01;05

Модифицированная модель Колмогорова и скорость роста кристаллической грани произвольного размера

© *Н.В. Сибирёв, В.Г. Дубровский*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 9 апреля 2004 г.

Предложена модификация геометрико-вероятностной модели кристаллизации Колмогорова, позволяющая учесть конечный размер системы. Получено обобщенное уравнение для степени заполнения системы конечного размера в зависимости от времени. Полученные результаты применены для определения скорости роста кристаллической грани произвольного размера, растущей послойно. Показано, что грани малого размера растут медленнее больших. Общее выражение для скорости нормального роста кристалла асимптотически переходит в известные формулы в предельных случаях очень большого и очень малого размера грани.

Процессы роста кристаллов из молекулярных пучков, паров, жидких растворов и расплавов имеют огромное значение для технологий синтетических материалов [1]. Во многих технологически важных случаях рост кристалла происходит послойно. Одной из важнейших характеристик процесса роста кристалла является скорость нормального роста $V_H = dH/dt$, где H — высота пленки, ее будем выражать в единицах высоты монослоя. Главными характеристиками процесса латерального роста монослоя на сингулярной грани являются [1,2]: интенсивность нуклеации двумерных зародышей I, скорость их латерального роста $v = dr/dt$ ((r — радиус зародыша) и размер грани R. В общем случае скорость нормального роста кристалла V_H зависит от указанных трех величин, $V_H = V_H(I, v, R)$. Однако, насколько нам известно, до сих пор данная зависимость при произвольных размерах грани не была определена. Известны только выражения для скорости роста очень маленькой и очень большой грани, которые получаются следующим образом [1]. Пусть грань имеет форму круга радиусом R, зародыши — форму диска моноатомной высоты радиусом r, а функции I и v не зависят от времени ($I = I_0$, $v = v_0$). Время, необходимое зародышу для заращивания всей грани, очевидно, есть R/v_0, а время между двумя последовательными процессами зарождения на грани — $1/(\pi R^2 I_0)$. Отношение этих времен дает безразмерный параметр

$$\alpha \equiv \frac{\pi I_0 R^3}{v_0}. \tag{1}$$

При $\alpha \ll 1$ (малый размер грани) образовавшийся зародыш успевает зарастить всю грань до момента образования следующего зародыша, т.е. осуществляется режим одноцентрического зарождения. Скорость нормального роста грани в этом случае равна $\pi R^2 I_0$ и не зависит от v_0. В случае $\alpha \gg 1$ (большой размер грани) рост идет по механизму полицентрического зарождения, когда на поверхности образуется много зародышей и сплошной слой формируется за счет их слияния. Тогда скорость нормального роста равна $(\pi v^2 I/3)^{1/3}$ и не зависит от R. Таким образом, в двух известных случаях скорость роста кристалла определяется выражениями [1]

$$V_H = \begin{cases} \pi R^2 I_0, & \alpha \ll 1, \\ (\pi v_0^2 I_0/3)^{1/3}, & \alpha \gg 1. \end{cases} \tag{2}$$

Целью настоящего сообщения являются вывод и анализ модифицированного выражения для скорости роста кристалла, обобщающего формулы (2) на случай произвольного размера грани.

Геометрико-вероятностная модель кристаллизации, предложенная в 1937 г. А.Н. Колмогоровым [3], широко используется для описания процессов формирования кристаллических пленок [1,2,4,5]. Рассмотрим процесс двумерного роста слоя на круглой грани радиусом R в рамках следующих предположений [4]: (1) пуассоновский процесс зарождения; (2) скорость роста линейного размера зародыша v не зависит от r; (3) все зародыши имеют одинаковую круговую форму; (4) слияние зародышей идет по механизму твердофазного спекания. В отличие от случая бесконечного размера системы, для которого только и справедлива формула Колмогорова [3], мы будем учитывать конечный размер грани R, при этом, однако, считаем, что I и v не зависят от расстояния до границы (преположение (5) — пространственная однородность). Обозначим $q(t)$ вероятность того, что к моменту времени t некоторая точка A поверхности грани останется не покрытой растущим слоем.

Введем, следуя [3], понятие агрессора — зародыша, который способен дорасти до точки A к моменту времени t. В условиях предположений (1) и (4) возникновение агрессора автоматически означает, что точка A будет заращена и, наоборот, если агрессора не появилось, то точка A так и останется незаращенной. Действительно, помешать агрессору достичь точки A может только другой зародыш, который сам автоматически является агрессором. Обозначим $q(t, t')$ вероятность того, что агрессор не возник до момента времени t' $(q(t, t) \equiv q(t))$, $\mu(t, t')$ — вероятность возникновения агрессора в момент t' с учетом конечного размера грани. Вероятность того, что агрессор не возник до момента $t' + dt'$, равна произведению вероятностей того, что он не возник до момента времени t' и того, что он не возник за промежуток времени $(t', t' + dt')$: $q(t, t' + dt') = q(t, t')[l - \mu(t, t')dt']$. Отсюда для $q(t', t)$ получаем дифференциальное уравнение $dq = -q\mu(t, t')dt'$, решение которого дает колмогоровскую экспоненту [3,4]. В терминах доли закристаллизованной части поверхности $g(t) = l - q(t)$ результат имеет вид

$$g(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \mu(t, t')dt'\right). \tag{3}$$

При выполнении предположений (1)–(5) вероятность возникновения агрессора в момент времени t' определяется выражением

$$\mu(t, t') = I(t')S\big(r(t, t'), \mathbf{x}, R\big). \tag{4}$$

Здесь

$$r(t, t') = \int_{t'}^t v(t'')\, dt'' \tag{5}$$

есть текущий размер зародыша, родившегося в момент времени t'. Величина $S(r, \mathbf{x}, R)$ есть площадь поверхности, на которой может возникнуть агрессор в момент времени t', она зависит от координаты $\mathbf{x}$ на поверхности грани и размера грани R. Подставляя (4) в (5), получаем

$$g(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t I(t')S\big(r(t, t'), \mathbf{x}, R\big)dt'\right). \tag{6}$$

В рассматриваемой нами геометрии площадь $S(r, \mathbf{x}, R)$ зависит только от расстояния $\rho = \mathbf{x}$. При этом возможны три ситуации, изображенные на рис. 1. В случае (I) размер грани велик и $S = \pi r^2$

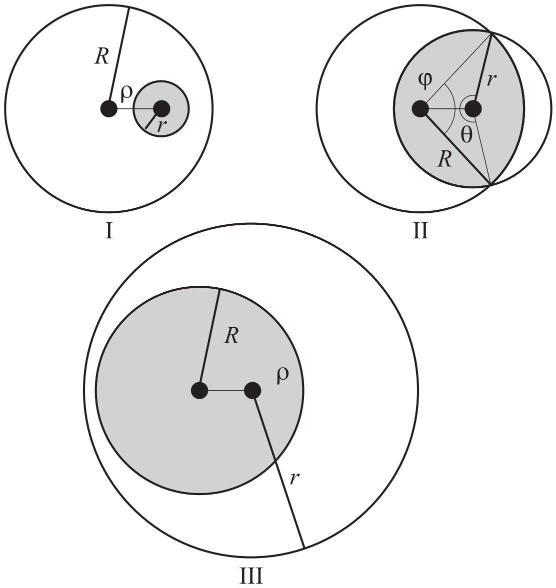

Рис. 1. Площадь поверхности S, на которой может возникнуть агрессор (выделена темным цветом). В случае (I) размер грани велик и $S = \pi r^2$ независимо от R и ρ. В противоположном случае (III) размер грани мал и $S = \pi R^2$ независимо от r и ρ. В промежуточном случае (II) площадь S зависит от всех трех переменных r, ρ и R.

независимо от R и ρ. В противоположном случае (III) размер грани мал и, следовательно, любой родившийся зародыш является агрессором, поэтому $S = \pi R^2$ независимо от r и ρ. В промежуточном случае (II) площадь S зависит от всех трех переменных r, ρ и R. Согласно рис. 1,

$$S(r, \rho, R) = \begin{cases} \pi r^2, & r \leqslant R - \rho, \\ R^2(\theta/2 - \sin\theta/2) + r^2(\varphi/2 - \sin\varphi/2), & R - \rho < r < R + \rho, \\ \pi R^2, & r \geqslant R + \rho, \end{cases} \tag{7}$$

где $\theta = 2\arccos\left[(R^2 + \rho^2 - r^2)/2R\rho\right]$ и $\varphi = 2\arccos\left[(r^2 + \rho^2 - R^2)/2r\rho\right]$. Подстановка (6) в (7) дает модифицированную формулу Колмогорова, справедливую при произвольном размере грани.

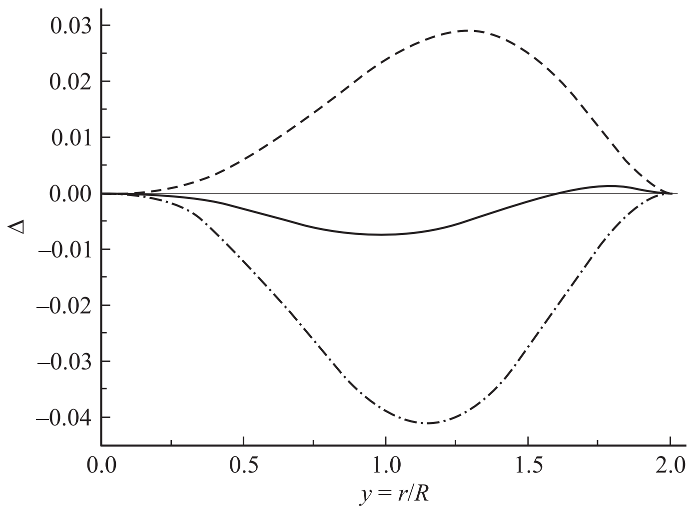

Рис. 2. Относительная погрешность $\Delta = (f - f_i)/f$ по отношению к точному решению $f(y) = S(R, y)/\pi R^2$, $y = r/R$, полученному на основе уравнений (7), (8) при аппроксимации полиномами $f_4(y) = y^2 - (1/2)y^3 + (1/16)y^4$, $f_5(y) = y^2 - (1/4)y^3 - (3/16)y^4 + (1/32)y^5$, $f_{4-5}(y) = [f_4(y) + f_5(y)]/2$. Полином f_4 строился так, чтобы его значение, первая и вторая производные в нуле и значение и первая производная в точке $y = 2$ совпадали со значением и производными функции f. Полином f_5 строился так, чтобы его значение, первая и вторая производные в нуле и в точке $y = 2$ совпадали со значением и производными функции f. Погрешность Δ_4 обозначена пунктирной, Δ_5 — штрихпунктирной и Δ_{4-5} — сплошной линиями.

Формулы (6) и (7) неудобны для проведения расчетов и анализа, поскольку в выражении (6) для степени заполнения сохранилась зависимость от координаты; кроме того, выражение (7) содержит тригонометрические функции. Для упрощения полученных выражений усредним $S(r, \mathbf{x}, R)$ по поверхности грани

$$S\big(r(t, t'), R\big) = \frac{2}{R^2} \int\limits_0^R S\big(r(t, t'), \rho, R\big)\, \rho d\rho \tag{8}$$

и подставим результат в (6). При этом вносится некоторая погрешность, поскольку, вообще говоря, усреднять нужно само значение g, а не площадь S, однако потеря точности от такой замены при малых размерах грани невелика, а при больших размерах мы усредняем константу. Детальный анализ выражения (7) показывает, что функция $S(r, R)$, рассчитанная на основе (7), (8), при $r < 2R$ с хорошей точностью аппроксимируется полиномом пятой степени (рис. 2):

$$S(y, R) = \pi R^2 f(y),$$

$$f(y) = \begin{cases} y^2 - (3/8)y^3 - (1/16)y^4 + (1/32)y^5, & y \leqslant 2, \\ 1, & y > 2, \end{cases} \tag{9}$$

где $y(t, t') = r(t, t')/R$. Таким образом, упрощенная формула для степени заполнения имеет вид

$$g(t) = 1 - \exp\left(-\pi R^2 \int\limits_0^t I(t')\, f\big(y(t, t')\big) dt''\right), \tag{10}$$

где функция $f(y)$ определяется формулой (9).

При постоянных значениях $I = I_0$ и $v = v_0$ выражение (10) упрощается:

$$g(t) = g(y) = 1 - \exp\big[-\alpha F(y)\big]. \tag{11}$$

Здесь $y = v_0 t/R$ — безразмерное время, $\alpha = \text{const}$ — параметр, определенный в (1), а функция $F(y)$ дается выражением

$$F(y) = \begin{cases} (1/3)y^3 - (3/32)y^4 - (1/80)y^5 + (1/192)y^6, & y \leqslant 2, \\ y - 0.9, & y > 2. \end{cases} \tag{12}$$

Из (11) следует, что характерное время заращивания грани $t_* = R y_*/v_0$, где y_* является решением трансцендентного уравнения

$$\alpha F(y) = 1. \tag{13}$$

Скорость нормального роста грани $V_H = 1/t_*$ равна

$$V_H = \frac{v}{R y_*(\alpha)}. \tag{14}$$

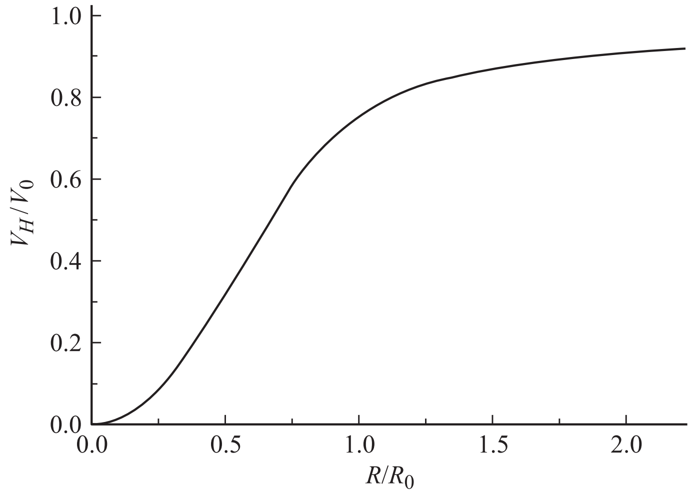

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости нормального роста кристаллической грани V_H/V_0, $V_0 = (3\pi I v^2)^{1/3}$ от приведенного латерального размера грани R/R_0, $R_0 = (v/\pi I)^{1/3}$.

Формулы (12)–(14) решают поставленную задачу о получении модифицированного выражения для скорости роста грани произвольного размера, обладающего правильным асимптотическим поведением для очень малых и очень больших граней. При малых α $f(y) \approx y \gg 1$, поэтому $y_* \approx 1/\alpha$, в то время как при больших α $f(y) \approx y^3/3 \ll 1$ и, следовательно, $y_* \approx (3/\alpha)^{1/3}$, откуда немедленно следуют формулы (2). График на рис. 3, полученный на основе уравнений (12)–(14) и (1) при фиксированных I_0 и v_0 и различных R, демонстрирует увеличение скорости нормального роста при увеличении размера грани.

Полученные результаты могут применяться для исследований процессов формирования нанокристаллов, в частности, нановискеров, растущих по механизму „пар–жидкость–кристалл“ [6] и других задач, где на передний план выходят размерные эффекты, связанные с малым размером растущего кристалла.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке различными программами Российской академии наук.

Список литературы

[1] *Чернов А.А.* и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / Под ред. Б.К. Вайнштейна. М.: Наука, 1980.
[2] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083.
[3] *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. № 3. С. 355.
[4] *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980.
[5] *Dubrovskii V.G.* // Phys. stat. sol. (b) 1992. V. 171. P. 345.
[6] *Ohlsson B.J., Björk M.T., Magnusson M.H., Deppert K., Samuelson L.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 20. P. 3335.