01;05.3

Численный анализ влияния флуктуаций на рост зародышей при фазовых переходах первого рода

© *Н.В. Сибирёв, М.В. Назаренко, В.Г. Дубровский*

Санкт-Петербургский Академический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: nicksibirev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2011 г.

Получены численные решения непрерывного уравнения Зельдовича для функции распределения зародышей по размерам с учетом флуктуационного расплывания и переконденсации при различных размерностях растущих островков и индексах роста. Проведено сравнение численных результатов с аналитическими моделями. Показано, что поведение среднего размера и пересыщения хорошо описывается полученными ранее аналитическими выражениями, однако дисперсия распределения островков по размерам заметно больше, чем предсказывает аналитическая теория.

Фазовые переходы первого рода — широко распространенное явление природы. Простейшими их примерами служат превращение переохлажденного пара в жидкость, перегретой жидкости в пар, кристаллизация жидкости и сублимация пара [1,2]. В эпитаксиальных нанотехнологиях фазовые переходы приводят к конденсации тонких пленок, образованию полупроводниковых квантовых точек, нитевидных нанокристаллов и других наноструктур [3–6]. Для описания функции распределения зародышей (островков) новой фазы по размерам обычно используют кинетическую теорию нуклеации–конденсации на основе непрерывного уравнения Зельдовича [1–11]. Одним из предположений классической теории конденсации является возможность пренебрежения флуктуациями числа частиц (второй производной по размеру в уравнении Зельдовича) на стадии изолированного роста [1,4–6]. Как следствие, сформированная на стадии нуклеации функция распределения в терминах некоторого „инвариантного“ размера не меняет своей формы со временем. Однако в недавних работах [7–11] было показано, что в ряде случаев это неверно.

Данная работа посвящена численному исследованию эффекта флуктуационного расплывания спектра. Для описания фазовых переходов в кинетической теории используют систему уравнений Зельдовича и материального баланса. Уравнение Зельдовича для функции распределения зародышей по размерам $n(i,t)$, где i — число частиц и t — время, может быть записано в виде [10]

$$\partial_t n(i,t) = -\partial_i \left[A(i)n(i,t) - B(i)\partial_i n(i,t)\right]. \tag{1}$$

Здесь функция $A(i)$ описывает регулярный рост, а $B(i)$ — флуктуационное расплывание. Данные фунции могут быть выражены через работу образования зародыша $F(i)$ и константу скорости конденсации W_i^+ в виде [1,10]

$$A(i) = W_i^+ \left[1 - \exp(dF(i)/di)\right]; \quad B(i) = \frac{1}{2} W_i^+ \left[1 + \exp(dF(i)/di)\right]. \tag{2}$$

Работа образования определяется как $F(i) = a(i^{(d-1)/d} - 1) - \ln(\xi + 1)(i-1)$, где a — безразмерная поверхностная энергия, d — размерность зародыша, $\xi = n(1,t)/n_{eq} - 1$ — пересыщение, $n(1,t)$ — концентрация мономеров и n_{eq} — их равновесная концентрация. Тогда

$$\frac{dF(i)}{di} = -(1-U)\ln(\xi+1),$$
$$U \equiv \left(\frac{i_c}{i}\right)^{1/d} \equiv \left(\frac{\rho_c}{\rho}\right)^{m/d} = \frac{(d-1)a}{d\ln(\xi+1)} \frac{1}{\rho^{m/d}}, \tag{3}$$

где функция U описывает процессы в прикритической области и позволяет учесть переконденсацию Лифшица–Слезова [4], i_c и ρ_c — размер критического зародыша в соответствующих переменных.

Будем считать, что константа скорости конденсации зависит от i степенным образом:

$$W_i^+ = \frac{(\xi+1)}{\tau} m i^{(m-1)/m}. \tag{4}$$

Здесь τ — характерное время поступления частиц в зародыш, m — индекс роста. Инвариантный размер, для которого скорость роста не

Таблица 1. Размерности зародыша и индексы роста для различных систем

Система	d	m
Рост 2D-зародышей из 2D-адатомов, диффузионный режим	2	1
Рост 2D-зародышей из 2D-адатомов, свободно-молекулярный режим	2	2
Рост 3D-островков из 2D-системы, диффузионный режим	3	1
Конденсация 3D-капель из пара, диффузионный режим	3	3/2
Рост 3D-островков из 2D-системы, свободно-молекулярный режим (рост квантовых точек по механизму Странского−Крастанова)	3	3/2
Конденсация 3D-капель из пара, свободно-молекулярный режим	3	3

является функцией размера, в детерминистическом приближении будет равен $\rho = i^{l/m}$. Размерность зародыша d и значение индекса роста m в различных системах [9] представлены в табл. 1.

Следуя работе [9] и предполагая $(1-U)\ln(\xi+1) \ll 1$, получим уравнение на функцию распределения в инвариантных переменных $g(\rho,t) = m\rho^{m-l} n(i,t)$:

$$\frac{\partial g(\rho,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \rho}\left[\frac{\xi(1-U)}{\tau} g(\rho,t) - \frac{[2+\xi(1+U)]}{2\tau}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\frac{g(\rho,t)}{m\rho^{m-1}}\right)\right]. \tag{5}$$

Второе уравнение системы (условие материального баланса) запишем в виде [1]

$$\Phi = \xi + G. \tag{6}$$

Здесь $\Phi = t/t_\infty$ — идеальное пересыщение, $G = \frac{1}{n_{eq}} \times \times \int\limits_2^\infty d\rho\rho^m g(\rho,t)$ — материал в островках, величина размерности времени t_∞ характеризует скорость накачки вещества в систему.

Для решения системы уравнений (5)−(6) необходимо ввести граничные условия. Мы предполагаем, что распределение капель большого размера убывает на бесконечности сверхстепенным образом, т. е. для любого k справедливо

$$\lim_{\rho \to +\infty} g(\rho,t)\rho^k = 0. \tag{7}$$

С другой стороны, распределение докритических зародышей $i < i_c$ должно быть квазистационарным

$$n(i,t) = I\exp\bigl(-F(i)\bigr)\int\limits_{i}^{+\infty}\frac{di'}{W_{i'}^{+}}\,\exp\bigl(F(i')\bigr), \tag{8}$$

где I — скорость нуклеации, определяемая согласно [10]:

$$I(\xi) = \frac{n_{eq}}{\tau}\sqrt{\frac{a}{2\pi}}\,\frac{m\sqrt{d-1}}{d}\,(\xi+1)\left[\frac{d\ln(\xi+1)}{(d-1)a}\right]^{(1-d)/2+(d/m)}$$
$$\times\, e^{a}\exp\left[-\frac{(d-1)^{d-1}a^{d}}{d^{d}\ln^{d-1}(\xi+1)}\right]. \tag{9}$$

Система уравнений (5)–(8) решалась сеточным методом по неявной схеме с переменным шагом по времени. На стадии нуклеации шаг по времени выбирался так, чтобы количество островков, образовавшихся за один шаг, оставалось неизменным: $I\Delta t = \text{const}$. На стадиях независимого роста и переконденсации шаг по времени оставался неизменным.

Численное моделирование проводилось при следующих параметрах: $n_{eq} = 4.38 \cdot 10^{16}$, $a = 7.75$, $t_{\infty} = 0.06\,\text{s}$, $\tau = 0.003\,\text{s}$ для всех систем.

В работе [11] были получены асимптотики пересыщения, среднего размера и дисперсии на больших временах. Асимптотическое поведение среднего размера, пересыщения и дисперсии находилось в предположении, что распределение островков по размерам является достаточно узким: $D \ll z^2$, где D — дисперсия и z — средний размер закритических островков, определяемых согласно:

$$z = \frac{1}{N_{isl}}\int\limits_{\rho_c}^{\infty}\rho g(\rho,t)d\rho, \qquad N_{isl} = \int\limits_{\rho_c}^{\infty}g(\rho,t)d\rho,$$

$$D = \frac{1}{N_{isl}}\int\limits_{\rho_c}^{\infty}(\rho - z)^2 g(\rho,t)d\rho. \tag{10}$$

Величина N_{isl} в (10) определяет общее число островков. Тогда мы можем приближенно заменить в выражении для U и в уравнении (5) размер островка ρ на средний размер z:

$$U \cong u \equiv \frac{(d-1)a}{d \ln(\xi+1) z^{m/d}},$$

$$\frac{\partial g(\rho,t)}{\partial t} = -\frac{\xi(1-u)}{\tau}\frac{\partial g(\rho,t)}{\partial \rho} + \frac{2+\xi(1+u)}{2\tau m z^{m-1}}\frac{\partial^2 g(\rho,t)}{\partial \rho^2}. \tag{11}$$

Использование монодисперсного приближения $G(z) = z^m N_{isl}/n_{eq}$ в формуле (6) позволяет легко найти асимптотическую зависимость среднего размера от времени:

$$z = \left(\frac{n_{eq}}{N_{isl}}\frac{t}{t_\infty}\right)^{1/m}. \tag{12}$$

Дифференцируя (12) и сравнивая результат с коэффициентом $\xi(1-u)/\tau$ у первого слагаемого правой чати (11), получаем зависимость пересыщения от времени при $z \to \infty$:

$$\xi = \frac{\tau}{m t_\infty}\frac{n_{eq}}{N_{isl}} z^{-m+1} + \frac{(d-1)a}{d} z^{m/d}. \tag{13}$$

Чтобы найти $D(z)$, заметим, следуя [11], что

$$g(\rho,z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D(z)}} \exp\left[-\frac{(\rho-z)^2}{2D(z)}\right]$$

есть точное решение (11), если

$$\frac{dD(z)}{dz} = \frac{2+\xi(1+u)}{m\xi(1-u)z^{m-1}},$$

откуда следует

$$D(z) = \frac{z^{2-m}}{m(2-m)} + 2\frac{N_{isl}}{n_{eq}}\frac{t_\infty}{\tau} z + 2\frac{d-1}{d}\frac{N_{isl}}{n_{eq}}\frac{t_\infty}{\tau} a \frac{z^{1-m/d}}{1-m/d}. \tag{14}$$

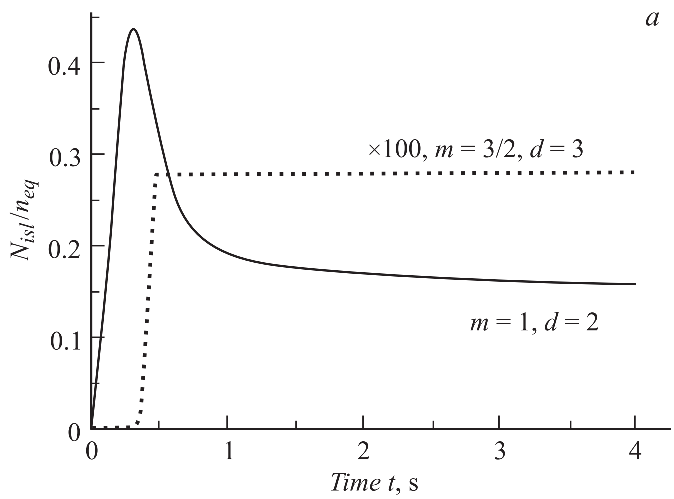
Для проверки аналитических результатов (12)–(14) нами проводились детальные численные исследования асимптотик среднего размера, пересыщения и дисперсии. Результаты сравнения привдены в табл. 2. Видно, что количество закритических островков достаточно

Таблица 2. Сравнение аналитических и численных асимптотик

m	d	Метод определения	N_{isl}/n_{eq}	z	ξ	$D(z)$
1	2	Численный	0.44–0.15	$240t^{1.01}$	$1.71z^{-0.09}$	$166z^{0.62}$
		Аналитика	0.03	$575t$	$1.73+3.9z^{-1}$	$2.16z+1.16z^{0.5}$
2	2	Численный	$4.8-3.8\cdot 10^{-3}$	$64.6t^{0.506}$	$10.5z^{-1}$	$0.73z^{1.38}$
		Аналитика	$2.6\cdot 10^{-3}$	$80t^{0.5}$	$13.3z^{-1}$	$0.1z$
1	3	Численный	0.026	$560t^{1.05}$	$8.7z^{-0.15}$	$1970z^{0.434}$
		Аналитика	$9.9\cdot 10^{-3}$	$1690t$	$5.1+5.2z^{-1/3}$	$1.4z+0.4z^{1/3}$
3/2	3	Численный	$2.8\cdot 10^{-3}$	$325t^{0.67}$	$23.4z^{-0.54}$	$200z^{0.57}$
		Аналитика	$1.2\cdot 10^{-3}$	$587t^{2/3}$	$34z^{-0.5}$	$0.047z+1.4z^{0.5}$
3	3	Численный	$1.27-1.23\cdot 10^{-5}$	$103t^{0.35}$	$180z^{-1.52}$	$0.33z^{1.6}$
		Аналитика	$2.8\cdot 10^{-6}$	$181t^{1/3}$	$5.2z^{-1}+5900z^{-2}$	–

хорошо совпадает в случаях $d=m=2$ и $d=3$, $m=1,3/2$. Различие при $m=1$, $d=2$, по-видимому, объясняется очень медленным убыванием пересыщения в данном случае. Отличия при $d=m=3$ объясняются тем, что это исключительный случай, когда переконденсация Лифшица–Слезова [12] наблюдается при постоянном потоке на асимптотической стадии роста [7]. Следует заметить, что при $d=2$ во всех случаях наблюдалось уменьшение числа закритических островков. Особенно ярко это видно для случая $m=1$, $d=2$ (рис. 1, a). Данный эффект, очевидно, связан с наличием ненулевого U в кинетическом уравнении (5) и по своей физической природе близок к переконденсации Лифшица–Слезова. Так же как и в классическом случае переконденсации [12], некоторые из ранее сформированных островков становятся докритическими по мере возрастания критического размера, что приводит к их распаду и, как следствие, — к увеличению пересыщения. Однако в отличие от переконденсации Лифшица–Слезова [12] характерные времена данного процесса совпадают с характерными временами независимого роста островков, т. е. распад зародышей проявляется уже на стадии роста, когда пересыщение отлично от нуля.

Согласно численному моделированию, нуклеационная катастрофа (появление экстремума в спектре размеров, соответствующее отрыву закритической части спектра от квазистационарного распределе-



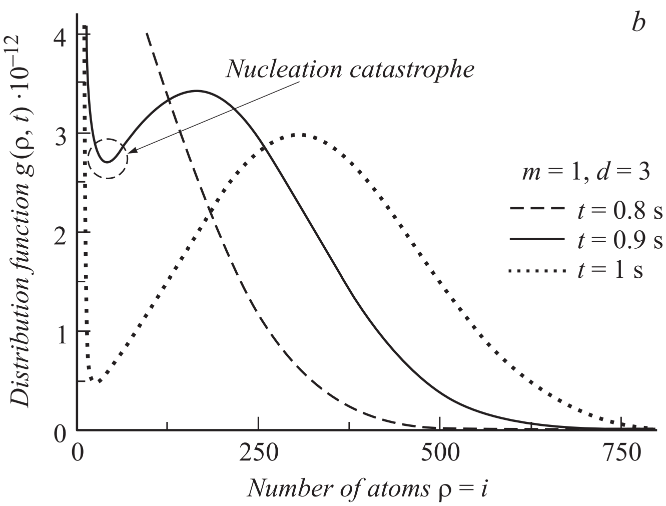


Рис. 1. *a* — зависимость числа закритических островков от времени в случае: $m = 1$, $d = 2$ — сплошная линия, $m = 3/2$, $d = 3$ — пунктирная линия. *b* — изменение функции распределения по размерам вблизи максимума пересыщения при $m = 1$, $d = 3$; $t = 0.8$ s — пунктирная линия, 0.9 — сплошная, 1 s — штрихованная. При указанных в тексте параметрах максимум пересыщения достигается в момент $t = 0.68$ s.

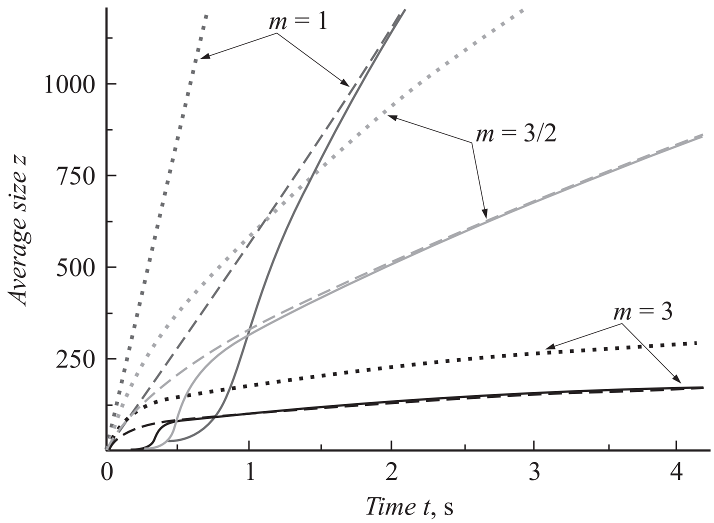


Рис. 2. Зависимости среднего размера от времени в различных случаях: $m = 1$, $d = 3$ — темно-серые линии, $m = 3/2$, $d = 3$ — светло-серые линии, $m = 3$, $d = 3$ — черные линии. Пунктирные графики соответствуют аналитическим асимптотикам (12), сплошные — численным результатам, штрихованные — численным асимптотикам.

ния [13]) при учете конечного критического размера $(U > 0)$ наблюдалась позже, чем достигался максимум пересыщения (рис. $1, b$). Асимптотики зависимости среднего размера островков от времени, полученные аналитически и численно, находятся в качественном согласии друг с другом, что демонстрируется рис. 2. Наблюдаемые расхождения объясняются различием в выборе начального момента времени включения потока для численного анализа и достижения максимума пересыщения для аналитики и неточностью в определении числа островков в аналитической теории.

Зависимости пересыщения от среднего инвариантного размера находятся в удовлетворительном согласии с аналитической теорией (рис. $3, a$). Численные значения степени убывания пересыщения либо совпадают со старшей аналитической асимптотикой, либо находятся в промежутке между старшей и второй по скорости убывания асимптотикой.

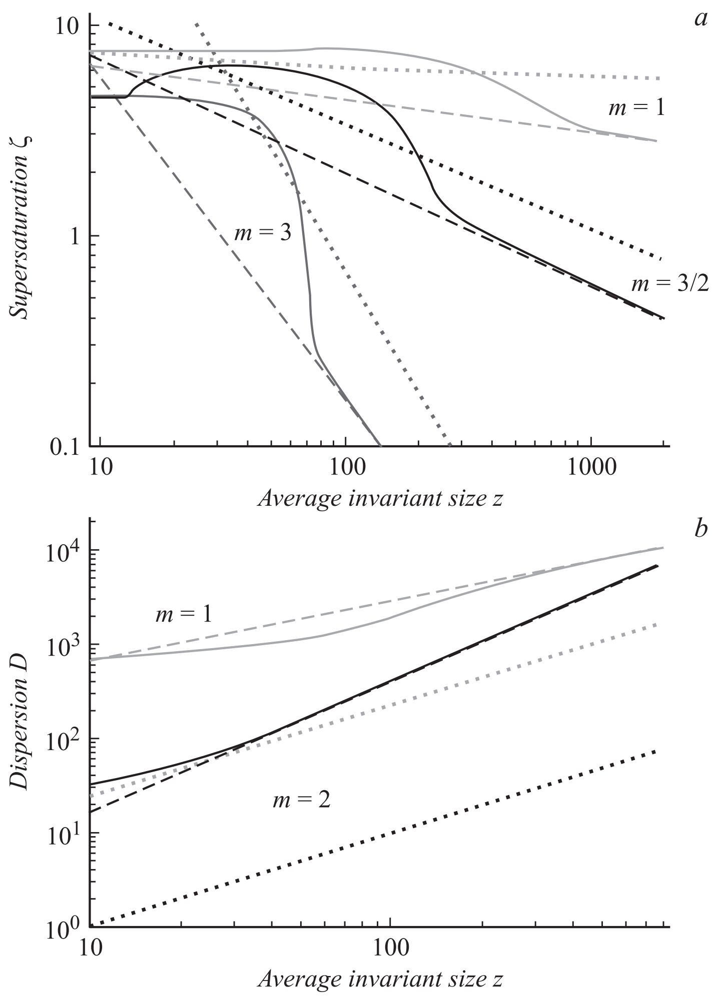


Рис. 3. a — зависимость пересыщения от среднего размера в различных случаях: $d = 3$, $m = 1$ — светло-серые линии, $m = 3/2$ — черные линии, $m = 3$ — темные-серые линии; b — зависимость дисперсии закритических островков от среднего размера: при $d = 2$, $m = 1$ — серые линии, $m = 2$ — черные линии. Пунктирные графики соответствуют аналитическим асимптотикам (13), (14), сплошные — численным результатам, штрихованные — численным асимптотикам.

Дисперсия распределения островков по размерам во всех случаях, кроме $d = m = 2$, оказывается существенно больше предсказанной аналитически (см. табл. 2 и рис. 3, b). Мы полагаем, что это связано с пренебрежением коэффициентом переконденсации U в аналитической теории как на стадии нуклеации, так и на стадии роста. Отметим, что подобный эффект наблюдался нами ранее в работе [8].

Таким образом, в работе показано, что процесс, подобный переконденсации, приводящей к увеличению дисперсии и уничтожению части ранее сформированных островков, может происходить уже на стадии нуклеации и роста зародышей и приводить к существенному изменению характеристик спектра размеров. Данный эффект необходимо учитывать при моделировании распределений по размерам в конкретных системах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН и Министерства образования и науки РФ. Н.В. Сибирёв выражает благодарность Совету по грантам президента РФ за финансовую поддержку.

Список литературы

[1] *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* // УФН. 2001. Т. 171. № 4. С. 345–385.
[2] *Куни Ф.М.* // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 1. С. 108.
[3] *Kashchiev D.* // Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
[4] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 1083.
[5] *Дубровский В.Г.* // Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009.
[6] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1992. V. 171. P. 345.
[7] *Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 5. С. 53.
[8] *Казанский М.А., Назаренко М.В., Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 6. С. 78.
[9] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164 514.
[10] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114 507.
[11] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114 508.
[12] *Lifshitz I.M., Slezov V.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 35.
[13] *Slezov V.V., Schmelzer J.* // Phys. Rev. E. 2002.V. 65. P. 031 506.