

08

Дисперсия масштабно-инвариантных функций распределения по размерам

© В.Г. Дубровский

Санкт-Петербургский академический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: Dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2016 г.

Показано, что функция распределения по размерам наноструктур, удовлетворяющая свойству масштабной инвариантности (скейлинга), всегда имеет дисперсию, пропорциональную квадрату среднего размера. Проведен теоретический анализ формы и дисперсии одного двухпараметрического масштабно-инвариантного распределения, описывающего рост гомогенных или гетерогенных нанобъектов с линейными по размеру скоростями захвата мономеров. Показан переход от гауссова к более широкому и несимметричному распределению при уменьшении вероятности нуклеации.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.09.44570.16584

Сформулированное впервые Vicsek и Family в работе [1] свойство масштабной инвариантности (МИ), или скейлинга, функции распределения по размерам (ФР) наблюдается для некоторых двумерных поверхностных островков на ранних стадиях эпитаксиального роста, предшествующих коалесценции [2–4]. Для этого необходимо, чтобы коэффициент диффузии адатомов (подвижных мономеров) был много

больше скорости их осаждения на подложку. МИ ФР имеют вид [1–4]

$$n(s, \langle s \rangle, \Theta) = \frac{\Theta}{\langle s \rangle^2} F(x), \quad x = \frac{s}{\langle s \rangle},$$

где s — число мономеров в островке („размер“, пропорциональный площади поверхности, занимаемой островком), $\langle s \rangle$ — средний размер островков и Θ — степень заполнения поверхности подложки островками. Скейлинговая функция (СФ) $F(x)$ в правой части приведенного выражения должна быть универсальной, т.е. не зависеть ни от Θ , ни от $\langle s \rangle$. Таким образом, измеренные в различные моменты времени (и соответствующие различным Θ и $\langle s \rangle$) ФР, перестроенные в масштабно-инвариантных переменных, идентичны. Данное свойство имеет большое значение для физических свойств ансамблей наноструктур, получаемых при усреднении различных величин с МИ ФР. При высоких значениях коэффициента диффузии в сравнении со скоростью осаждения осуществляется режим полной конденсации тонких пленок [2–4], в котором концентрация мономеров быстро стремится к нулю. Тогда поверхностная плотность островков N примерно равна $\Theta/\langle s \rangle$ и для нормированной на плотность ФР $f = n/N$ справедливо более простое выражение

$$f(s, \langle s \rangle) = \frac{F(x)}{\langle s \rangle}, \quad (1)$$

которое и будет использоваться в дальнейшем. Задача данной работы состоит в исследовании формы и ширины ФР по размерам, удовлетворяющих гипотезе масштабной инвариантности.

Из определения поверхностной плотности островков и их среднего размера из (1) получаем два известных свойства нормировки, требуемые от любой СФ

$$\int_0^{\infty} dx F(x) = \int_0^{\infty} dx x F(x) = 1. \quad (2)$$

Для дисперсии ФР

$$\sigma = \langle (s - \langle s \rangle)^2 \rangle = \langle s^2 \rangle - \langle s \rangle^2.$$

Из (1) следует

$$\sigma = \left[\int_0^{\infty} dx x^2 F(x) - 1 \right] \langle s \rangle^2. \quad (3)$$

Данное выражение является первым результатом работы и показывает, что любая МИ ФР обязана быть достаточно широкой, с дисперсией, пропорциональной квадрату среднего размера. Известно, например, что пуассоновское распределение и его гауссова континуальная асимптотика имеют дисперсию, равную среднему размеру, и поэтому не могут быть масштабированы в аналитическую СФ. С этим фактом связаны неаналитические СФ, обсуждаемые в работах [5–7] для моделей необратимого роста, в которых „среднеполевые“ скорости роста островков пропорциональны s^β со степенным индексом $0 \leq \beta < 1$. Тем более не удовлетворяют свойству МИ узкие ФР, обычные в теории нуклеации с распадом частиц [8,9].

В скейлинговом пределе больших подвижностей становится существенной конкуренция соседних островков за диффузионный поток адатомов, что приводит к линейной зависимости скоростей роста от s при достаточно больших s [3,4]. Если предположить, что данная зависимость справедлива абсолютно для всех, а не только для больших s , полученная при некоторых дополнительных предположениях в работе [10] СФ имеет вид

$$F(x) = \frac{bc^b}{\Gamma(a+1)} x^{b-1} \Gamma(cx, a-b+1), \quad c = \frac{(a+1)b}{(b+1)}. \quad (4)$$

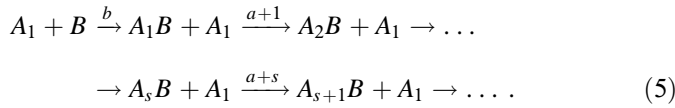
Здесь $\Gamma(y, q)$ и $\Gamma(q)$ — верхняя неполная гамма-функция и полная гамма-функция, определенные согласно

$$\Gamma(y, q) = \int_y^\infty dt t^{q-1} e^{-t}, \quad \Gamma(q) \equiv \Gamma(0, q).$$

Поскольку константа c однозначно определяется через a и b , СФ $F(x)$ в (4) зависит от двух положительных (a в остальном — произвольных) параметров a и b , физический смысл которых может быть различным. Для гомогенного роста двумерных островков данные параметры расшифрованы в [10]. Легко проверить, что СФ (4) удовлетворяет условиям нормировки (2) при любых a и b .

В самое последнее время модели гетерогенного необратимого роста [11,12] стали применяться для моделирования ФР по длине III–V нитевидных нанокристаллов (ННК). Если III–V ННК растут из катализаторов Au [13,14] по механизму диффузионного роста в условиях,

обогащенных по группе V [15], и длина ННК менее диффузионной длины адатомов металлов III группы на боковой поверхности ННК [12], схема роста может быть представлена в виде



Здесь B обозначает каплю катализатора, из которой происходит рост ННК, A_1 — монослой ННК (мономер), добавление которого на вершину ННК приводит к вертикальному росту последнего, A_sB с $s = 1, 2, 3 \dots$ есть ННК, состоящий из монослоев III–V полупроводника и капли катализатора на вершине. Константа b есть, очевидно, скорость нуклеации первого монослоя ННК из капли. Скорость удлинения ННК с $s \geq 1$ равна $a + s$ и содержит вклады как от диффузии адатомов на вершину ННК, так и от прямого потока в каплю. В работе [12] рассматривался упрощенный случай $b = a$, при этом отсутствует задержка нуклеации первого монослоя ННК по отношению к верхним. Можно показать (этот нетривиальный результат будет строго выведен в отдельном сообщении), что СФ (4) описывает континуальную аппроксимацию точного решения дискретных уравнений баланса для ФР по длине ННК при $s \gg 1$, с экспоненциально зависящей от времени τ средней длиной $\langle s \rangle = c(e^\tau - 1) \cong ce^\tau$. Никаких дополнительных предположений о скорости диффузии адатомов при этом не требуется. Поэтому дальнейшие результаты будут формулироваться для гетерогенной схемы роста (5) и в терминологии ННК. Отметим, однако, что схема (5) может представлять интерес и для других нанобъектов, например, самоиндуцированных квантовых точек и наноигол на рассогласованных подложках [16,17].

Второй задачей работы является исследование дисперсии и формы СФ (4) при различных b и больших $a \gg 1$ (обоснование этого сильного неравенства для ННК дано в [12]). Применяя общую формулу (3) для СФ (4), получаем

$$\sigma = \frac{[a + 2 + b(b + 2)]}{(a + 1)b(b + 2)} \langle s \rangle^2. \quad (6)$$

Очевидно, при $b = a$ СФ (4) сводится к

$$F(x) = \frac{a^a}{\Gamma(a)} x^{a-1} e^{-ax},$$

что при $a \gg 1$ эквивалентно симметричному гауссиану

$$F(x) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \exp\left[-\frac{a}{2}(x-1)^2\right] \quad (7)$$

с дисперсией

$$\sigma = \frac{\langle s \rangle^2}{a}. \quad (8)$$

Этот результат, полученный в работе [12], совпадает с (6) при $b = a$.

Исследуем теперь случай медленной нуклеации ННК, когда $a \gg 1$ и $a \gg b$. Асимптотика (4) при достаточно малых b дает „треугольную“ СФ

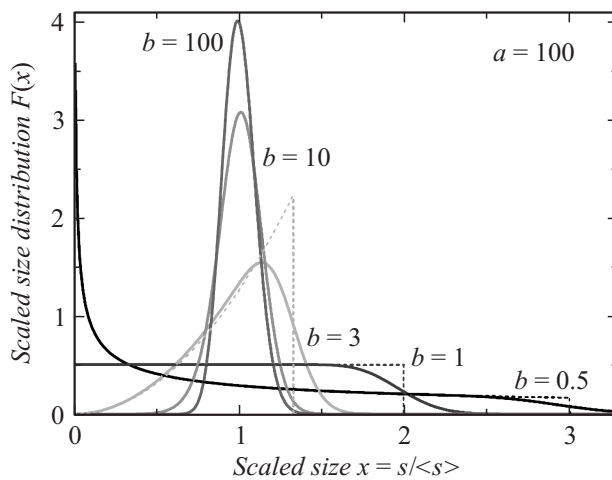
$$F(x) = \begin{cases} \frac{b^{b+1}}{(b+1)^b} x^{b-1}, & x < \frac{b+1}{b}, \\ 0, & x > \frac{b+1}{b}. \end{cases} \quad (9)$$

Дисперсия данной ФР равна

$$\sigma = \frac{\langle s \rangle^2}{b(b+2)}. \quad (10)$$

Аналогичный результат для дисперсии следует из общей формулы (6) при $a \rightarrow \infty$ и конечном b . Таким образом, континуальная СФ при $b = a \gg 1$ дает симметричный гауссиан, в то время как задержка нуклеации ННК приводит к гораздо более широкому треугольному распределению с затянутым левым хвостом. При $b < 1$ СФ монотонно убывает и имеет интегрируемую особенность в нуле. При $b > 1$ СФ является распределением с максимумом, которое становится все более узким и симметричным при увеличении b .

На рисунке показан переход от симметричной ФР в виде гауссиана при $b = a = 100$ к более широким и несимметричным ФР при уменьшении вероятности нуклеации b . Пунктирные линии при $b = 0.5, 1$ и 3 соответствуют треугольным детерминированным СФ (10) и хорошо описывают затянутые левые хвосты точных ФР. Однако их крутые передние хвосты размываются за счет кинетических флуктуаций [7,8]. Как следствие, детерминированные СФ становятся неточными в области больших размеров, и расхождение с точными ФР увеличивается с ростом b .



Двухпараметрические СФ, определяемые формулой (4) при $a = 100$ и различных b . Форма ФР становится более размытой и асимметричной при уменьшении b . Соответствующая данным ФР дисперсия увеличивается от $\langle s \rangle^2/a$ при $b = a$ до $\langle s \rangle^2/[b(b+2)]$ при $b \ll a$. Пунктирные линии соответствуют детерминированным треугольным распределениям (9).

В заключение, нами показано, что любая МИ ФР имеет дисперсию, пропорциональную квадрату среднего размера. Коэффициент пропорциональности, однако, может отличаться на порядки величины и соответствовать абсолютно различным по форме распределениям. Это было продемонстрировано на примере двухпараметрической СФ, пригодной для описания ФР по длине III–V ННК, растущих по диффузионному механизму при наличии задержки нуклеации ННК. При $b = a \gg 1$ данная ФР имеет вид гауссиана, но расплывается и становится все более несимметричной при уменьшении b . Проведенное рассмотрение позволяет сформулировать некоторые общие рецепты для описания и интерпретации экспериментальных ФР. Прежде всего, необходимо перестроить ФР в масштабированных переменных и проверить, что вид полученной СФ не зависит от времени. Масштабированные ФР, не отвечающие гипотезе МИ, обычно сужаются при увеличении времени роста (или среднего размера). Если СФ инвариантна, ее симметрия обычно означает отсутствие препятствий к гетерогенной нуклеации.

Напротив, расплывание СФ и образование затянутого хвоста в области малых размеров свидетельствуют о задержках нуклеации, которые могут объясняться различными причинами (медленным материальным транспортом или энергетикой системы).

Данная работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 15-52-78057, 16-02-00134 и 16-29-03129.

Список литературы

- [1] *Viçsek T., Family F.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1669.
- [2] *Brune H.* // Surf. Sci. Rep. 1998. V. 31. P. 121.
- [3] *Evans J.W., Thiel P.A., Bartelt M.C.* // Surf. Sci. Rep. 2006. V. 61. P. 1.
- [4] *Einax M., Dieterich W., Maass P.* // Rev. Mod. Phys. 2013. V. 85. P. 921.
- [5] *Bartelt M.C., Evans J.W.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 12675.
- [6] *Vvedensky D.D.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 15435.
- [7] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 054305.
- [8] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164514.
- [9] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. Surf. Sci. 1996. V. 51. P. 1.
- [10] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 042408.
- [11] *Dubrovskii V.G.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 195426.
- [12] *Dubrovskii V.G., Berdnikov Y., Schmidtbauer J.* et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 2167.
- [13] *Wagner R.S., Ellis W.C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 89.
- [14] *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Цырлин Г.Э.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 16. С. 41.
- [15] *Dubrovskii V.G.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 053110.
- [16] *Ng K.W., Ko W.S., Tran T.T.D.* et al. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 100.
- [17] *Zhang X., Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 5441.