным по сравнению с реальным. Таким образом, взаимодействие растущего критического размера с левой частью спектра (описывающей маленькие островки) носит в основном детерминированный характер. Чем ближе размер островка к критическому размеру, тем ниже скорость его роста, что приводит к расплыванию спектра. Этот эффект не учитывается в большинстве аналитических моделей стадии роста [1,3,4,6–11,14], что требует соответствующего развития последних.

На рис. 2 приведены аналогичные результаты для случая $m = 1$. Как указывалось в [7,10], случай $m = 1$ является наихудшим с точки зрения флуктуационного расплывания: дисперсия возрастает прямо пропорционально среднему размеру даже при $U = 0$. Этот вывод подтверждается численными расчетами: спектр в детерминированном случае на рис. 2, *a* имеет мало общего с реальными распределениями, рассчитанными с учетом второй производной. Это же видно из рис. 2, *b* для дисперсии. Однако различие между решениями КУ при $U = 0$ и $U \neq 0$ существенно и здесь. Расчет при $U = 0$ дает небольшое отставание скорости роста среднего размера по сравнению с реальной (рис. 2, *a*).

Таким образом, проведенное численное уравнение различных форм КУ теории нуклеации на стадии роста показало необходимость учета возрастания среднего размера. Полученные нами результаты для дисперсии дают существенно большее расплывание спектра, чем предсказывается существующими аналитическими теориями. Для построения адекватной аналитической модели формы спектра при $U \neq 0$ мы планируем развить подход работ [7–10], связанный с использованием расплывающегося во времени гауссова пропагатора. Мы планируем провести численные расчеты конкретных систем (в том числе и трехмерных) на основе полученных результатов, а также рассмотреть стадию остальдовского созревания на основе флуктуационного КУ второго порядка.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН, а также программами Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. // УФН. 2001. Т. 171. С. 345.
- [2] Kashchiev D. // Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [3] Дубровский В.Г. // Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009.
- [4] Кужушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. С. 1083.
- [5] Schneidman V.A. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 205702.
- [6] Slezov V.V., Schmelzer J. // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. P. 031506.
- [7] Dubrovskii V.G. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164514.
- [8] Dubrovskii V.G. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 199902.
- [9] Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114507.
- [10] Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114508.
- [11] Kuni F.M. // Colloid J. 1984. V. 46. P. 791.
- [12] Дубровский В.Г. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 5. С. 53.
- [13] Gasser U., Weeks E.R., Schonfield A., Pusey P.N., Weitz D.A. // Science. 2001. V. 292. P. 258.
- [14] Shneidman V.A. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 8141.
- [15] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 379.
- [16] Crank J., Nicolson P. // Proc. Camb. Phil Soc. 1947. V. 43. P. 50.