

УДК 536.422

©1993

**ЭВОЛЮЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В АНСАМБЛЯХ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.
МЕХАНИЗМЫ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ
ТОНКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК
I. КОНСЕРВАТИВНЫЕ СИСТЕМЫ**

С.А. Кукушкин

Исследуется кинетика релаксации избыточной поверхностной энергии в ансамблях многокомпонентных и многофазных дисперсных частиц (ДЧ), находящихся на поверхности твердых подложек в замкнутых системах. ДЧ появляются как промежуточный этап в процессе роста многокомпонентных пленок. Впервые показано, что скорость и механизмы релаксации избыточной энергии в ансамблях ДЧ во многом определяют структуру и состав сплошных пленок. Установлено, что в процессе эволюции ансамблей ДЧ выделяется теплота химических реакций, происходящих на поверхности ДЧ в процессе их роста. Она повышает температуру системы и соответственно равновесные концентрации компонентов. Тепловые и диффузионные поля при этом становятся самосогласованными.

Получена и решена нелинейная система уравнений, описывающая эволюцию таких систем. Показано, что функции распределения выделений фаз по размерам являются универсальными, зависящими только от действующих в системе механизмов массотеплопереноса, а типы фаз определяются соотношением между количествами растворенных веществ, температурой и константами химических реакций. Получена алгебраическая система уравнений, определяющая типы сосуществующих фаз химических соединений в пространстве концентраций и температуры. Для каждой из этих фаз найдена функция распределения выделений фаз по размерам в данный момент времени.

В основе практически всех физических и физико-химических методов получения пленок полупроводников, сверхпроводников, диэлектриков, металлов и различных покрытий и т.д. лежат процессы возникновения и последующей эволюции зародышей новой фазы вне зависимости от метода выращивания пленок.

В процессе роста пленка проходит ряд стадий. На первой стадии происходит образование дисперсных частиц (ДЧ)¹ новой фазы. ДЧ при этом распределены по размерам случайным образом, поскольку их образование, как правило, происходит на дефектах подложки.

Их размеры существенным образом зависят как от структуры подложки, так и от энергетического спектра ее дефектов. На второй стадии происходит перераспределение вещества между образовавшимися ДЧ.

¹ В литературе их часто называют островными пленками [1-5].

Оно связано с наличием избыточной поверхностной энергии и может быть осуществлено различными способами [1,2]. В данной работе будет исследован только один из возможных вариантов — коалесценция или, как еще называют этот процесс, «освальдовское созревание» [3,5]. Физическая сущность этого процесса для однокомпонентных систем, находящихся в изотермических условиях, достаточно прозрачна [2]. Если на поверхности подложки находится ансамбль ДЧ, окруженный паром адатомов, и новых ДЧ не образуется (пересыщение мало, т.е. вещество либо не поступает на подложку, либо интенсивность его поступления достаточно мала), то ДЧ вступают в своеобразное взаимодействие друг с другом и окружающим их паром.

Каждая ДЧ «чувствует» самосогласованное диффузионное поле адатомов, определяемое всем ансамблем частиц. При этом средний размер ДЧ увеличивается в результате массопереноса от частиц меньшего размера к частицам большего размера. Это обусловлено уменьшением свободной энергии системы за счет уменьшения поверхности раздела фаз. Частицы с радиусом меньше критического $R < R_k$ растворяются в обобщенном поле, а частицы с радиусом больше критического $R > R_k$ растут. При этом сам критический радиус R_k все время возрастает.

Математический аппарат для описания таких процессов впервые был развит в работе [6] применительно к распаду пересыщенных твердых растворов.

В [7,8] было показано, что при кристаллизации однокомпонентных расплавов и росте из них пленок образующиеся ДЧ также вступают во взаимодействие друг с другом. Однако это взаимодействие осуществляется за счет образующегося теплового поля. Такой процесс в [6,7] был назван «тепловой» коалесценцией.

В цикле работ [9-12] эти процессы были обобщены на случай роста ДЧ из бинарных растворов. При этом оказалось, что на стадии коалесценции в дисперсной системе (ДС) образуется обобщенное температурно-диффузионное поле, определяемое всем ансамблем ДЧ, с которыми частицы взаимодействуют.

В настоящей работе впервые с единой теоретической позиции будут проанализированы эволюционные процессы, протекающие в многокомпонентных ДС на поверхности твердых тел на стадии коалесценции, и обобщены результаты, полученные ранее [4,5,12,13] для изотермических условий. Исследование процессов созревания таких систем должно представлять значительный интерес для исследователей, занимающихся как физикой фазовых переходов, так и выращиванием пленок различных соединений, например A^2B^6 , A^3B^5 , A^4B^6 и др. Это прежде всего связано с тем, что в работе получены законы эволюции ансамблей многокомпонентных ДЧ, на основании которых формируются структура и состав сплошных пленок.

1. Постановка задачи и физическая сущность процесса

Для выяснения физических процессов, происходящих в ансамблях ДЧ на стадии коалесценции, вначале мы исследуем замкнутые как по веществу, так и по теплу системы. В следующей статье будут рассмотрены реальные открытые системы.

Пусть на поверхности твердого тела подложки находится ансамбль ДЧ. ДЧ являются фазами различных химических соединений, обра-

зованными из N компонентов, которые находятся в среде, окружающей частицы. Этой средой являются либо пар над поверхностью подложки, либо раствор-расплав, если речь идет о росте пленок из растворов-расплавов. В общем случае число фаз может быть равно K . ДЧ могут иметь форму либо сферического сегмента, либо плоского диска-цилиндра. Частицы могут находиться как на гладких участках поверхности, так и на участках поверхности, на которых имеются линейные дефекты — ступени [5,11,12-14]. В процессе роста частиц число ступеней, пересекающих их, может оставаться постоянным и равным некоторому числу M или это число может увеличиваться пропорционально радиусу частиц $M = 2R \sin \theta / l_c$, где l_c — расстояние между ступенями, θ — краевой угол. Величина $R \sin \theta$ задает радиус плоскости контакта частицы с поверхностью подложки [4,5,13].

Ансамбль ДЧ находится на стадии коалесценции [2-14]. ДЧ каждой из K фаз распределяется по размерам. Это распределение описывается функцией распределения $f^s(R, t)$, нормированной на число частиц на единице площади поверхности подложки. Полное число частиц фазы S равно

$$N^s(t) = \int_0^\infty f^s(R, t) dR, \quad (1)$$

а каждая молекула, входящая в частицу фазы S , в общем случае может содержать n^s компонентов. Полное число ДЧ всех K фаз равно

$$N(t) = \sum_{s=1}^k N^s(t).$$

Такая ДС неравновесна. Мерой неравновесности является отличие химического потенциала i -компонента в частице μ_{Ri} от химического потенциала того же компонента в среде, окружающей частицу $\bar{\mu}_i$. Поэтому частицы будут взаимодействовать друг с другом через среду. Одни из частиц будут устойчивыми, а другие нет. Устойчивыми будут лишь те частицы, для которых раствор пересыщен. Это условие является необходимым. При малых концентрациях компонентов ($\xi_i(0) \ll 1$), когда к протекающим химическим реакциям можно применять закон действующих масс, условие устойчивости можно записать в виде

$$\sum_i \nu_i^s \mu_i^s = \ln \frac{\prod (\xi_i(0))^{\nu_i^s}}{K_\infty^s} \geq 0. \quad (2)$$

Здесь $\xi_i(0)$ — начальная концентрация i -компонента на поверхности подложки или в газовой (жидкой, если исследуется рост ДЧ из растворов-расплавов) фазе;² K_∞^s — константа равновесия S -й химической реакции; S — номер фазы химического соединения; i — номер компонента; S^i — номер фазы, содержащей i -компонент; ν_i^S — стехиометрический коэффициент i -го компонента S -фазы; μ_i^S — химический потенциал i -компонента фазы S .

² Определение концентрации $\xi_i(0)$, в общем случае рассмотрено в [5,13,14].

В том случае, если ДЧ, образующиеся в системе, не содержат общих компонентов, то условие (2) является и достаточным, так как расти частицы будут независимо. Если же частицы содержат общие компоненты, то в процессе их роста возможно перераспределение вещества по частицам; и хотя по отдельным компонентам раствор вначале был перенасыщен, в дальнейшем он может оказаться ненасыщенным. В этом случае условие (2) является необходимым для отбора тех ДЧ, которые способны к дальнейшему конкурентному росту в процессе коалесценции.

Если система, в которой происходят эти процессы, замкнута как по веществу, так и по теплу, то тепло, выделяющееся в процессе роста частиц различных химических соединений, будет повышать температуру всей системы. При этом будет меняться константа равновесия K_R^S химической реакции образования частиц фазы S , зависящая в общем случае от радиуса кривизны R^S [4,5,13,14], и соотношение (1) может быть нарушено, т.е. фаза S может оказаться неустойчивой. Таким образом, повышение температуры в системе может привести к тому, что некоторые из фаз станут распадаться и соответственно сплошные пленки будут иметь новый состав.

Области сосуществования фаз будут отличаться от областей сосуществования, полученных в изотермическом случае [5,13,14], что связано с зависимостью константы равновесия химической реакции от температуры.

На стадии коалесценции ДЧ будут взаимодействовать друг с другом посредством обобщенных диффузионных и тепловых полей [7-12].

В адиабатически замкнутой системе эта стадия наступит, когда пересыщение по каждой из S -фаз $\Delta^S \xi / \Delta_0^S \xi \ll 1$ и переохлаждение $\Delta^S T / \Delta_0^S T \ll 1$ станут достаточно малыми ДЧ — будут расти за счет двух процессов одновременно [9-12], а именно за счет снижения пересыщения $\Delta^S \xi$ и снижения переохлаждения $\Delta^S T$. Скорость роста ДЧ определяется как диффузионными процессами, так и процессом теплопроводности. Повышение температуры всей системы приведет к изменению равновесной концентрации ξ_{iD}^S и равновесных температур T_0^S всех K фаз. Опишем этот процесс.

2. Основная система уравнений и ее решение

Пусть $f^S(R, t)$ есть функция распределения ДЧ фазы S по размерам в момент времени t , а $f_0^S(R)$ — функция распределения тех же ДЧ в момент начала процесса коалесценции. Как было показано в [4,5,13,14], в изотермических условиях полная система уравнений, описывающая процесс эволюции многокомпонентных ДЧ на поверхности твердых тел на поздней стадии, состоит из K уравнений непрерывности для функции распределения (3), N законов сохранения вещества (4), $N - K$ стехиометрических соотношений для потоков (5) и K законов действующих масс (6). Обобщая эти результаты, а также результаты, полученные в работах [9-12], выпишем систему уравнений, описывающую процесс поздней стадии эволюции ансамбля многокомпонентных и многофазных ДЧ на поверхности твердых тел, т.е. при $\Delta^S \xi / \Delta_0^S \xi \ll 1$ и $\Delta^S T / \Delta_0^S T \ll 1$, когда флуктуациями пересыщения $\Delta^S \xi$ и переохлаждения $\Delta^S T$ можно пренебречь. Для

этого к системе уравнений (3)–(6), полученной в [4,5,12,13], добавим уравнение закона сохранения тепла (7), уравнение, связывающее поток тепла с потоком вещества (8) (таких уравнений будет K), и уравнение, описывающее зависимость константы равновесия S — химической реакции от температуры (K уравнений) (9). Итак, имеем

$$\frac{\partial f^S(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[f^S(R, t) \frac{dR}{dt} \right] = 0, \quad f_0^S = f^S(R, 0), \quad (3)$$

$$\frac{d\bar{\xi}_i}{dt} + \frac{\kappa}{N_0} \sum_{S^i} \int_0^\infty f^S(R, t) R^{2-m} h^m J_{i,R}^S dR = 0, \quad (4)$$

$$\prod_{i=1}^{n^S} (\xi_{iR}^S \nu_i^S = K_R^S(T_R^S)), \quad (5)$$

$$\frac{J_{iR}^S}{\nu_i^S} = \frac{J_{i'R}^S}{\nu_{i'}^S}, \quad (6)$$

$$\frac{d(\bar{T} C_{pn} L \rho_n, L l)}{dt} - \kappa \sum_{S^i} \int_0^\infty f^S(R, t) R^{2-m} h^m J_{T,R}^S dR = 0, \quad (7)$$

$$L^S \sum_{i=1}^{n^S} \nu_i^S J_{iR}^S = J_{T,R}^S, \quad (8)$$

$$K_R^S = \varphi^S(T_R). \quad (9)$$

Здесь $f^S(R, t)$ — функция распределения частиц фазы S по размерам; f_0^S — начальная функция распределения; N_0 — плотность позиций для адсорбации на поверхности подложки $N_0 = Ng$ (или полное число атомов в расплаве; $N_0 = N_a$, если рассматривается кристаллизация расплавов), J_{iR}^S — поток атомов i -компонента на частицу фазы S ; $J_{T,R}^S$ — поток тепла, выделяющегося в процессе роста фазы S ; $\bar{\xi}_i$ — средняя концентрация i -компонента на подложке (или в расплаве); L^S — теплота химической реакции, выделяющаяся при росте частиц фазы S на одну молекулу фазы S ; T_R — температура на поверхности частицы радиуса R ; \bar{T} — средняя температура подложки (расплава); C_{pn} и ρ_n, L — соответственно теплоемкость и плотность подложки (расплава); $\kappa = 2\pi(1 - \cos\theta)$ и $m = 0$ для частиц, имеющих форму сферического сегмента; $m = 1$ и $\kappa = 2\pi$ для частиц цилиндрической формы; θ — краевой угол; l — толщина слоя, в котором происходит процесс коалесценции; как показано в [8,14], $l \geq \bar{R}$ или $l \geq \bar{h}$, где \bar{R} и \bar{h} — соответственно средний радиус и средняя высота ДЧ в ансамбле в случае, если процесс эволюции ДЧ определяется тепломассопереносом в объемной фазе, и l — толщина подложки, если тепломассоперенос осуществляется по поверхности подложки.

Для решения системы (3)–(9) необходимо знать зависимость скорости роста частиц фазы S от их радиуса R_0 . Как нами показано в [2–14], скорость роста частиц существенно зависит от размерности пространства, в

котором распространяются потоки вещества и тепла, и от кинетических процессов на границе частиц.

Будем исследовать процесс неизотермической коалесценции ДЧ на примере роста частиц, имеющих форму сферического сегмента, когда компоненты, составляющие частицу, распространяются в трехмерной среде, а лимитирующей стадией является диффузия компонентов, т.е. положим в уравнениях (3)–(9) $m = 0$, а $\kappa = 2\pi(1 - \cos\theta)$. Все остальные случаи могут быть рассмотрены аналогично. Выпишем полученные результаты.

Используя методику, развитую в [5,9–14], получим уравнение, описывающее скорость роста частицы новой фазы S радиуса R

$$\frac{dR^S}{dt} = \frac{2\sigma^S N_a V_m^S \left(\sum_{i=1}^{n^S} \frac{(p_i^S)^2}{D_i \xi_i^S} \right)^{-1} T_0^S (2K_L R^S \alpha(\theta) \ln(H/R_1) + K_n l) \alpha(\theta) \psi_1(\theta) (R^S/R_k^S - 1)}{\left[\left(\sum_{i=1}^{n^S} \frac{(p_i^S)^2}{D_i \xi_i^S} \right)^{-1} N_a (L^S)^2 2\alpha(\theta) R \ln(H/R_1) + k_B (T_0^S) \bar{T} (2K_L R \alpha(\theta) \ln(H/R) + K_n l) \right] (R^S)^2} \quad (10)$$

Здесь σ^S — поверхностное натяжение островков фазы S ; N_a — полное число атомов в растворе; K_L — коэффициент теплопроводности расплава; K_n — коэффициент теплопроводности подложки; l — толщина подложки; T_0^S — равновесная температура фазы; \bar{T} — температура расплава; D_i — коэффициент диффузии i -компонента в расплаве; I^S — теплота образования фазы S на одну молекулу; $V_m^S = (p_i^S v_i^S)$ — объем молекул фазы S ; V_i^S — объем i -компонента, входящего в фазу S ; k_B — константа Больцмана; $\alpha(\theta) = (1 - \cos\theta)$; $\psi_1(\theta) = 4(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)^{-1}$; $R_1 = R \sin\theta$; $p_i^S = v_i^S \sum^n v_i^S$ — приведенные стехиометрические коэффициенты; R_k^S — критический радиус фазы S .

При выводе уравнения (10) мы считали, что компоненты, составляющие частицу, диффундируют в объемной фазе, а тепло может распространяться как в объемной фазе, так и по поверхности подложки.

Система уравнений (3)–(10) замкнута. Она описывает позднюю стадию эволюции ансамбля многокомпонентных и многофазных ДЧ, растущих за счет диффузии компонентов в объемной фазе.

Эта система уравнений может быть решена методом, развитым в [9–12]. Решение это будет асимптотическим, поэтому при $t \rightarrow \infty$ \bar{T} в уравнении (10) можно заменить на T_0^S .

Проинтегрируем законы сохранения вещества (4) и тепла (7); с учетом начальных условий получим

$$\sum_{S^i} v_i J^S = \sum_{S^i} \frac{v_i^S (\psi_1(\theta))^{-1}}{V_m^S N_0} \frac{4}{3} \pi \int_0^\infty f^S(R, t) R^3 dR = Q_i - \bar{\xi}_i, \quad (11)$$

$$\frac{1}{c_{p_n, L \rho_n, L l}} \sum_{S^i} L^S N_0 J^S = \bar{T} - \bar{T}^0, \quad (12)$$

где

$$J^S = \frac{1}{V_m^S N_0} \frac{4}{3} \pi (\psi_1(\theta))^{-1} \int_0^\infty f^S(R, t) R^3 dR$$

— относительное количество молекул фаз S в ДЧ в единице их объема,

$$Q_i = \xi_i(0) + \frac{4}{3} \pi (\psi(\theta))^{-1} \sum_{S^i} \frac{\nu_i^S}{V_m^S N_0} \int_0^\infty f_0^S R_0^3 dR$$

— полное количество i -компонента в выделениях и растворе,

$$\bar{T}^0 = T(0) - \frac{4}{3} \frac{\pi (\psi(\theta))^{-1}}{C_{p_n, L} \rho_n, L V_m^S} \sum_{S^i} L^S \int_0^\infty f_0^S R^3 dR,$$

$\bar{T}^0, \xi_i(0)$ — начальная температура и концентрация раствора. При $t \rightarrow \infty$ J^S стремится к некоторому предельному значению. Такое поведение является следствием стремления системы к термодинамическому равновесию. Уравнения (3)–(10) при $2K_L R^S \alpha(\theta) \ln(\bar{H}/R) \gg K_n l$, т.е. когда перенос тепла в основном происходит в объемной среде, с учетом стремления объема выделений и температуры системы к постоянным значениям, определяемым законами сохранения вещества (11) и тепла (12), составляют полную систему уравнений. Совершенно аналогично могут быть рассмотрены и иные механизмы массотеплопереноса и лимитирующие стадии, ответственные за рост ДЧ [5,9–14]. При этом полученные уравнения будут формально совпадать с системами уравнений, полученными в [5,9–14], что позволяет нам сразу выписать их асимптотическое решение.

3. Асимптотические функции распределения дисперсных частиц по размерам

В общем виде функции распределения для ДЧ, имеющих форму сферического сегмента и цилиндра для каждой из K фаз, выглядят подобно функциям распределения, описывающим однокомпонентные системы [2,3,8], т.е.

$$f^S(R, t) = N^S(t) p_p^S(u) / R_k^S(t). \quad (13)$$

Плотность ДЧ, имеющих форму сферического сегмента, и их критический радиус изменяются во времени по закону

$$N^S(t) = \frac{J^S V_m^S}{4/3 \pi \psi_1(\theta)^{-1} [R_k^S(t)]^3}, \quad (14)$$

$$(\bar{R}_k^S(t))^p = (\bar{R}_{k_0}^S)^p + A_{Tp}^S t. \quad (15)$$

Значения функций $P_p(u)$ для ДЧ этой и цилиндрической формы можно найти. Плотность, радиус и высота ДЧ, имеющих цилиндрическую форму, изменяются в соответствии со следующим законом:

$$N^S(t) = \frac{J^S V_m^{S'}}{\pi (R_k^S(t))^2 \bar{h}^S(t)}, \quad (16)$$

$$(R_k^S(t))^p = (R_k^S)^p + A_{Tp}''^{so} t, \quad (17)$$

$$(\bar{h}^s(t))^p = (h_0^s)^p + A_{Tp}''^{so} t. \quad (18)$$

Пресыщение по компоненту i и переохлаждение для ДЧ фазы S меняются во времени как

$$\bar{\xi}_i(t) - \xi_i^s = \frac{\lambda \sigma^s V_m^s \xi_i^s}{K T_0^s} (R_k^s(t))^{-1/p}, \quad (19)$$

$$\bar{T}(t) - T_0^s = \frac{\lambda \sigma^s T_0^s V_m^s}{L^s} (R_k^s(t))^{-1/p}. \quad (20)$$

Здесь

$$J^s = \frac{4\pi}{3V_m^s N_0} [\psi_1(\theta)]^{-1} \int_0^\infty f^s(R, t) R^3 dR$$

— относительное количество молекул фазы S в ДЧ, имеющих форму сферического сегмента, в единице их объема,

$$J^s = \frac{\pi}{V_m^s N_0} \int_0^\infty f^s(R, t) R^2 h dR$$

— относительное количество молекул в ДЧ в форме цилиндра; $\lambda = 2$ для ДЧ в форме сферического сегмента; $\lambda = 1$ — для частиц в форме цилиндра. Значения коэффициентов $A_{rp}'^{os}$ и $A_{rp}''^{os}$ приведены в таблице.

Представленные в таблице коэффициенты обозначают следующее:

$$D_L^{os} = \left(\sum_{i=1}^{n^s} \frac{(P_i^s)^2}{D_i \xi_{i\infty}^s} \right)^{-1}$$

— обобщенный коэффициент диффузии в объемной фазе,

$$\beta^{os} = \left(\sum_{i=1}^{n^s} \frac{(P_i^s)^2}{\beta_i \xi_{i\infty}^s} \right)^{-1}$$

— обобщенный удельный граничный поток,

$$D_S^{os} = \left(\sum_{i=1}^{n^s} \frac{(P_i^s)^2 \ln(\lambda_i/R)}{D_{ai} \xi_{i\infty}^s} \right)^{-1}$$

— обобщенный коэффициент поверхности диффузии при $\lambda_{si} \gg R_1^s$,

$$\tilde{D}_s^o = \left(\sum_{i=1}^{n^s} \frac{(P_i^s)^2 \lambda_i}{D_{ai} \xi_{i\infty}^s} \right)^{-1}$$

Значения коэффициентов $A_{\text{Тр}}^{I,os}$, $A_{\text{Тр}}^{II,os}$ и p в зависимости от механизма массопереноса при неизотермической коалесценции ДЧ. I — механизм массопереноса, II — механизм теплопереноса, O — перенос через объемную фазу, П — по поверхности

1	2	Условие	p	$A_{\text{Тр}}^{I,os}$	$A_{\text{Тр}}^{II,os}$
Дифф. O	O	$D_L^{os} \ll \beta^{os} V_m^S R$ $K_L \ll \frac{\beta^{os} L^S R}{T_0}$	3	$\frac{8}{9} \frac{D_L^{os} K_L (V_m^S)^2 \sigma^3 N_a \alpha(\theta) \psi_1(\theta) T_0^S}{\left[D_L^{os} N_a (L^S)^2 + K_L K_B (T_0^S)^2 \right]}$	$\frac{8}{27} \frac{D_L^{os} K_L (V_m^S)^2 \sigma^3 N_0 T_0^S}{\left[D_L^{os} N_a (L^S)^2 + K_L K_B (T_0^S)^2 \right] \ln(H/R)}$
		$D_L^{os} \gg \beta^{os} V_m^S R$ $K_L \gg \frac{\beta^{os} L^S R}{T_0}$	2	$\frac{\beta^{os} (V_m^S)^3 \sigma N_a \alpha(\theta) \psi_1(\theta)}{[N_a L^S V_m^S + k_B T_0^S]}$	$\frac{\beta^{os} (V_m^S)^3 \sigma N_a}{3 [N_a L^S V_m^S + k_B T_0^S]}$
	II	$K_B \ll \frac{\beta^{os} L^S R}{T_0}$	4	$\frac{27}{32} \frac{K_{\text{II}} \sigma^5 T_0^S (V_m^S)^2 \psi_1(\theta)}{(L^S)^2 \ln(H/R_1)}$	$\frac{8}{27} \frac{K_{\text{II}} \sigma^5 T_0^S (V_m^S)^2}{(L^S)^2 \ln(H/R)}$
Исп., конд.	O, II	$K_L \gg \frac{I^{os} L^S R}{T_0}$ $K_{St} \gg \frac{I^{os} L^S R}{T_0}$	2	$\frac{I^{os} \sigma^5 (V_m^S)^3 \alpha(\theta) \psi_1(\theta)}{(L^S N_a V_m^S + K_B T_0^S)}$	$\frac{I^{os} \sigma^5 (V_m^S)^3}{3 (N_a V_m^S + K_B T_0^S)}$
	O	$M = \text{const}$	3	$\frac{8}{9} \frac{K_L \sigma^5 (V_m^S)^2 T_0^S \alpha(\theta) \psi_1(\theta)}{(L^S)^2}$	$\frac{8}{27} \frac{K_L \sigma^5 (V_m^S)^2 T_0^S}{(L^S)^2 \ln(H/R)}$
		$M = \frac{2R}{l_c}$	3	$\frac{16}{9} \frac{\hat{D}_I^{os} K_L (V_m^S)^2 \sigma T_0^S \alpha(\theta) \psi_1(\theta) \psi(\theta)}{[\hat{D}_I^{os} M (L^S)^2 \psi(\theta) + K_L k_B (T_0^S)^2 \sigma \alpha(\theta) \psi_1(\theta)]}$	$\frac{8}{27} \frac{K_L \sigma^5 T_0^S (V_m^S)^2}{(L^S)^2 \ln(H/R)}$
	II	$M = \text{const}$	3	$\frac{27}{32} \frac{\hat{D}_I^{os} \sigma^5 M (V_m^S)^2 K_{\text{II}} / T_0^S \psi_1(\theta)}{[\hat{D}_I^{os} M (L^S)^2 \ln(H/R_1) + K_{\text{II}} k_B (T_0^S)^2 \sigma \alpha]}$	$\frac{8}{27} \frac{\hat{D}_I^{os} \sigma^5 (V_m^S)^2 K_{\text{II}} / T_0^S M}{[\hat{D}_I^{os} M (L^S)^2 \ln(H/R) + K_{\text{II}} (T_0^S)^2 \sigma \alpha]}$
		$M = \frac{2R}{l_c}$	3	$\frac{27}{32} \frac{K_{\text{II}} T_0^S \sigma^5 (V_m^S)^2 \psi_1(\theta)}{(L^S)^2 \ln(H/R_1)}$	$\frac{8}{27} \frac{K_{\text{II}} \sigma^5 T_0 (V_m^S)^2}{(L^S)^2 \ln(H/R)}$

Дифф. вдоль ступеней

1	2	Условие	p	$A'_{\text{тр}}{}^{i,0s}$	$A''_{\text{тр}}{}^{i,0s}$
Дифф. II	O	$\lambda_{si} \gg R_1,$	3	$\frac{8 K_L \sigma^S T_0^S (V_m^S)^2 \alpha(\theta) \psi_1(\theta)}{(L^S)^2}$	$\frac{8 K_L \sigma^S T_0^S (V_m^S)^2}{27 (L^S)^2 \ln(H/R)}$
		$K_L \ll \frac{\beta_S^0 L}{T_0^S}$		$\frac{8 \beta_S^0 \sigma^S (V_m^S)^2 \psi(\theta)}{(L^S + K_B T_0^S)}$	$\frac{\beta_S^0 \sigma^S (V_m^S)^2}{2(L^S + K_B T_0^S)}$
		$\lambda_{si} \ll R_1,$		$\frac{8 \beta_S^0 N_n \sigma^S (V_m^S)^2 T_0 \alpha(\theta) \psi_1(\theta) \psi(\theta)}{9 \left[D_S^0 N_n (L^S)^2 \psi(\theta) + K_L k_B (T_0^S)^2 \alpha(\theta) \psi_1(\theta) \right]}$	$\frac{8 K_L \sigma^S T_0^S (V_m^S)^2}{27 (L^S)^2 \ln(H/R)}$
	II	$D_S^0 N_n \gg \beta_S^0$	$\lambda_{si} \ll R_1,$	4	$\frac{27 D_S^0 \sigma^S N_n K_n l T_0^S (V_m^S)^2 \psi_1(\theta)}{32 \left[D_S^0 N_n (L^S)^2 \ln(H/R_1) + K_n k_B (T_0^S)^2 \right]}$
$K_n l \gg \frac{\beta_S^0 L R}{T_0^S}$		$\lambda_{si} \gg R_1,$	$\frac{8 \beta_S^0 \sigma^S (V_m^S)^2 \psi(\theta)}{9 (L^S + K_B T_0^S)}$		$\frac{\beta_S^0 (V_m^S)^2 \sigma^S}{2(L^S + K_B T_0^S)}$
		$D_S^0 N_n \gg \beta_S^0$	4	$\frac{27 K_n l \sigma^S (V_m^S)^2 T_0^S}{32 (L^S)^2}$	$\frac{8 K_n l \sigma^S (V_m^S)^2 T_0^S}{27 (L^S)^2 \ln(H/R)}$
		$\lambda_{si} \ll R_1,$		$K_n \ll \frac{\beta_S^0 L R}{T_0^S}$	

— обобщенный коэффициент поверхностной диффузии при $\lambda_{si} \ll R_1^s$,
 $R_1^s = R^s \sin \theta$ — радиус основания частицы,

$$\beta_S^{os} = \left(\sum_{i=1}^{n^s} \frac{(p_i^s)^2}{\beta_{si} \xi_{i\infty}^S} \right)^{-1}$$

— обобщенный поверхностный удельный граничный поток,

$$\bar{D}_i^{os} = \left(\sum_{i=1}^{N^s} \frac{(p_i^s)^2 \lambda_{li}}{D_{li} K_{ai} \xi_{i\infty}^S} \right)^{-1}$$

— обобщенный коэффициент диффузии ступеней; $\beta_i, \beta_{si}, \bar{D}_{ai}, \bar{D}_{li}$ — соответствующие кинетические коэффициенты для i -компонента,

$$I_0^{os} = \left[\sum_{i=1}^{n^s} \frac{(p_i^s)^2 (2\pi m_i k_B T)^{1/2}}{P_{i\infty}^S} \right]^{-1}$$

— обобщенный поток испарения — конденсации фазы S ; $P_{i\infty}^S$ — равновесное давление пара i -компонента над частицей фазы S ; m_i — масса i -компонента, L_c^S — теплота сублимации фазы S ; M — число ступеней, пересекающих частицу; λ_{si} и λ_{li} — соответственно длины диффузионного пробега i -компонента по поверхности подложки и вдоль ступеней; K_{ai} — коэффициент адсорбции i -компонента у ступени; l_c — расстояние между ступенями; N_n — плотность мест для адсорбции на поверхности подложки, $N_n \sim 1/a^2$, a — параметр решетки подложки; N_a — полное число молекул в единице объема раствора.

В уравнениях (14)–(20) и коэффициентах $A_{\text{тр}}^{ios}$ и $A_{\text{тр}}^{iios}$ остаются неопределенными параметры $\xi_{i\infty}^s, \bar{\xi}_i, T_0^s, J^s, p_{i\infty}^s$. Именно благодаря этим параметрам «зацепляются» уравнения (3)–(9), поскольку один и тот же компонент i может входить в состав различных фаз. Поэтому, несмотря на формальное сходство законов (14)–(20) с законами эволюции однокомпонентных систем [2,3,6–8], между ними существует принципиальное различие.

Для определения этих параметров воспользуемся предельным видом уравнений (4)–(9), в которых положим $R_k^s = \infty$, т.е. что $\Delta_i^s = 0$ и $\Delta T^s = 0$.

Тогда имеем

$$\sum_i \nu_i^S J^S = Q_1 - \bar{\xi}_i, \quad (21)$$

$$\prod_{i=1}^{n^s} (\xi_i^S) \nu^S = K_\infty^S (T_0^S), \quad (22)$$

$$\frac{J_{iR}^S}{\nu_i^s} = \frac{J_i R}{\nu_i^{S'}}, \quad (23)$$

$$\Delta \xi^S = 0, \quad (24)$$

$$\Delta T^s = 0, \quad (25)$$

$$N_0 \sum_{S^i} L^S J^S = C_{p_{n,L} \rho_{n,L}} l (\bar{T} - \bar{T}^0), \quad (26)$$

$$K_\infty^S = \varphi^S(T_0^S). \quad (27)$$

Соотношения (21)–(27) могут одновременно удовлетворяться только при условиях

$$\bar{\xi}_i = \xi_{i\infty}^{S^1} = \xi_{i\infty}^{S^2} \dots = \xi_{i\infty}^{S^{n^S}} = \xi_{i\infty}, \quad (28)$$

$$\bar{T} = T_0^{S^1} = T_0^{S^2} \dots = T_0^{S^{n^S}} = T_0. \quad (29)$$

Эти условия означают, что существуют только частицы тех химических соединений, у которых равновесные концентрации общих компонентов и температуры равны. Таким образом, асимптотически концентрации компонентов и равновесная температура на поверхности частиц не зависят от сорта частиц. Эти «кинетические» условия, полученные асимптотически, соответствуют «термодинамическим» условиям сосуществования фаз, так как из условий (28) и (29) следует равенство химических потенциалов i -го компонента в соответствующих фазах.

Таким образом, для определения ξ_i , T_0 и J^S из системы (21)–(27) остаются только уравнения

$$\sum_{S^i} \nu_i^S J^S = Q_1 - \xi_i, \quad (30)$$

$$\prod_{i=1}^{n^S} [\xi_i]^{\nu_i^S} = K^S(T_0), \quad (31)$$

$$N_0 \sum_{S^i} L^S J^S = C_{p_{n,L} \rho_{n,L}} l (T_0 - \bar{T}^0), \quad (32)$$

$$K_\infty^S = \varphi^S(T_0). \quad (33)$$

Перепишем уравнения (30)–(33) в виде

$$\frac{1}{Q_i} \sum_{S^i} \nu_i^S J^S = 1 - X_{i\infty}, \quad X_{i\infty} = \frac{\xi_{i\infty}}{Q_i}, \quad (34)$$

$$\prod_{i=1}^{N^S} (X_{i\infty})^{\nu_i^S} = \frac{K_\infty^S(T_0)}{\prod_{i=1}^{n^S} Q_i^{\nu_i^S}} = \tilde{K}_\infty^S(T_0), \quad (35)$$

$$T_0 = \frac{N_0 \sum_{S^i} L^S J^S}{C p \rho_{n,l}} + \bar{T}^0, \quad (36)$$

$$\tilde{K}^S = \tilde{\varphi}^S(T_0), \quad \tilde{\varphi}^S(T_0) = \frac{\varphi^S(T_0)}{\prod_{i=1}^{n^S} Q_i^{\nu_i^S}}. \quad (37)$$

Решая систему уравнений (34)–(37), можно определить ξ_i , T_0 и J^S , а также найти области сосуществования фаз.

4. Области сосуществования фаз

Подставим уравнение (34) в (35), получим

$$\prod_{i=1}^{n^S} \left(1 - \frac{1}{Q_i} \sum_{S^i} \nu_i^S J^S \right)^{\nu_i} = \tilde{K}_\infty(T_0). \quad (38)$$

Перепишем уравнение (36), определяющее равновесную температуру системы:

$$T_0 = \frac{N_0 \sum_{S^i} J^S L^S}{C_{\rho_{n,L}} \rho_{n,L} l} + \bar{T}_0. \quad (39)$$

Уравнения (38) и (39) определяют области сосуществования фаз. Из этих уравнений можно видеть, что полиномы, стоящие в левой части уравнения (38), являются монотонно изменяющимися (в физической области $1 \geq X_i \geq 0$) функциями, и в пространстве переменных J^S в этой области образуют незамкнутые гиперповерхности с кривизной одного знака. Если $J^S < 0$, то в выражении (38) следует положить $J = 0$, так как J^S может быть только положительной величиной, и соответствующий закон действующих масс в системе (38) и (39) не нужно рассматривать, поскольку для такой системы раствор будет ненасыщенным. Если же в результате решения окажется, что

$$X_i = 1 - \frac{1}{Q_i} \sum_{S^i} \nu_i^S J^S > 1,$$

то твердый раствор является ненасыщенным для всех химических соединений, в которых содержится i -компонент. В этом случае, как видно из (34), следует положить все $J^S = 0$ и не рассматривать соответствующие законы действующих масс в уравнении (35), а систему (38) и (39) решать заново с числом уравнений, меньшим на S^i . Если система уравнений (38) и (39) распадается на несколько подсистем, не содержащих общих компонентов, то это означает, что для них процесс коалесценции протекает независимо.

Для определения областей сосуществования фаз необходимо найти границы областей сосуществования всех возможных K фаз в пространстве начальных количеств компонентов Q_i и температуры T^0 , этими границами являются гиперповерхности размерности $N + 1$. Уравнения, определяющие эти гиперповерхности, получаются из системы (38) и (39)

$$J^S = J^S(Q_1, \dots, Q_N, \bar{T}^0),$$

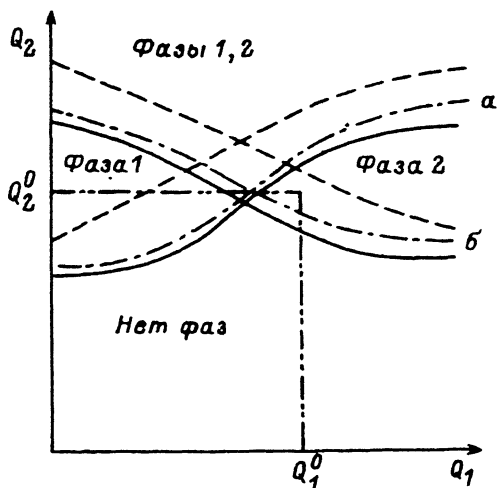
и полагая J^S равным нулю, получаем

$$J^S(Q_1, \dots, Q_N, \bar{T}^0) = 0. \quad (40)$$

Эта гиперповерхность делит $N + 1$ -мерное пространство Q_i и \bar{T}^0 на две области. Там, где $J^S < 0$ (под поверхностью), твердый раствор не

Схема фазовой диаграммы эволюции двухфазной трехкомпонентной дисперсной системы в адиабатических условиях в проекции на плоскость Q_1 и Q_2 ($\bar{T}^0 = \text{const}$, $Q_3 = \text{const}$).

1 и 2 — фазы, а и б — границы фаз, Q_1^0 и Q_2^0 — некоторые начальные количества компонентов. Сплошные линии показывают границы областей этих фаз при $T^0 = \text{const}$. Штрихпунктирными линиями отмечены границы областей существования фаз в конце процесса коалесценции при температуре T . Штриховыми линиями отмечены границы существования фаз при начальной температуре T^0 .



насыщен и фазы нет. В области $J^S > 0$ раствор для S фазы пересыщен, а фаза выпадает в виде выделений. Физической областью значений Q_i , T^0 является область $Q_i > 0$, $\bar{T}^0 > 0$ и $\sum_{i=1}^N Q_i < 1$, которая гиперповерхностями всех возможных фаз будет разбита на соответствующие области. Для значений Q_i и \bar{T}^0 , лежащих внутри областей, существуют, очевидно, только фазы, для которых $J^S(Q_i, \dots, Q_N, \bar{T}^0) > 0$. С повышением температуры эти области изменяются. При этом надо иметь в виду, что при разрезе $N + 1$ -мерного пространства, в котором существуют фазы, плоскостью $T^0 = \text{const}$, фазы существуют над поверхностями $J^S = J^S(Q_1, \dots, Q_N) > 0$ в пространстве Q_i и $T^0 = \text{const}$, а под поверхностями они отсутствуют. Это связано с тем, что J^S имеет различную зависимость от Q_i и T^0 . При увеличении Q_i значения J^S также увеличиваются, а при увеличении T^0 они уменьшаются.

Алгебраические уравнения для определения J^S (уравнения (38) и (39)) нелинейны, и из их решения нужно отбирать в каждой точке пространства Q_i и T^0 только те решения, которые удовлетворяют физическим условиям, поэтому гиперповерхность $J^S = 0$ в общем случае будет кусочно-непрерывной. Если необходимо найти гиперповерхность, разделяющую области сосуществования и отсутствия фаз, содержащих i -компонент, то для этого надо найти из (34)–(37) $X_i = X_i(Q_1, \dots, Q_N, T^0)$ и приравнять его значение единице, что соответствует насыщенному раствору для i -компонента.

На рисунке в проекции на плоскость Q_1 и Q_2 ($Q_3 = \text{const}$, $\bar{T}^0 = \text{const}$) схематично показаны границы областей существования фаз в двухфазной трехкомпонентной системе, в которой компонент $i = 2$ входит в обе фазы. Как видно из этого рисунка, с изменением температуры эти области смещаются.

Если рассматривается расплав, в котором растворитель сам участвует в химических реакциях, то в уравнениях (30)–(37) концентрация его запишется как $1 - \sum_{i=1}^N \xi_i$ (если концентрация записана в мольных долях).

В заключение выражаю искреннюю признательность В.В.Слезову за многочисленные обсуждения затронутых в статье вопросов и постоянное внимание к моей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-03-5351).

Список литературы

- [1] Трусов Л.И., Холмянский Д.А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 120 с.
- [2] Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. В. 3. С. 489-525.
- [3] Chakraverty V.K. // J. Chem. Sol. 1967. V. 28. N 12. P. 2407-2420.
- [4] Коропов А.В., Слезов В.В., Сагалович В.В. // Поверхность. 1982. № 2. С. 63-72.
- [5] Kukushkin S.A. // Thin Solid Films. 1992. V. 207. P. 302-312.
- [6] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479-492.
- [7] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2987-2991.
- [8] Кукушкин С.А. // Поверхность. 1986. № 10. С. 53-60.
- [9] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3657-3666.
- [10] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3416-3420.
- [11] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // Поверхность. 1989. № 4. С. 38-47.
- [12] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // Поверхность. 1990. № 11. С. 22-26.
- [13] Кукушкин С.А. // Поверхность. 1984. № 10. С. 36-44.
- [14] Кукушкин С.А. // Поверхность. 1986. № 7. С. 136-139.

Институт проблем машиноведения РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
25 декабря 1992 г.
В окончательной редакции
22 января 1993 г.