

УДК 536.422

©1993

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

С.А. Кукушкин

Исследуется кинетика релаксации избыточной поверхностной энергии в ансамблях многокомпонентных и многофазных дисперсных частиц (ДЧ), находящихся на поверхности твердых тел — подложек при поступлении (отводе) на их поверхность вещества и тепла. ДЧ появляются как промежуточный этап в процессе роста многокомпонентных пленок. Показано, что в процессе эволюции ансамблей ДЧ происходит своеобразное взаимодействие между ДЧ обобщенным полем адатомов на подложке, потоками поступающего на подложку вещества и потоками тепла, выделяющегося в процессе роста ДЧ и отводимого от подложки.

Получена и решена система уравнений, описывающая эволюцию распределения ДЧ по размерам и составу в зависимости от интенсивности поступления материала на подложку и ее охлаждения. Найденны законы изменения среднего размера, плотности и функции распределения ДЧ по размерам и составу во времени. Получены общие уравнения, определяющие области сосуществования фаз в пространстве концентраций и температуры. Рассчитаны зависимости степени заполнения подложки ДЧ, времени их слияния и толщина образующихся сплошных пленок. Показана реальная возможность управления составом и структурой пленок при помощи изменения степени охлаждения подложки и мощности подачи материала.

В данной статье будет продолжена начатая в [1] тема, посвященная исследованию эволюционных процессов, протекающих в ансамблях многокомпонентных и многофазных дисперсных частиц (ДЧ). В [1] было показано, что такие ДЧ возникают на промежуточных стадиях роста пленок. Структура и состав пленок во многом определяются механизмами эволюции, реализующимися в ансамблях ДЧ. В [1] была изучена эволюция ансамблей ДЧ, находящихся в замкнутых — консервативных — системах, что позволило нам подробно выявить физические процессы, протекающие при этом. Однако реальные пленки растут в открытых системах при непрерывной подаче вещества и отводе (подводе) тепла.

Цель данной работы — исследование эволюционных процессов, протекающих в ансамблях ДЧ, находящихся на поверхности твердых тел, на которую поступает (отводится) вещество и тепло, и на основании этого построение теоретических основ управления структурой и составом сплошных пленок.

1. Постановка задачи и основная система уравнений

Пусть на поверхности твердого тела — подложке — находится ансамбль ДЧ. ДЧ являются фазами различных химических соединений, образованных из N компонентов, которые находятся в среде, окружающей частицы. Этой средой является либо пар над поверхностью подложки, либо раствор-расплав, если речь идет о росте пленок из растворов и расплавов. В общем случае число фаз равно K . ДЧ имеют форму либо сферического сегмента, либо плоского диска-цилиндра. Поверхность, на которой находятся ДЧ, может содержать линейные дефекты — ступени.

Таким образом, постановка задачи полностью совпадает с постановкой задачи, рассмотренной в [1], за исключением того, что теперь на подложку могут подводиться (отводиться) вещество и тепло. В общем случае число подводимых (отводимых) к подложке компонентов равно N , т.е. соответствует числу компонентов, находящихся во всех ДЧ. При этом как поток компонентов, так и поток тепла могут быть нарастающими во времени, постоянными или затухающими [2-7]. В общем случае каждый из потоков компонентов может меняться независимо от других.

Из [5] известно, что в общем случае на поздней стадии эволюции ансамбля ДЧ — стадии коалесценции — любые источники (стоки) вещества и тепла могут быть представлены в виде $g_{D_i} t^{n_1-1}$, $g_T t^{n_2-1}$. Здесь g_{D_i} и g_T — мощность источников (стоков) компонента i и тепла; t — время; n_1, n_2 — показатели степени, любые, не обязательно целые числа. Если $0 < n_1 < 1$ и $0 < n_2 < 1$, то источники (стоки) являются затухающими, а при $n_1 \geq 1$ и $n_2 \geq 1$ — незатухающими.

Обобщим систему уравнений (3)-(9) из работы [1] на случай эволюции ансамбля ДЧ в открытых системах. Для этого введем в уравнение баланса массы (4) источник (или сток) компонента i , а в уравнение баланса — источник (сток) тепла. В результате получим

$$\frac{\partial f^S(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(f^S(R, t) \frac{dR^S}{dt} \right) = 0, \quad f_0^S = f^S(R, 0), \quad (1)$$

$$\frac{d\bar{\xi}_i}{dt} + \sum_{S^i} \frac{\kappa}{N_0} \int_0^\infty f^S(R, t) R^{2-m} h^m j_{DR}^S dR = |g_{D_i}| t^{n_1-1}, \quad (2)$$

$$\prod_{i=1}^{n^S} (\xi_{iR})^{\nu_i^S} = K_R^S (T_R^S), \quad (3)$$

$$\frac{J_{iR}^S}{\nu_i^S} = \frac{J_{iR}^S}{\nu_i^S}, \quad (4)$$

$$\frac{d(\bar{T}C_{p_{n,L}} \rho_{n,L})}{dt} - \sum_{S=1}^K \kappa \int_0^\infty f^S(R, t) R^{2-m} h^m J_{iR}^S dR = |g_T| t^{n_2-1}, \quad (5)$$

$$L^S \sum_{i=1}^{n^S} J_{iR}^S \nu_i^S = J_{T,R}, \quad (6)$$

$$K_R^S = \varphi^S(T_R^S). \quad (7)$$

Здесь $f^S(R, t)$ — функция распределения частиц фазы S по размерам; f_0^S — начальная функция распределения; R, h — соответственно радиус и высота частицы фазы S ; N_0 — плотность позиций для адсорбции на поверхности подложки $N_0 = N_n$ (или полное число атомов в расплаве $N_0 = N_n$), если рассматривается кристаллизация расплавов; J_{iR}^S — поток атомов i -компонента, выделяющегося в процессе роста фазы S ; $\bar{\xi}_i$ — средняя концентрация i -компонента на подложке (или в объеме расплава); L^S — теплота химической реакции, выделяющейся при росте частиц фазы S на одну молекулу фазы S ; T — средняя температура подложки (расплава); T_R — температура на поверхности частицы радиуса R ; $C_{p_{n,L}}, \rho_{n,L}$ — соответственно теплоемкость и плотность подложки (расплава); $m = 0$ и $\kappa = 2\pi(1 - \cos \theta)$ для частиц, имеющих форму сферического сегмента; $m = 1$ и $\kappa = 2\pi$ для частиц, имеющих форму плоского диска; θ — краевой угол; ν_i^S — стехиометрический коэффициент i -компонента фазы S ; l — толщина слоя, в котором происходит процесс коалесценции [1]; $|g_{Di}|$ и $|g_T|$ — соответственно мощности потоков i -го компонента и тепла; n_1 и n_2 — показатели степени затухания; $g_{Di} > 0$ и $g_T < 0$ при поступлении вещества в систему и отводе тепла от нее; $g_{Di} < 0$ и $g_T > 0$ при отводе вещества от системы и подводе к ней тепла.

Проинтегрируем уравнения (2) и (5) по времени. Получим

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_i^S - \bar{\xi}_i^S(0) + \sum_{S^i} \frac{p_i^S}{V_m^S N_0} \psi \int_0^\infty f^S(R, t) R^{3-m} h^m dR - \\ - \sum_{S^i} \frac{p_i^S}{V_m^S N_0} \frac{\psi}{(3-m)l} \int_0^\infty f_0^S R^{3-m} h^m dR = \frac{|g_{Di}| t^{n_1}}{n_1}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} (\bar{T} - \bar{T}(0)) C_{p_{n,L}} \rho_{n,L} l - \sum_{S=1}^K \frac{\psi L^S}{V_m^S N_0 (3-m)} \int_0^\infty f^S(R, t) R^{3-m} h^m dR + \\ + \sum_{S=1}^K \frac{\psi L^S}{V_m^S (3-m)} \int_0^\infty f_0^S R^{3-m} h^m dR = \frac{|g_t| t^{n_2}}{n_2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\psi = 2\pi[\psi(\theta)]^{-1}$ для ДЧ в форме сферического сегмента и $\psi = 2\pi$ для ДЧ в форме цилиндра, $\psi(\theta) = 2(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-1}$.

Обозначим

$$Q_{i0} = \bar{\xi}_i^S(0) + \frac{\psi}{N_0(3-m)} \sum_{S^i} \frac{p_i^S}{V_m^S} \int_0^\infty f_0^S R^{3-m} h^m dR,$$

$$\bar{T}^0 = \bar{T}(0) + \frac{\psi}{N_0(3-m)l} \sum_{S=1}^K \frac{L^S}{V_m^S} \int_0^\infty f_0 R^{3-m} h^m dR.$$

Тогда

$$\frac{\psi}{N_0(3-m)} \sum_{S_i} \frac{p_i^S}{V_m^S} \int_0^\infty f^S(R, t) R^{3-m} h^m dR = \sum_{S_i} \nu_i J^S = Q_{i0} - \bar{\xi}_i + \frac{|g_{Di}| t^{n_1}}{n_2}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\psi}{C_{p_{n,L}} \rho_{n,L} (3-m) l} \sum_{S=1}^K \frac{L^S}{V_m^S} \int_0^\infty f_0^S R^{3-m} h^m dR &= \frac{\psi}{C_{p_{n,L}} \rho_{n,L} (3-m) l} \sum_{S=1}^K \frac{L^S J^S}{V_m^S} = \\ &= \bar{T} - \bar{T}^0 - \frac{|g_T| t^{n_1}}{n_2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Перепишем уравнение (10) в более удобном для анализа виде. Для этого добавим в его левую и правую части все равновесные концентрации $\xi_{i\infty}$ компонентов n^S , входящие в S фазу, все концентрации ξ_i , входящие в S фазу, и все n^S источников компонентов g_{Di} , входящие в S фазу, со своими стехиометрическими коэффициентами. В результате получим

$$Q_0^S + \frac{g_D^S t^{n_1}}{n_1} = \Delta^S(t) + \frac{\psi}{(3-m)V_m^S N_0} \int_0^\infty f^S(R, t) R^{3-m} h^m dR. \quad (12)$$

Здесь Q_0^S — полное начальное количество вещества фазы S в системе,

$$\Delta^S(t) = \sum_{i=1}^{n^S} p_i^S (\bar{\xi}(t) - \xi_{i\infty})$$

— пересыщение относительно фазы S ,

$$g_D^S = \sum_{i=1}^{n^S} p_i^S g_{Di}$$

— мощность потока фазы S при $t = 0$. Уравнение типа (12) необходимо записать для всех K фаз, т.е. его нужно просуммировать по всем K фазам.

Подставим значение $\sum_{S=1}^K L^S J^S$ из уравнения (11) в уравнение (12), умножим его на L^S и просуммируем по всем K фазам. Получим

$$\sum_{S=1}^K L^S Q_0^S + \sum_{S=1}^K \frac{L^S g_D^S t^{n_1}}{n_1} = \sum_{S=1}^K L^S \Delta^S(t) + \left(\bar{T} - \bar{T}^0 - \frac{|g_T| t^{n_2}}{n_2} \right) C_{p_{n,L}} \rho_{n,L} l. \quad (13)$$

При $t \rightarrow \infty$, как уже нами было показано, $\Delta^S(t) \rightarrow 0$, а

$$\sum_{S=1}^K L^S Q_0^S \quad \text{и} \quad (\bar{T} - \bar{T}^0) C_{p_{n,L}} \rho_{n,L}$$

по сравнению с потоками вещества и тепла можно пренебречь. Тогда получим

$$\frac{t^{n_1}}{n_1} \sum_{S=1}^K L^S |g_D^S| = C_{p_{n,L}} \rho_{n,L} |g_T| \frac{t^{n_2}}{n_2}. \quad (14)$$

Отсюда следует, что на стадии коалесценции

$$\sum_{S=1}^K L^S |g_D^S| = |g_T|, \quad n_1 = n_2,$$

т.е. мощности источников (стоков) всех фаз и тепла связаны друг с другом и изменяться во времени они должны по одному и тому же закону. В противном случае процесс коалесценции будет нарушен.

Это приводит к следующим выводам.

1. Если в систему, находящуюся на стадии коалесценции, поступает вещество, например фаза j , с мощностью $g_{Dj} > 0$, а внешние стоки тепла отсутствуют $|g_T| = 0$, то в самой системе возникнут источники тепла с мощностью, равной $g_T = -g_{Dj} N_0 L^j$, и с тем же показателем n . Выделяющееся тепло будет повышать температуру всей системы и соответственно равновесные концентрации всех K фаз таким образом, что внешние источники вещества будут подавлены. Однако в отличие от бинарной системы [5] при этом может произойти перераспределение компонентов между фазами, а также исчезновение отдельных фаз. Вопрос о том, какие фазы в этом случае останутся, а какие растворятся, будет рассмотрен нами ниже. В противоположном случае, когда $g_{Dj} < 0$, возникнут стоки тепла с мощностью $g_T = g_{Dj} N_0 L^j$, которые компенсируют сток вещества.

2. Если источники (стоки) всех фаз отсутствуют, а тепло отводится (подводится) от (к) системы, то возникнет ситуация, аналогичная рассмотренной в п.1.

3. Если источники (стоки) одной из K фаз отсутствуют, например фазы j , а тепло отводится (подводится) от (к) системы с мощностью g_T , то в самой системе возникнут источники вещества фазы j с мощностью

$$g_D^j = \left(g_T - N_0 \sum_{S=1}^K L^S g_D^S \right) / L^j N_0. \quad (15)$$

4. Если температура системы, в которой идет процесс коалесценции, остается постоянной, то от системы должно отводиться тепло. Из уравнения (13) следует, что тепло должно отводиться по закону

$$g_T t^n = N_0 t^n \sum_{S=1}^K L^S g_D^S + N_0 n \sum_{S=1}^K L^S \Delta^S(t). \quad (16)$$

При этом процесс коалесценции будет протекать в изотермических условиях [2,3]. Это приведет к тому, что все поступающее в систему вещество будет выпадать в виде новой фазы.

5. Если потребовать, чтобы коалесценция протекала в изоконцентрационных условиях [4], то необходимо, чтобы в систему поступали источники вещества с мощностью $\sum_{S=1}^K g_D^S t^n$, где $n = 3/(p-1)$, а тепло не отводилось. При этом процесс коалесценции будет протекать только за счет снижения переохлаждения.

В работе [1] показано, что ΔT и $\Delta_i \xi^S$ изменяются во времени как

$$\Delta T = \bar{T}(t) - T_0^S = \frac{2\sigma^S V_m^S T_0^S}{L^S} [\bar{R}^S(t)]^{-1/p}, \quad (17a)$$

$$\Delta_i \xi^S = \bar{\xi}_i(t) - \xi_{i\infty}^S = \frac{2\sigma^S V_m^S \xi_i^S}{k_B T_0^S} [\bar{R}^S(t)]^{-1/p}. \quad (17b)$$

Здесь σ^S — поверхностное натяжение фазы S ; $\xi_{i\infty}^S$ и T_0^S — равновесная концентрация и равновесная температура; k_B — константа Больцмана; $\bar{R}^S(t)$ — средний радиус выделений фазы S в ансамбле; p — показатель степени, он зависит от механизма тепломассопереноса, реализующегося в системе. Как показано в работе [1], p может принимать значения $p = 2, 3$ и 4 . Таким образом, если $\sum_{S=1}^K g_D^S L^S = 0$, то n в уравнении (16) должно быть равным $n = 1/p$, для того чтобы температура системы была постоянной.

6. Если от системы тепло отводится с мощностью, меньшей, чем g_T , а источники фаз есть, то в системе будет происходить выделение тепла, которое будет подавлять источники всех фаз ровно на столько, чтобы количество тепла, выделяющегося при росте выделений, соответствовало теплу отводимому.

7. Для создания источников вещества заданной мощности $\sum_{S=1}^K g_D^S L^S$ можно не только подводить в систему вещество, но и отводить от нее тепло по закону, описываемому уравнением (14). В этом случае, однако, возможно получение только источников всех фаз одновременно. Отметим также и то, что отвод тепла может быть только таким, чтобы он не привел к понижению температуры системы. В противном случае процесс коалесценции нарушится (пересыщение и переохлаждение не будут уменьшаться [2-4]).

8. Если необходимо, чтобы коалесценция в системе происходила в неизотермических условиях, то нужно нагревать систему (без источников вещества) по закону

$$T(t) = T_0^S + \frac{2\sigma^S T_0^S}{L^S} [\bar{R}^S(t)]^{-1/p}, \quad (18)$$

что следует из уравнения (17a).

В заключение отметим, что уравнения (17a) и (17b) описывают изменение переохлаждения и пересыщения только для случая затухающих источников. При незатухающих источниках вид функций $\Delta^S T$ и $\Delta^S \xi$ останется тем же, однако зависимость $\bar{R}^S(t)$ будет несколько иной. Эта зависимость приведена нами в работах [2-5] для случая изотермической и «тепловой» коалесценции. Для того чтобы воспользоваться этими зависимостями, необходимо в соответствующих уравнениях, определяющих

R^S как функцию времени, заменить константы A_p на обобщенные константы A_p^{os} , полученные нами в [1]. Вид функций распределения, зависимость плотности выделений фазы S от времени и другие параметры, характеризующие дисперсные системы при затухающих и незатухающих источниках, можно найти в работах [1-4], поскольку проведенный в работе [1] анализ показал, что авсамбль выделений каждой фазы S из K фаз эволюционирует к асимптотическому значению функций распределения, формально аналогичному однокомпонентной функции распределения. Изменяются только коэффициенты распределения и коэффициенты, входящие в зависимость среднего и критического радиуса выделений от времени, о чем мы уже упоминали выше.

Существенным отличием многокомпонентных систем от однокомпонентных является то, что параметры, входящие в коэффициенты, характеризующие зависимость среднего и критического размера от времени, сами зависят от таких величин, как равновесные концентрации компонентов, равновесных температур существования фаз T_0^S , а также от количества вещества, находящегося в выделениях. В работе [1] было показано, что для нахождения этих величин необходимо решить систему уравнений (1)-(7) при $t \rightarrow \infty$. При этом можно не только найти значения этих величин, но и определить области сосуществования фаз в многокомпонентной и многофазной системах. Исходя из системы уравнений (2)-(7), обобщим результаты, полученные в [1], на случай открытых систем и получим систему уравнений, позволяющую определять области сосуществования фаз.

2. Области сосуществования фаз

Перепишем уравнения (2)-(7) при $t \rightarrow \infty$. Получим

$$Q_{in}(t) = \xi_{i\infty} + \sum_{S^i} \nu_i^S J^S, \quad (19)$$

$$\prod_{i=1}^{n^S} (\xi_{i\infty})^{\nu_i} = K_{\infty}^S(T_0), \quad (20)$$

$$N_0 \sum_{S=1}^K L^S J^S = C_{p_{n,L}} \rho_{n,L} l (T_0 - \bar{T}^0) + \frac{|g_T|}{n} t^n, \quad (21)$$

$$K_{\infty}^S = \varphi^S(T_0), \quad (22)$$

где

$$Q_{in}(t) = Q_{i0} + \frac{|g_{Di}|}{n} t^n,$$

$$Q_{in}(t) = \bar{T}^0 + \frac{|g_T| t^n}{nC_{p_{n,L}} \rho_{n,L} l}.$$

Здесь мы учли доказанное в [1] условие, что при $t \rightarrow \infty$

$$\bar{T} = T_0^{S^i} = T_0^{S^n S} = \dots T_0,$$

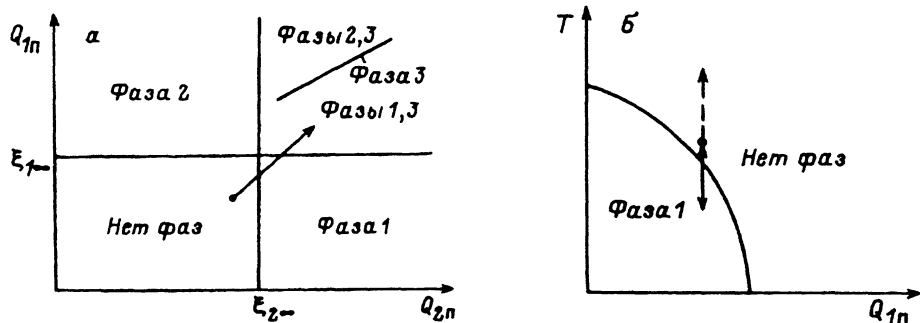


Схема фазовой диаграммы эволюции многокомпонентной дисперсной системы.

a — в проекции на плоскость Q_{1n} и Q_{2n} и $T^0 = \text{const}$,
b — в проекции на плоскость T и Q_{1n} ($Q_{in}(i=1) = \text{const}$). Нуль указывает начальное состояние системы; $\xi_{1\infty}$, $\xi_{2\infty}$ — равновесные концентрации первого и второго компонентов. Стрелками указаны направления движения системы при наличии источников (стоков) компонентов и тепла.

$$\bar{\xi}_i = \xi_{i\infty}^{S^i} = \xi_{i\infty}^{S^{n^S}} = \dots \xi_{i\infty}$$

Система уравнений (19)–(22) позволяет найти T_0 , $\xi_{i\infty}$ и J^S и соответственно области сосуществования фаз. Эта система уравнений является алгебраической, поэтому она может быть легко решена с помощью ЭВМ.

Параметры $\xi_{i\infty}$, T_0 и J^S определяются наложением областей существования фаз, которые ограничены кусочно-непрерывными гиперповерхностями размерности $N+1$ в пространстве количеств компонентов и температуры. Отличие открытой системы от замкнутой, рассмотренной нами в [1], состоит в том, что для нее, кроме начальных количеств компонентов и температуры, необходимо учитывать потоки компонентов и тепла, поступающие (отводимые) в систему.

На рисунке, *a* представлена схема фазовой диаграммы состояния дисперсной системы в проекции Q_{1n} и Q_{2n} в случае, когда тепло, выделяющееся в процессе роста частиц, отводится и температура системы остается постоянной. На рисунке, *b* изображена та же самая диаграмма в проекции Q_{in} и T ($Q_{in,i \neq 1} = \text{const}$).

Из решения уравнений (19)–(22) можно определить области сосуществования и устойчивости фаз, найти, переходит ли система с течением времени из одной области фаз в другую, а также время, которое она проводит в каждой из областей.

Всякий переход системы из одной области сосуществования фаз в другую требует нового рассмотрения системы с начальными условиями, соответствующими переходу. При этом поведение системы после наступления коалесценции для всех новых сосуществующих фаз подчиняется тем же решениям для среднего и критического радиуса, плотности и функций распределения выделений по размерам.

В заключение определим J , T_0 и ξ_i для однофазной двухкомпонентной системы, у которой $\nu_1 = \nu_2 = 1$. Это единственная система, которая может быть аналитически решена (приближенно) в случае открытых дисперсных систем. Более сложные системы могут быть проанализированы на ЭВМ. Это связано с тем, что, хотя система уравнений (19)–(22) и является алгебраической, она все же трансцендентная. Из (19)–(22) для

нее имеем

$$\left(Q_{10} + \frac{|g_{D1}|}{n}t^n - J\right) \left(Q_{20} + \frac{|g_{D2}|}{n}t^n - J\right) = K_{\infty}(T_0).$$

Раскладывая в ряд $K_{\infty}(T_0)$ по малому параметру $LJN_0/(C_{p\rho T}Q_{in}(t)l)$ около точки \bar{T}^0 и оставляя только член с первой степенью J , получим

$$J = \frac{A - Q_{1n}(t)Q_{2n}(t) + \frac{AE(g_T)t^n}{k_B(\bar{T}^0)^2 n C_{p_n, L} \rho_{n, L} l}}{\left\{ \frac{AELN_0}{k_B(\bar{T}^0)^2 C_{p_n, L} \rho_{n, L} l} - [Q_{1n}(t) + Q_{2n}(t)] \right\}}, \quad (23)$$

$$\xi_1 = Q_{1n}(t) - J, \quad (24)$$

$$\xi_2 = Q_{2n}(t) - J, \quad (25)$$

$$T_0 = \frac{N_0 J L}{C_{p_n, L} \rho_{n, L}} + \bar{T}^0 - \frac{|g_T|}{n C_{p_n, L} \rho_{n, L} l} t^n, \quad (26)$$

где

$$Q_{in}(t) = Q_{i0} + \frac{|g_{Di}|}{n}t^n, \quad Q_{тп}(t) = \bar{T}^0 + \frac{|g_T|t^n}{n C_{p\rho T} l},$$

$$A = \text{const} \exp\left(-\frac{E}{k_B \bar{T}^0}\right),$$

const — величины, входящие в $K_{\infty}(T_0)$ и не зависящие от температуры.

Приравнявая $J = 0$, найдем границу области существования фазы, а отсюда и соотношение между $Q_{1n}(t)$, $Q_{2n}(t)$ и $Q_{тп}(t)$, определяющее эту область. Аналогично мы поступали в работе [1] при определении границ областей существования фаз. Из (24) при $J = 0$ имеем

$$A = \frac{Q_{1n}(t)Q_{2n}(t)}{1 + \frac{E|g_T|t^n}{k_B(\bar{T}^0)^2 n C_{p_n, L} \rho_{n, L} l}}. \quad (27)$$

С другой стороны, $A = \text{const} \exp(-E/k_B T)$. Решая уравнение (27) относительно \bar{T}^0 и подставляя найденное решение в (24)–(26), получим связь между \bar{T}^0 , g_{Di} , ξ_1 , ξ_2 и J , т.е. определим равновесную температуру, при которой фаза существует, если температура системы $T < T_0$, и фаза отсутствует, если $T > T_0$.

3. Средняя толщина и время образования сплошных пленок. Степень заполнения подложки

Для вычисления зависимостей степени заполнения подложки ДЧ и средней толщины сплошных пленок от времени, а также оценки времени «зарастания» подложки, т.е. времени, при котором образуются сплошные пленки при наличии источников вещества, поступающего на подложку, обобщим результаты, полученные в работах [3,6,7] на случай роста

многокомпонентных и многофазных пленок в неизотермических условиях.

Опуская промежуточные выкладки, приведем только конечные результаты.

Источники с $0 < n < 3/p$.¹ Средняя толщина пленки для ДЧ любой формы

$$\bar{d} = \sum_S \frac{V_m^S g_0 t^n}{n}. \quad (28)$$

Время образования сплошной пленки ДЧ в форме сферического сегмента

$$t \sim \left[\sum_S \frac{2 (A_p^{ios})^{1/p} n}{V_m^S g_0 \psi_1(\theta) \sin^2 \theta} \right]^{1/(n-1/p)}, \quad \theta \leq \pi/2, \quad (29)$$

$$t \sim \left[\sum_S \frac{(A_p^{ios})^{1/p} n}{V_m^S g_0^S} \right]^{1/(n-1/p)}, \quad \theta > \pi/2, \quad (29a)$$

ДЧ в форме цилиндра

$$t \sim \left[\sum_S \frac{(A_p^{ios})^{1/p} n}{V_m^S g_0^S} \right]^{1/(n-1/p)} \quad (29b)$$

Степень заполнения подложки ДЧ в форме сферического сегмента

$$\eta(t) = \sum_S \frac{K_n B_n V_m^S g_0 \sin^2 \theta}{(A_p^{ios})^{1/p} t^{(1/p-n)} n}, \quad \theta \leq \pi/2, \quad (30)$$

$$\eta(t) = \sum_S \frac{K_n B_n V_m^S g_0^S}{A_p^{ios} t^{(1/p-n)} n}, \quad \theta > \pi/2, \quad (30a)$$

ДЧ в форме цилиндра

$$\eta(t) = \sum_S \frac{K_n B_n V_m^S g_0^S}{A_p^{ios}}. \quad (30b)$$

Здесь

$$K_n = \left[\kappa \int_0^{p/(p-1)} P_p(u) u^3 du \right]^{-1},$$

$$B_n = \int_0^{p/(p-1)} P_p(u) u^2 du,$$

¹ n — степень затухания источников; p определяется механизмом тепло-массопереноса, может принимать значения $p = 2, 3$ или 4 (см. таблицу в [1]).

$$\kappa = (\pi/3)(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

для ДЧ в форме сферического сегмента и $\kappa = \pi$ для ДЧ в форме цилиндра, θ — краевой угол, $K_n B_n \sim \psi_1(\theta)/2$ для ДЧ в форме сферического сегмента и $K_n B_n \sim 1$ для ДЧ в форме цилиндра. Остальные обозначения были нами приведены выше.

Источники с $3/p \leq n < 3/(p-1)$. При источниках такой интенсивности толщина пленки рассчитывается по уравнению (29) для ДЧ, имеющих форму как сферического сегмента, так и цилиндрическую.

Время образования сплошной пленки ДЧ в форме сферического сегмента

$$t \sim \left[\sum_S \frac{2n}{V_m^S g_0^S (N^S(0))^{1/2} \psi_1(\theta) \sin^3 \theta} \right]^{1/n}, \quad \theta \leq \pi/2, \quad (31)$$

$$t \sim \left[\sum_S \frac{n}{V_m^S g_0^S (N^S(0))^{1/2}} \right]^{1/n}, \quad \theta > \pi/2, \quad (31a)$$

ДЧ в форме цилиндра

$$t \sim \left[\sum_S \frac{n}{V_m^S g_0^S (N^S(0))^{1/2}} \right]^{1/n}. \quad (31b)$$

Степень заполнения подложки ДЧ в форме сферического сегмента

$$\eta(t) = \sum_S (\pi N(0))^{1/3} \left(\frac{V_m^S g_0^S \psi_1(\theta)}{2n} \right)^{2/3} \sin^2 \theta t^{2n/3}, \quad \theta \leq \pi/2, \quad (32)$$

$$\eta(t) = \sum_S (\pi N(0))^{1/3} \left(\frac{V_m^S g_0^S \psi_1(\theta)}{2n} \right)^{2/3} t^{2n/3}, \quad \theta > \pi/2, \quad (32a)$$

ДЧ в форме цилиндра

$$\eta(t) = \sum_S (\pi N(0))^{1/3} \left(\frac{V_m^S g_0^S}{n} \right)^{2/3} t^{2n/3}. \quad (32b)$$

4. Управление структурой и составом пленок

Достаточно подробно вопросы, связанные с получением пленок заданного состава и структуры, растущими в изотермических условиях, рассмотрены в работах [2,3]. Укажем, что возможность управления ростом пленок основана на следующих результатах, полученных нами ранее [2,3] и обобщенных в работе [1] и в настоящей статье. Эти результаты следующие.

1. Независимость степени дисперсности и состава частиц от начального распределения и состава.

2. Зависимость дисперсности и состава частиц от механизма массотеплопереноса и интенсивности поступления (отвода) вещества и тепла к (от) подложке, на которой находится ансамбль ДЧ.

Меняя интенсивность подачи вещества, а также степень охлаждения подложки, можно изменять структуру и состав ансамбля ДЧ (см. рисунок), переходить от одной фазы к другой. Выращивая пленки при различных температурах подложек, можно менять механизм теплопереноса (см. таблицу в работе [1]), реализующийся в системе.

При смене механизмов теплопереноса меняется функция распределения ДЧ по размерам, зависящая от показателя степени затухания источников n . При одной и той же степени затухания источников n и разном механизме теплопереноса может изменяться и степень дисперсности сплошных пленок от полидисперсной к моводисперсной [2,3]. Стоки тепла, как показано в [4,5], а также в настоящей работе, приводят к аналогичным результатам.

В заключение выражаю искреннюю признательность В.В.Слезову за многочисленное обсуждение 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] Кукушкин С.А. // ФТТ. Наст. вып. С. 1582-1596.
- [2] Кукушкин С.А. // Поверхность. 1984. № 10. С. 36-44.
- [3] Kukushkin S.A. // Thin Solid Films. 1992. V. 207. P. 302-312.
- [4] Кукушкин С.А. // Поверхность. 1986. № 10. С. 53-60.
- [5] Кукушкин С.А., Слезов В.В. // Поверхность. 1989. № 4. С. 38-47.
- [6] Коропов А.В., Сагалович В.В. // Поверхность. 1989. № 5. С. 55-63.
- [7] Коропов А.В., Сагалович В.В. // Поверхность. 1990. № 2. С. 17-26.

Институт проблем машиноведения РАН
Санкт-Петербург

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