

08

Скейлинг-функции распределения гетерогенных кластеров по размерам в линейной модели коэффициентов захвата

© В.Г. Дубровский¹, Ю.С. Бердников, Ж.В. Соколова

¹ Санкт-Петербургский Академический университет
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2014 г.

Представлен теоретический анализ балансных уравнений модели необратимого гетерогенного роста на центрах нуклеации с линейными по размеру коэффициентами захвата. Показано, что точное решение задачи выражается через распределение Пуассона. Асимптотика распределения в области больших размеров в точности удовлетворяет гипотезе скейлинга, активно обсуждаемой в литературе в течение последних 20 лет. Полученное решение хорошо воспроизводит экспериментальные распределения по размерам (длине) линейных цепочек металлических адатомов In и Ga на поверхности Si(100).

Теоретические и экспериментальные исследования функции распределения по размерам (ФР) „кластеров“ различной природы, размерности и геометрии (капли, поверхностные островки, линейные цепочки адатомов, нитевидные нанокристаллы, макромолекулы) представляют большой интерес как для понимания фундаментальных ростовых процессов, так и для контроля морфологии и физических свойств ансамблей наночастиц. Нуклеация из метастабильной материнской среды (трехмерный пар или двумерное „море“ адатомов) может проходить по гомогенному или гетерогенному механизму. В последнем случае рост происходит на центрах (ядрах) нуклеации. При очень высоких значениях пересыщений, соответствующих низким темпера-

турам поверхности, число частиц в критическом зародыше близко к единице. В этом случае можно использовать модели необратимого роста без распада частиц [1–13]. Их простейшим вариантом являются среднеполевые балансные уравнения (БУ) с некоторыми аппроксимациями зависимости коэффициентов захвата от размера частиц [1,3,8,10,12]. При уменьшении начальных значений пересыщений необходимо рассматривать обратимый рост, как в общей теории нуклеации [14–17]. В исходной дискретной постановке задача сводится к отысканию решений бесконечной системы зацепляющихся нелинейных уравнений, поэтому точно решаемые случаи достаточно редки.

Одним из интереснейших свойств ФР (обычно рассматриваемое для поверхностных кластеров в случае необратимого роста, постоянного газового потока, быстрой диффузии и без десорбции) является скейлинг [2,3–9,12,13]. Следуя Бартелт и Эвансу [3,4], данное свойство обычно формулируется следующим образом. При достаточно больших размерах s ФР по s в момент времени t , $n_s(t)$, имеет вид $n_s(t) = [G/\langle s \rangle^2] \varphi(s/\langle s \rangle)$. Здесь G — соответствующим образом нормированное заполнение поверхности, $\langle s \rangle$ — зависящий от времени средний размер и $\varphi(x)$ — некоторая универсальная скейлинговая функция, определяемая параметрами системы. Следует отметить, что это именно гипотеза, подтверждаемая в ряде случаев экспериментальными данными, аналитическими решениями БУ в простейших случаях, а также результатами моделирования Монте-Карло (см., например, обзор [4]). Вместе с тем недавно в работе [12] было показано, что БУ гомогенного необратимого роста со степенной аппроксимацией коэффициентов захвата $\sigma_s \propto s^p$ при $0 \leq p < 1$ не приводят к традиционному постулируемому скейлингу для ФР. Поэтому представляет интерес отыскание моделей БУ с точными решениями, удовлетворяющими гипотезе скейлинга.

Одна из таких моделей рассматривается в данной работе. Мы предполагаем, что рост гетерогенный: кластеры растут необратимо на центрах нуклеации B по механизму $A_s B + A_1 \rightarrow A_{s+1} B$, где $s = 0, 1, 2, 3 \dots$ — число мономеров в кластере $A_s B$ („размер“) и A_1 — свободный мономер. По определению $A_0 B \equiv B$ есть свободный центр нуклеации. Система зацепляющихся БУ для концентрации свободных мономеров $n_A(t) = [A_1]_t$, свободных центров нуклеации $n_0(t) = [B]_t$ и

кластеров $n_s(t) = [A_s B]_t$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= -Dn_A \sum_{s=0}^{\infty} \sigma_s n_s + F; \\ \frac{dn_0}{dt} &= -Dn_A \sigma_0 n_0; \\ \frac{dn_s}{dt} &= Dn_A (\sigma_{s-1} n_{s-1} - \sigma_s n_s), \quad s \geq 1. \end{aligned} \quad (1)$$

Данная система записана в стандартных обозначениях для роста поверхностных кластеров из моря адатомов [3–8], где D — коэффициент поверхностной диффузии адатома, σ_s — зависящий от размера кластера коэффициент захвата (capture coefficient) и F — газовый поток на поверхность. Плотность кластеров N , число адатомов в кластерах G (равное безразмерному заполнению поверхности) и средний размер кластеров $\langle s \rangle$ определяются согласно

$$N \equiv \sum_{s=1}^{\infty} n_s; \quad G \equiv \sum_{s=1}^{\infty} s n_s; \quad \langle s \rangle = \frac{G}{n_0 + N}. \quad (2)$$

Очевидно, что БУ (1) сохраняют полное число всех кластеров, включая мономеры, которое равно полной концентрации центров нуклеации n_B^{tot} , а полное число мономеров увеличивается линейно со временем за счет накачки

$$n_0 + N = n_B^{tot} = \text{const}; \quad n_A + G = Ft. \quad (3)$$

Рассмотрим линейную по размеру аппроксимацию для коэффициентов захвата [17]

$$\sigma_s = a + s, \quad s \geq 0 \quad (4)$$

с некоторой положительной константой a (равной коэффициенту захвата адатома свободным центром нуклеации при образовании димера $A_1 B$). Конечно, такую простую модель непросто оправдать для реальных систем, особенно вне рамок среднеполевого приближения [4]. Вместе с тем она может рассматриваться как первый член тейлоровского разложения произвольной функции σ_s по s . Данная аппроксимация будет справедливой для линейных цепочек адатомов, выстроенных в ряды вдоль поверхностных ступеней, если адатомы захватываются на

краях цепочки и затем с вероятностью единица диффундируют вдоль цепочки и встраиваются в ее торцы. По некоторым данным [13], нуклеация линейных цепочек адатомов In и некоторых других металлов на поверхностях Si(100) с реконструкцией 2×1 происходит гетерогенно на дефектах С-типа (хотя конкуренция между гетерогенным и гомогенным зарождением в данном случае дискутируется [18,19]). Линейная зависимость (4) применима для нитевидных нанокристаллов, собирающих атомы газовой среды за счет адсорбции на боковой поверхности и последующей диффузии вверх [11], а также для некоторых других модельных систем.

Точное решение системы БУ (1) с коэффициентами захвата (4) и нулевыми начальными условиями для концентраций может быть получено после линеаризации системы за счет перехода к новой переменной $z(t)$, определяемой согласно

$$\frac{dz}{dt} = Dn_A; \quad z(t = 0) = 0, \quad (5)$$

и применения метода производящей функции [17]. Опуская детали вычислений, приведем лишь окончательный результат, в правильности которого можно убедиться непосредственной подстановкой решения в (1) с коэффициентами (4)

$$n_s(\langle s \rangle) = n_B^{tot} \left(1 + \frac{\langle s \rangle}{a} \right)^{-a} \frac{\Gamma(a + s)}{\Gamma(a)s!} \left(\frac{\langle s \rangle}{\langle s \rangle + a} \right)^s, \quad s \geq 0. \quad (6)$$

Средний размер $\langle s \rangle$ зависит от переменной z как

$$\langle s \rangle = a(e^z - 1). \quad (7)$$

Согласно (2) и (3), заполнение равно $G = n_B^{tot} \langle s \rangle$. Таким образом, точное решение дискретных БУ с линейными по s коэффициентами захвата имеет вид распределения Пуассона [17]. Данная ФР зависит от времени исключительно посредством $\langle s \rangle$. Для определения зависимости z (и $\langle s \rangle$) от t необходимо лишь решение уравнения, следующего из (3) и (5):

$$\frac{1}{D} \frac{dz}{dt} + n_B^{tot} a (e^z - 1) = Ft. \quad (8)$$

При больших D (когда и наблюдается обычно постулируемый скейлинг [3]) уравнение (8) сводится к $e^z \cong 1 + (Ft)/(n_B^{tot} a)$. Это дает линейное возрастание среднего размера со временем: $\langle s \rangle \cong (Ft)/n_B^{tot}$ и $G \cong Ft$.

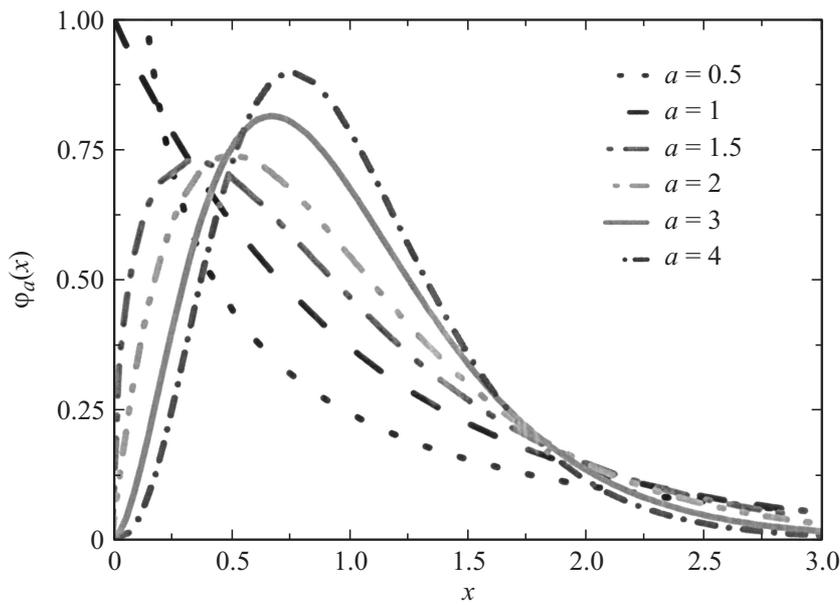


Рис. 1. Скейлинговые функции $\varphi_a(x)$ при различных a .

Используя формулу Стирлинга и известное определение экспоненты $(\alpha/(1+\alpha))^s = \exp(-s/\alpha)$ при больших s и α , приходим к континуальной аппроксимации распределения Пойа (6) при $s \gg 1$, которой можно придать вид

$$n(s, \langle s \rangle) = \frac{n_B^{tot}}{\langle s \rangle} \varphi_a \left(\frac{s}{\langle s \rangle} \right) = \frac{G}{\langle s \rangle^2} \varphi_a \left(\frac{s}{\langle s \rangle} \right). \quad (9)$$

Инвариантная функция $\varphi_a(x)$ зависит только от a :

$$\varphi_a(x) = \frac{a^a}{\Gamma(a)} x^{a-1} e^{-ax}. \quad (10)$$

Данная аналитическая ФР является основным теоретическим результатом работы. Мы показали, что точное решение БУ гетерогенной нуклеации без распада с линейными по размеру коэффициентами

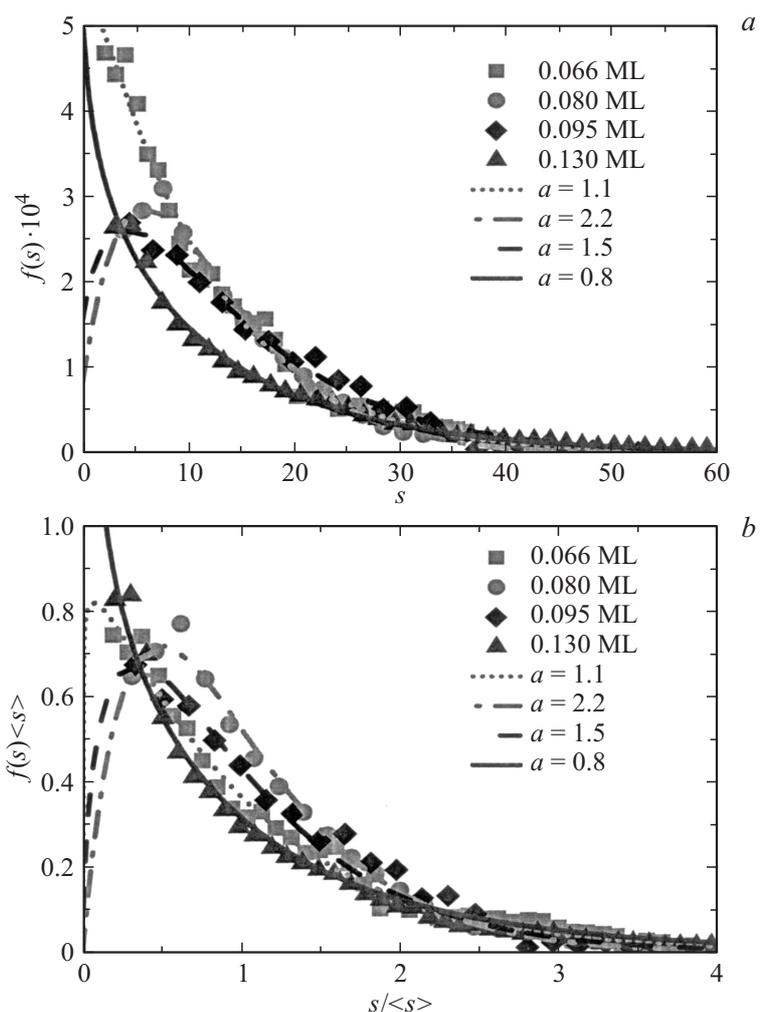


Рис. 2. Экспериментальные ФР по длине моноатомных Ga-цепочек на поверхности Si(100) при различных степенях покрытия (символы) [6] и их лучшие теоретические кривые, полученные из уравнения (7) для экспериментального среднего размера s с различным a (a); те же ФР в скейлинговых переменных и их теоретические кривые, полученные из уравнений (9), (10), (b).

захвата в точности удовлетворяет гипотезе скейлинга [3,4]. Скейлинговая функция $\varphi_a(x)$ имеет сингулярность в точке $x = 0$ при $a < 1$ и монотонно убывает при $a \leq 1$. Частный случай $a = 1$ соответствует геометрическому распределению и чисто экспоненциальному убыванию $\varphi_1(x) = e^{-x}$. Можно показать, что данный результат остается справедливым и в случае гомогенного необратимого роста. При $a > 1$ $\varphi_a(x)$ описывает мономодальные ФР с максимумом, который смещается вправо по оси x при увеличении a (рис. 1).

Рассмотрим теперь применения найденной ФР гетерогенных кластеров для описания некоторых экспериментальных ФР по длине линейных цепочек металлических адатомов на поверхности Si(100)- 2×1 . В работе [6] осаждение Ga на поверхность Si(100) производилось при комнатной температуре со скоростью осаждения 10^{-3} монослоев (ML) в секунду. Моноатомные цепочки Ga адатомов выстраивались перпендикулярно Si-димерным рядам на поверхности с реконструкцией 2×1 . Измерения экспериментальных ФР по длине при различных заполнениях проводились путем обработки соответствующих изображений, полученных методом сканирующей туннельной микроскопии. Эти ФР показаны символами на рис. 2 в обычных и скейлинговых переменных, где $f(s) = n(s)/n_B^{tot}$. Видно, что экспериментальные спектры фактически являются монотонно убывающими, хотя нельзя исключить наличие слабого пика в ненаблюдаемой области малых размеров. Данное свойство необычно: гораздо чаще ФР имеют мономодальный центрированный вид [4,5,12]. Распределение Пойа (6) и его скейлинговый континуальный вариант (9), (10) прекрасно описывают обе ФР при значениях a от 0.8 до 2.2. Как уже отмечалось, вопрос о конкуренции гетерогенного и гомогенного механизма нуклеации в данном случае является дискуссионным (см. работы [13,18,19]) и требует отдельного исследования. Вместе с тем скейлинговый характер гетерогенных ФР при линейных коэффициентах захвата и хорошее соответствие с убывающими экспериментальными спектрами позволяют предположить, что линейные цепочки собирают адатомы по всей длине, которые затем образуют химическую связь на торцах.

На рис. 3 представлены экспериментальные ФР по длине линейных моноатомных цепочек адатомов In, осажденных на поверхность Si(100)- 2×1 при комнатной температуре с заполнением 0.04

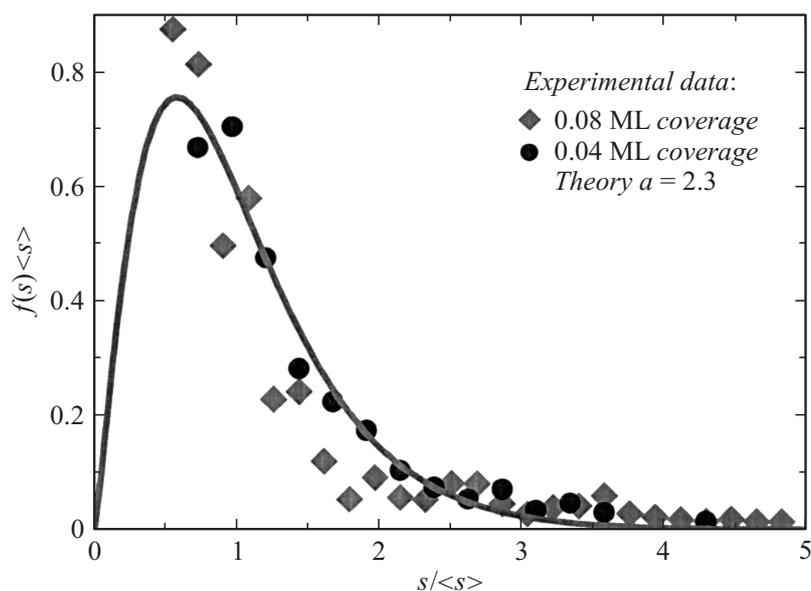


Рис. 3. ФР по длине In-цепочек на поверхности Si(100)-2 × 1 для двух различных покрытий (символы) [13] и ее аппроксимация по уравнениям (9) и (10) при $a = 2.3$.

и 0.08 ML [13]. В данной работе процесс роста считался гетерогенным за счет высокой концентрации C-дефектов: ряды In оканчивались на дефектах, а полная концентрация последних не зависела от времени роста. Экспериментальные ФР в скейлинговых переменных являются монотонно убывающими, с очень высокой концентрацией при $x = s/\langle s \rangle$, близких к единице. Наилучшее совпадение при использовании формул (9), (10) получается при $a = 2.3$ и в целом хорошо описывает экспериментальные спектры. Теоретическая ФР имеет максимум при $x \cong 0.6$, поэтому две максимальные точки при заполнении 0.08 ML не попадают на кривую. Возможно, расхождение связано с упомянутой в работе [13] постростовой релаксацией структуры.

Таким образом, в работе получена новая континуальная ФР гетерогенных кластеров по размерам, являющаяся аналитическим решением среднеполевых БУ с линейными по размеру коэффициентами захвата. Найденное распределение является весьма гибким и описывает как мономодальные, так и монотонно убывающие спектры в зависимости от константы димеризации a . Чрезвычайно важно, что скейлинг в переменных $s/\langle s \rangle$ является внутренним свойством данной ростовой модели и не требует никаких дальнейших предположений или приближений. Найденная ФР хорошо описывает экспериментальные спектры по длине линейных цепочек Ga и In адатомов на поверхности Si(100)- 2×1 при константах a порядка единицы. В дальнейшем мы планируем рассмотреть те же данные в рамках гомогенной модели и провести их сравнение с гетерогенным случаем.

Данная работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (No 14-22-00018) по приоритетному направлению деятельности РФФИ „Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований коллективами существующих научных лабораторий“.

Список литературы

- [1] *Venables A., Spiller G.D.T., Handbucken M* // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. P. 399.
- [2] *Vicsek T., Family F* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1669.
- [3] *Bartelt M.C., Evans J.W.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 12675.
- [4] *Evans J.W., Thiel P.A., Bartelt M.C.* // Surf. Sci. Rep. 2006. V. 61. P. 1.
- [5] *Evans J.W., Bartelt M.C.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 235 408.
- [6] *Albao M.A., Evans M.M.R., Nogami J. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 035 426.
- [7] *Gibou F.G., Ratsch C., Gyure M.F. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 115 401.
- [8] *Ivedensky D.D.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 15435.
- [9] *Korner M., Finax M., Maass P.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 86. P. 085 403.
- [10] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Eliseev I.E. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 244 906.
- [11] *Dubrovskii V.G., Xu T., Lambert Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 105 501.

- [12] *Dubrovskii V.G., Sibirev N.V.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 87. P. 195 426.
- [13] *Javorský J., Setvin M., Ošťádal I.* et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 165 424.
- [14] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Prog. Surf. Sci. 1996. V. 51. P. 1.
- [15] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164 514.
- [16] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114 507.
- [17] *Дубровский В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 13. С. 79.
- [18] *Albaio M.A., Evans M.M.R., Nogami J.* et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 037 402.
- [19] *Kocán P., Sobotik P., Ošťádal I.* et al. // Phys. Rev. E. 2009. V. 80. P. 061 603.