

01;05

## **Критерий наступления стадии оствальдовского созревания с учетом флуктуаций числа частиц в зародыше**

© В.Г. Дубровский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Санкт-Петербургский физико-технологический  
научно-образовательный центр РАН  
E-mail: dubrovskii@mail.ioffe.ru

*Поступило в Редакцию 9 октября 2009 г.*

Рассматривается теория конденсации в открытой системе при степенных зависимостях скорости роста от числа частиц и полной концентрации от времени с произвольными индексами. Показано, что сформированная на стадии нуклеации функция распределения зародышей по размерам подвержена флуктуационному расплыванию. Зависимость ширины спектра от среднего размера  $z$  нетривиальным образом связана с индексами роста и потока. Проведен анализ условий наступления стадии оствальдовского созревания (ОС) с учетом флуктуаций. Показано, что критерий Кукушкина–Осипова остается в силе, поскольку кривая перехода лежит в области, где ширина спектра растет медленнее, чем  $z$ . Вместе в тем вид начального условия и характер эволюции распределения на стадии ОС существенно изменяются под действием флуктуаций.

Кинетическая теория конденсации [1–4] широко используется для описания процессов образования капель в пересыщенном паре [1], роста тонких пленок [2,4], полупроводниковых квантовых точек Странского–Крастанова (КТ СК) [3,6], нитевидных нанокристаллов [3,7], при моделировании аэрозолей [5], кристаллизации расплавов [3] и т.д. Проблема состоит в решении нестационарного уравнения Зельдовича [8] для функции распределения зародышей по размерам. Радикальным упрощающим обстоятельством является возможность разделения процесса конденсации на стадии с разными масштабами времени [1,3,6,9]. Самой быстрой стадией является установление

стационарного тока зародышей через прикритическую область, затем следуют стадии нуклеации, изолированного роста и ОС. Процесс ОС заключается в особом рода перестройке функции распределения, когда большие зародыши растут за счет распада меньших [4,10,11]. Для наступления ОС необходимо, чтобы на асимптотической стадии критический размер рос быстрее, чем средний. Если скорость роста числа частиц в зародыше  $di/dt$  зависит от  $i$  степенным образом, а полная концентрация мономеров является степенью времени, то стадия ОС наблюдается при выполнении определенного неравенства, найденного Кукушкиным и Осиповым [12,13] и связывающего указанные степенные индексы с размерностью зародыша. Одним из основных предположений теории является возможность пренебрежения флуктуациями числа частиц (второй производной по размеру в уравнении Зельдовича) на стадии изолированного роста [1,3,4,6,14–16]. Как следствие, сформированная на стадии нуклеации функция распределения в терминах некоторого „инвариантного“ размера [1,3,4,16] не меняет своей формы со временем на стадии роста. Флуктуационный член обычно (исключение составляют работы [17,18]) не учитывается и при исследовании процесса ОС [4]. Результат [12,13] также относится к случаю детерминированного роста. Согласно результатам работы [19], пренебрежение флуктуациями на асимптотической стадии роста часто является неоправданным: ширина распределения увеличивается с ростом среднего размера. Цель настоящего сообщения — исследование эффекта флуктуационного расплывания спектра и условия наступления стадии ОС с учетом флуктуаций.

Будем считать, что скорость регулярного роста и коэффициент диффузии как функции числа частиц в зародыше  $i$  в закритической области имеют вид [1,4,9,15,19]:

$$A(i) \equiv \frac{di}{dt} = \frac{\xi}{\tau} mi^{(m-1)/m}, \quad B(i) = \frac{(\xi + 2)}{2\tau} mi^{(m-1)/m}, \quad (1)$$

где  $\xi$  — пересыщение и  $\tau$  — характерное время роста. Значения индексов роста  $m$  для различных систем [1,3,4,19] приведены в таблице. Как известно [1,3,4,16,19], рост зародышей может происходить в баллистическом (БР) или диффузионном режиме (ДР). Характерные случаи дают:  $m = 1$  для двумерных ( $2D$ ,  $d = 2$ ) или трехмерных ( $3D$ ) островков, растущих из  $2D$  ( $d' = 2$ ) среды в ДР [3],  $m = 3/2$  для  $3D$  островков на  $2D$  поверхности, растущих в БР (например, в случае

Индексы роста и условия наступления стадии ОС для различных систем

Система	$d'$	$d$	$m$	$q_{\max}$	ОС при $q=1$
Рост $2D$ зародышей из $2D$ моря адатомов, БР	2	2	2	1	Нет
Рост $2D$ зародышей $2D$ моря адатомов, ДР	2	2	1	2/3	»
Рост $3D$ островков из $2D$ системы, БР (КТ СК)	2	3	3/2	1	»
Рост $3D$ островков из $2D$ системы, ДР	2	3	1	3/4	»
$3D$ конденсация капель из пара, БР	3	3	3	3/2	Есть
$3D$ конденсация капель из пара, ДР	3	3	3/2	1	Нет

КТ СК [6]) и для  $3D$  капель, растущих из  $3D$  пара в ДР,  $m = 2$  для  $2D$  островков, растущих из  $2D$  адатомов в БР и  $m = 3$  для  $3D$  капель, растущих из  $3D$  пара в БР. В большинстве случаев индекс роста  $m$  лежит в пределах от 1 до 3.

Инвариантный размер, для которого скорость роста не зависит от размера, есть

$$\rho = i^{1/m}, \quad \frac{d\rho}{dt} = \frac{\xi}{\tau}. \quad (2)$$

Переход к нормированному на полную концентрацию зародышей  $N$  распределению по размерам  $\rho$  по окончании стадии нуклеации ( $N = \text{const}$ ) производится по правилу [1,19]

$$f(\rho, t) = \frac{1}{N} \frac{di}{d\rho} n[i(\rho), t]. \quad (3)$$

Уравнение Зельдовича в закритической области в терминах размера  $\rho$  имеет вид

$$\partial_z f(\rho, z) = -\partial_\rho \left[ f(\rho, z) + \frac{\varphi(z)}{m\rho^{m-1}} \partial_\rho f(\rho, z) \right]. \quad (4)$$

Здесь  $z$  есть средний (наиболее вероятный) размер зародышей в момент времени  $t$ :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\xi}{\tau}; \quad z(t = t_0) = z_0. \quad (5)$$

За момент времени  $t_0$  принимается момент завершения стадии нуклеации. Функция  $\varphi(z)$  в уравнении (4) зависит от пересыщения:

$$\varphi(z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\xi(z)}. \quad (6)$$

Интегральное уравнение баланса вещества имеет вид

$$\Phi = \xi + G. \quad (7)$$

Идеальное пересыщение  $\Phi$ , равное пересыщению в отсутствие конденсации [1], считается степенной функцией времени:

$$\Phi = (t/t_\infty)^q. \quad (8)$$

Показатель степени  $q$  будем называть индексом потока; случай  $q = 1$  соответствует режиму с постоянным источником накачки. Параметр  $t_\infty$  есть характерное время накачки. Функция  $G$  в (7) имеет смысл полного числа мономеров в конденсированной фазе:

$$G(z) = \frac{N}{n_{eq}} \int_0^\infty d\rho \rho^m f(\rho, z), \quad (9)$$

где  $n_{eq}$  есть равновесная концентрация мономеров.

Продолжительность стадии нуклеации, средний размер  $z_0$  и дисперсию  $\psi_0$  можно оценить, используя резкую экспоненциальную зависимость стационарного распределения от пересыщения.  $\Gamma$ -метод Куни [16] приводит к результатам:

$$\psi_0 = 1/c^2, \quad z_0 = (4 - 6)/c, \quad c = \frac{\Gamma q}{\Phi_*^{(q+1)/q}} \frac{\tau}{t_\infty} \ll 1, \quad t_0 - t_* = \frac{\tau}{\Phi_*} z_0. \quad (10)$$

Здесь  $\Gamma$  — большой параметр теории нуклеации, по порядку величины равный критическому размеру. Величины со звездочками соответствуют максимуму пересыщения [1,3,4,6,16]. Относительно большой разброс по размерам, возникающий из-за граничного условия [1], по-видимому, всегда превосходит флуктуационное расплывание спектра. Тогда начальное условие на стадии роста имеет вид двойной экспоненты Куни [6,14,16]:

$$f(\rho, z = z_0) = c \exp[c(z_0 - \rho) - e^{c(z_0 - \rho)}] \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi\psi_0}} \exp\left[-\frac{(z_0 - \rho)^2}{2\psi_0}\right]. \quad (11)$$

Последнее выражение соответствует гауссовой аппроксимации двойной экспоненты.

Имея начальное условие в виде (10), (11), решение задачи об эволюции распределения на стадии роста сводится к нахождению

функции Грина уравнения (4). Если при любом  $z$  ширина распределения много меньше  $z$ , то при  $z \gg 1$  асимптотическое решение (4) имеет вид гауссиана с зависящей от  $z$  дисперсией [19]

$$f(\rho, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\psi(z)}} \exp\left[-\frac{(z-\rho)^2}{2\psi(z)}\right]. \quad (12)$$

Зависимость  $\psi(z)$  определяется из решения дифференциального уравнения

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{2\varphi(z)}{mz^{m-1}}; \quad \psi(z=z_0) = 0. \quad (13)$$

Решение (12) справедливо при выполнении условия

$$\sqrt{2\psi(z)}/z \ll 1. \quad (14)$$

Очевидно, что решение (12) с дисперсией (13) является функцией Грина уравнения (4) в терминах смещенной переменной  $x = \rho - z_0$ . Поэтому решение, удовлетворяющее начальному условию в виде двойной экспоненты (11), является сверткой

$$f(x, z) = \frac{c}{\sqrt{2\pi\psi(z)}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp[-cx' - e^{-cx'}] \exp\left[-\frac{(z-z_0-x+x')^2}{2\psi(z)}\right]. \quad (15)$$

Для гауссовой аппроксимации начального условия (15) сводится к результату работы [19], поскольку свертка двух гауссианов дает гауссиан, в котором сложены средние значения и дисперсии первоначальных распределений. Таким образом, приходим к решению вида (12) с дисперсией  $\psi_0 + \psi(z)$ .

Подстановка распределения (15) в формулу (9) для  $G(z)$  дает:

$$G(z) = \frac{N}{n_{eq}} \frac{(2\psi)^{m/2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-z/\sqrt{2\psi}}^{\infty} dx (x + z/\sqrt{2\psi})^m \exp(-x^2) \cong \frac{N}{n_{eq}} z^m. \quad (16)$$

Приближенное равенство соответствует асимптотике  $z/\sqrt{2\psi} \rightarrow 0$ . Такая монодисперсная аппроксимация использовалась в работах [6,12,13,16], где флуктуациями пренебрегалось.

Рассмотрим полученные решения на асимптотической стадии роста, предполагая, что пересыщение стремится к нулю. Подставляя результат (16) в уравнение материального баланса (7) и учитывая (8), при  $\xi \rightarrow 0$  получаем

$$z(t) = \left(\frac{n_{eq}}{N}\right)^{1/m} \left(\frac{t}{t_\infty}\right)^{q/m}. \quad (17)$$

Из формулы  $\xi = \tau dz/dt$  имеем

$$\xi = \frac{\tau}{t_\infty} \left(\frac{n_{eq}}{N}\right)^{1/m} \left(\frac{t}{t_\infty}\right)^{q/m-1} = \frac{\tau}{t_\infty} \left(\frac{n_{eq}}{N}\right)^{1/q} z^{1-m/q}. \quad (18)$$

Пересыщение убывает при выполнении условия  $z < m$ , что налагает ограничение сверху на значения индекса потока. Зная пересыщение как функцию  $z$ , из (6) получаем главную степенную асимптотику  $\varphi(z) = 1/\xi(z)$ . Интегрируя уравнение (13), находим дисперсию

$$\psi(z) = 2 \left(\frac{N}{n_{eq}}\right)^{1/q} \frac{t_\infty}{\tau} \frac{1}{m(m/q - m + 1)} z^{m/q - m + 1}. \quad (19)$$

Полученный ответ показывает, что флуктуационное расплывание спектра имеет место при выполнении условия  $q < q_c = m/(m - 1)$ . В частности, при постоянном потоке ширина спектра возрастает как  $\sqrt{z}$  независимо от индекса роста. Критическая кривая  $q_c = m/(m - 1)$  соответствует логарифмическому расплыванию. Построенные решения справедливы в области  $q > q_{\min} = m/(m + 1)$ , где выполнено условие (14).

Полученные результаты на асимптотической стадии роста позволяют найти критерий наступления стадии ОС. Для этого необходимо, чтобы критический размер догнал перемещающийся вправо и одновременно расплывающийся спектр. Критический размер зародыша размерности  $d$  зависит от пересыщения [20]:

$$\rho_c = \left[ \frac{(d-1)a}{d \ln(\xi + 1)} \right]^{d/m} \xrightarrow{\xi \rightarrow 0} \left[ \frac{(d-1)a}{d\xi} \right]^{d/m}, \quad (20)$$

где  $a \gg 1$  — безразмерная константа, равная поверхностной энергии зародыша в тепловых единицах. Размер  $z_{OR}$ , соответствующий началу ОС, определяется из уравнения

$$k\rho_c = z - \sqrt{2\psi}. \quad (21)$$

Здесь  $k = 3-4$  — коэффициент, связанный с конечной шириной критической области [1]. Используя (17)–(20), нетрудно получить уравнение для  $z_{OR}$  вида

$$kz^{d/q-d/m-1} = \frac{1}{(A\varepsilon)^{d/m}} - \frac{B^{1/2}}{A^{d/m}\varepsilon^{d/m-1/2}} z^{(1/2)(m/q-m-1)}, \quad (22)$$

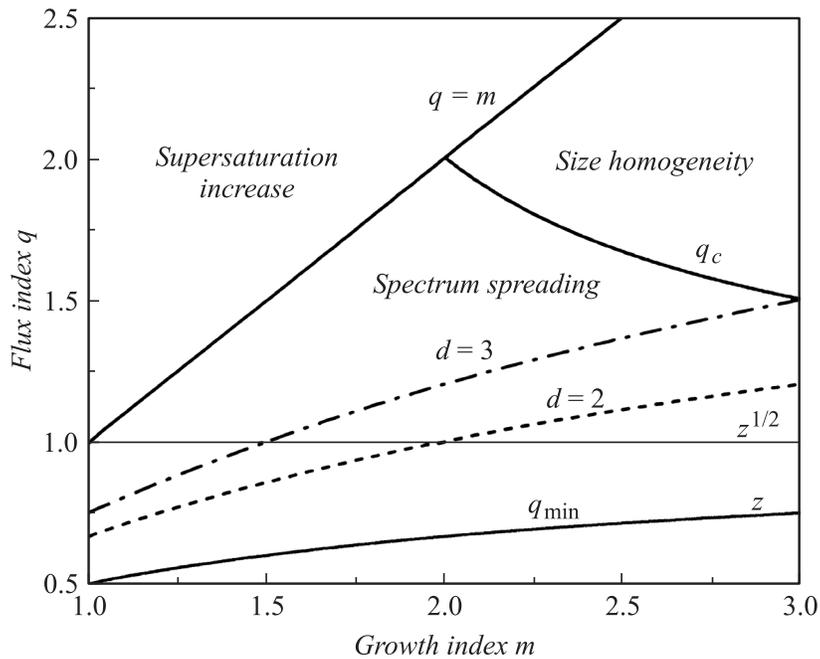
где  $A \equiv (d-1)a/d$ ;  $B \equiv 4/m(m/q-m+1)$ ;  $\varepsilon \equiv (N/n_{eq})^{1/q}(t_\infty/\tau)$ . Поскольку значение  $\varepsilon$  обычно много меньше единицы, решение  $z_{OR}$  должно быть очень велико. Следовательно, левая часть (22) должна возрастать при увеличении  $z$ . Отсюда получаем критерий наступления стадии ОС в виде

$$q < q_{\max} = \frac{1}{1/m + 1/d}. \quad (23)$$

Данный результат совпадает с критерием Кукушкина–Осипова [12,13]. Зависящая от  $z$  поправка в правой части уравнения (22) при выполнении критерия (23) либо убывает, либо возрастает медленнее, чем левая часть. В частности, на критической кривой  $q = q_{\max}$  степень  $z$  равна  $(m/2)(1/d-1)$ , т.е. поправка на расплывание является убывающей. Данное свойство объясняется тем, что в рассматриваемых условиях  $q = q_{\max} = 1/(1/m + 1/d) > q_{\min} = 1/(1/m + 1)$ , т.е. критическая кривая лежит в области, где ширина спектра растет медленнее, чем  $z$ .

Максимальные значения индекса потока, ниже которых следует ожидать ОС, представлены в таблице для различных систем. Там же приведены данные по стадии ОС в случае постоянного потока ( $q = 1$ ), для которого (23) сводится к условию  $1/m + 1/d < 1$ . Видно, что единственной возможностью наблюдения стадии ОС при  $q = 1$  является трехмерная конденсация в БР. На рисунке представлены критические кривые в плоскости индексов  $(m, q)$ , отделяющие области универсальности спектра, флуктуационного расплывания и осуществления процесса ОС.

В заключение, в работе исследован процесс флуктуационного расплывания функции распределения зародышей по размерам. Найдено асимптотическое решение для функции Грина в виде расплывающегося гауссиана, которое может использоваться на стадии изолированного роста. Показано, что при конденсации в динамических условиях критерий наступления стадии ОС Кукушкина–Осипова остается в силе, поскольку поправки к нему степенным образом „вымирают“ на критической



Критические кривые на плоскости  $(m, q)$ . Область расплывания спектра лежит ниже кривых  $q = m$  и  $q_c = m/(m - 1)$ ; в области выше кривой  $q_{\min} = m/(m + 1)$  спектр расплывается медленнее, чем  $z$ . Горизонтальная прямая соответствует постоянному потоку, где ширина спектра пропорциональна  $z^{1/2}$ . Пунктиром показаны критические кривые для двумерных ( $d = 2$ ) и трехмерных ( $d = 3$ ) зародышей, ниже которых наблюдается стадия ОС.

кривой. Критические кривые, ниже которых возможно ОС, на рисунке лежат в области расплывания спектра. Поэтому учет флуктуаций при дальнейшем развитии теории представляется совершенно необходимым и должен качественно изменить многие результаты, полученные ранее в детерминированном случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке различными грантами РФФИ, президиума РАН и Федерального агентства по науке и инновациям.

**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] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. С. 1083.
- [5] Kuni F.M., Grinin A.P., Djikaev Y.S. // J. Aerosol Sci. 1998. V. 29. P. 1.
- [6] Dubrovskii V.G., Cirilin G.E., Ustinov V.M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 075 409.
- [7] Dubrovskii V.G., Sibirev N.V., Harmand J.C., Glas F. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 235 301.
- [8] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
- [9] Куни Ф.М., Гринин А.П. // Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 23.
- [10] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 379.
- [11] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ЖЭТФ. 1998. Т. 113. С. 2193.
- [12] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Химическая физика. 1996. С. 15.
- [13] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Prog. Surf. Sci. 1996. V. 51. P. 1.
- [14] Schneidman V.A. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 205 702.
- [15] Слезов В.В., Шмельцер Ю.П. // ФГТ. 2001. Т. 43. С. 1101.
- [16] Kuni F.M. // Colloid J. 1984. V. 46. P. 791.
- [17] Келлерман Г.Л., Шейкман А.И. // Физикохимия ультрадисперсных систем. М.: Наука, 1987. С. 92.
- [18] Ludwig F., Schmelzer J., Bartles J. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 4852.
- [19] Dubrovskii V.G. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164 514.
- [20] Dubrovskii V.G. // J. Phys.: Condensed Matter. 2004. V. 16. P. 6929.