

УДК 539.216

©1994

КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ПАРА

С.А.Кукушкин, А.В.Осипов

Исследована кинетика фазового перехода первого рода адсорбированный многокомпонентный пар-твердое тело с учетом химических реакций между компонентами. Дана классификация процессов, которые могут протекать в ансамбле адсорбированных частиц, и построена их теория. Показана возможность существования колебательных режимов роста, возникновения периодических структур при спиновальном распаде и явления самоорганизации. Кратко проанализированы случаи эндо- и экзотермических реакций.

Как известно, процесс конденсации тонких пленок вызывает большой научный и практический интерес [1,2]. Во многих технологиях используются покрытия или пленки сложного состава, которые представляют собой либо химические соединения, либо твердые растворы или эвтектику, например полупроводниковые пленки типа A^2B^6 , A^3B^5 , высокотемпературные сверхпроводящие пленки и т.д. Такие пленки наиболее часто получают осаждением из многокомпонентного пара. При этом иногда возникают проблемы, связанные с получением нужного состава. Вопрос о многокомпонентном зарождении с учетом возможности протекания химических реакций ставился в работе [3], посвященной кинетике фазового превращения в пересыщенных твердых растворах. Однако в [3] постулировалось, что продукт реакции в отличие от реагентов не образует твердого раствора с материалом матрицы, а сама реакция протекает только на границе зародышей новой фазы. Теоретические работы, посвященные кинетике роста тонких пленок, касались в основном роста только из однокомпонентного пара [2,4,5], за исключением работ [6-9], описывающих простейшие частные случаи многокомпонентного осаждения. Химические реакции между компонентами считались в [5,6] либо бесконечно быстрыми, либо бесконечно медленными. В настоящей работе дается анализ процессов зарождения пленок, протекающего одновременно с химическими реакциями в общем случае.

1. Классификация областей концентраций компонент пара с различными физико-химическими процессами

Рассмотрим ансамбль атомов, адсорбированных подложкой. Если их концентрация превышает определенную величину, называемую равновесной концентрацией, то случайные тепловые флуктуации приводят

к появлению устойчивых зародышей новой фазы [1,2,4]. Если адсорбированный пар является многокомпонентным, то и образующиеся зародыши также будут многокомпонентными, причем их наиболее вероятный состав определяется минимумом свободной энергии образования зародыша [6]. Оценим среднее время вовлечения частицы в фазовый переход t_p . При скорости зародышеобразования $I \sim 10^{20} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и поверхностной концентрации адсорбированных частиц $n \sim 10^{17} \text{ м}^{-2}$ имеем $t_p \sim n/I \sim 10^{-3} \text{ с}$. При увеличении пересыщения величина t_p очень резко уменьшается. Одновременно с этим процессом адатомы могут вступать в химическую реакцию. В решеточной модели адсорбированного газа среднее время вовлечения частицы в химическую реакцию t_c оценивается как

$$(Dn)^{-1} \exp(E_c/RT),$$

где E_c — энергия активации химической реакции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура пара, D — коэффициент диффузии частиц по подложке. Для быстрых химических реакций с $E_c = 10 \text{ kcal/mol}$ при $T = 500 \text{ К}$, $n = 10^{17} \text{ м}^{-2}$, $D = 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ получим $t_c \sim 0.2 \text{ с}$, т.е. $t_p \ll t_c$. Для медленных и средних по скорости реакций с $E_c \sim 15 \div 40 \text{ kcal/mol}$ величина t_c еще больше.

Следовательно, если в системе возникает пересыщение, то, как правило, вначале происходит фазовый переход и лишь затем — химическая реакция. Исключение составляют лишь очень быстрые реакции с $E_c < 5 \text{ kcal/mol}$ (типа ионных реакций), однако такие реакции при росте твердых пленок из пара встречаются редко. Если все же $t_c \ll t_p$, то в этом случае вначале происходит химическая реакция и лишь затем — конденсация пленки из однокомпонентного пара, образовавшегося в результате реакции. Такое однокомпонентное зарождение пленки является частным случаем зарождения при $t_p \ll t_c$ и низком пересыщении и рассматривается отдельно в разделе 3. Таким образом, будем для определенности считать, что $t_p \ll t_c$. В этом случае граница области концентрации, в которой происходит конденсация из многокомпонентного пара, имеет вид $H^{-1} = 0$, где H — высота активационного барьера.

Покажем, как можно вычислить H в случае зарождения из многокомпонентного пара. Поскольку химическая реакция в паре еще не началась, то образующиеся зародыши новой фазы представляют собой смесь частиц разных компонент. Следуя [6], будем считать такую смесь регулярным твердым раствором. Пусть m — число компонент пара, i_1, i_2, \dots, i_m — число частиц каждой компоненты в зародыше. Тогда свободная энергия образования зародыша F , выраженная в тепловых единицах kT , равна [6]

$$F(i_1, \dots, i_m) = \sigma(i_1, \dots, i_m)S - \sum_{j=1}^m i_j \ln \frac{n_j}{n_{je}(i_1, \dots, i_m)} - \ln \left[n_0 / \sum_{j=1}^m n_j \right], \quad (1)$$

где σ — удельная межфазная энергия; S — площадь межфазной границы зародыша; n_j — поверхностная концентрация компонента j ; n_{je} — концентрация пара компонента j , находящегося в равновесии с зародышем данного состава; n_0 — концентрация узлов решетки, на которых

адсорбируются атомы. Состав зародыша определяется набором молярных концентраций каждой компоненты $\{\nu_k\}$, где

$$\nu_k = i_k / \sum_{j=1}^m i_j, \quad \sum_{j=1}^m \nu_k = 1.$$

Зависимость σ и n_{je} от $\{\nu_k\}$ для регулярного твердого раствора с заданной теплотой смешения компонент вычисляется с помощью термодинамической теории растворов. В частности, если зародыш представляет собой идеальный раствор, то

$$\sigma = \sum_{j=1}^m \sigma_j \nu_j, \quad n_{je} = n_{je}^0 \nu_j,$$

где σ_j и n_{je}^0 — межфазные энергии и плотности насыщенного пара чистых компонентов. Решение системы уравнений $\partial F / \partial i_j = 0$ дает число частиц каждой компоненты в критическом зародыше i_{jc} , после чего нетрудно вычислить высоту активационного барьера $H = F(i_{1c}, \dots, i_{mc})$. Уравнение $H^{-1}(n_1, \dots, n_m) = 0$ определяет поверхность, разделяющую области концентраций с зародышеобразованием и без него. В простейшем случае идеального раствора с одинаковыми σ_j это уравнение имеет вид

$$\sum_{j=1}^m \frac{n_j}{n_{je}^0} = 1. \quad (2)$$

Помимо зародышей, содержащих все m компонент, на подложке могут образоваться зародыши, состоящие из меньшего числа компонент, поэтому весь диапазон изменения концентраций разделяется на разные фазовые области с помощью 2^{m-1} поверхностей раздела типа $H^{-1}(n_j) = 0$, $H^{-1}(n_j, n_k) = 0$ и т.д. В частности, при $m = 2$ три линии раздела $H^{-1}(n_1) = 0$ ($n_1 = n_{1e}^0$), $H^{-1}(n_2) = 0$ ($n_2 = n_{2e}^0$), $H^{-1}(n_1, n_2) = 0$ определяют пять фазовых областей (рис. 1). В области a образования новой фазы нет, в области b происходит зарождение только двухкомпонентных островков, в области c — двухкомпонентных островков и островков из атомов второй компоненты, в области d — двухкомпонентных островков и островков из атомов первой компоненты в области, e — двухкомпонентных островков и островков из атомов каждой

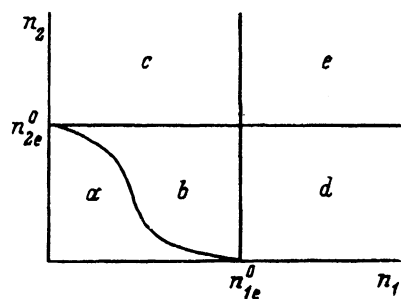


Рис. 1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы.

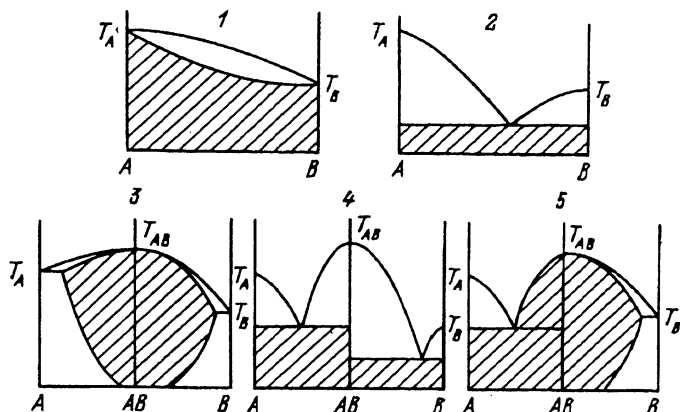


Рис. 2. Основные типы областей существования двухкомпонентных систем в твердом состоянии (заштрихованные области).

T_A , T_B , T_{AB} — температуры плавления материалов А, В, АВ соответственно.

компоненты (скорости зарождения островков смеси, как правило, гораздо выше, чем скорость однокомпонентного зарождения). В образующихся островках новой фазы начинается реакция между компонентами или (если компоненты не могут образовать химического соединения) эвтектическое расслаивание или образование твердого раствора. Характер поведения системы определяется типом соответствующей диаграммы состояния для твердой смеси.

В качестве конкретного примера рассмотрим двухкомпонентный случай (многокомпонентная система исследуется аналогично). Для двух компонент А и В существует пять основных типов диаграмм состояния твердой смеси: 1) А и В образуют твердый раствор с неограниченной растворимостью компонентов; 2) А и В являются эвтектической системой; 3) существует химическое соединение АВ, которое образует и с А, и с В твердые растворы (рассматриваемая область концентраций заштрихована на рис. 2,3); 4) АВ образует и с А, и с В эвтектику; 5) АВ образует с А эвтектику, а с В — раствор (рис. 2). Наша цель — дать качественную классификацию основных физико-химических процессов в ансамбле адатомов, поэтому мы не рассматриваем случаи с ограниченной растворимостью, а также случаи с большим количеством химических соединений (диаграммы состояния в этих случаях представляют собой суперпозицию основных диаграмм). Итак, при наличии на подложке адсорбированных атомов двух сортов А и В существует пять фазовых областей и пять диаграмм состояния. Следовательно, все возможные случаи конденсации разбиваются на 25 типов. Рассмотрим их подробнее.

1а. Тип диаграмм 1 (рис. 2), фазовая область а (рис. 1). Образование новой фазы нет.

1б. Происходит образование зародышей, являющихся твердым раствором А в В.

1с. Происходит образование зародышей раствора А в В и компоненты В (компоненту 1 на рис. 1 обозначаем А, компоненту 2 обозначаем В).

1d. Происходит образование зародышей раствора А в В и компоненты А.

1e. Образуются зародыши раствора и каждой компоненты.

2a. Образования новой фазы нет.

2b. Происходит образование зародышей, являющихся смесью атомов А и В, после чего зародыши эвтектически расслаиваются на отдельные образования А и В, которые затем испаряются, и весь процесс повторяется снова.

2c. Образуются зародыши, происходит их эвтектическое расслоение на А и В, причем А затем испаряется, а островки компоненты В растут. Структура пленки из вещества В может быть при этом совершенно иной, чем при обычном однокомпонентном осаждении, так как островки из В образуются в основном за счет спинодального распада смеси А и В, что приводит к появлению периодических структур, а не за счет обычного зародышеобразования. Аналогом может служить затвердевание расплава в эвтектической точке, которое, как известно, завершается образованием либо сферических, либо периодических пластинчатых структур.

2d. То же самое, но роль В играет компонента А.

2e. Образуются зародыши смеси и каждой компоненты, причем смесь затем расслаивается.

3a. Зарождения смеси нет, но происходит реакция между компонентами в адсорбированной фазе. Если плотность образующегося вещества больше плотности насыщенного пара продукта реакции при данной температуре, то начнется зарождение пленки.

3b. Происходит зарождение смеси, затем в островках новой фазы проходит химическая реакция. Избыточный компонент оказывается растворенным в АВ.

3c. То же, но образуются еще и островки компонента В.

3d. То же, что и 3c, но зарождается компонент А.

3e. То же, что и 3b, но образуются еще островки каждой компоненты.

4a. То же, что и 3a.

4b. Происходит образование зародышей, являющихся смесью атомов А и В. Затем между ними проходит химическая реакция, избыточный компонент отслаивается и испаряется. Поэтому пленка имеет идеально стехиометрический состав. Если расслоение идет по пути спинодального распада, то структура пленки может быть иной, чем при обычном зародышеобразовании.

4c. Происходит образование зародышей смеси и вещества В. Затем компоненты смеси реагируют между собой, и если, А — избыточный компонент, то он испаряется после расслаивания; если В — избыточный компонент, то он остается.

4d. То же, что и 4c, но роль В играет компонент А.

4e. Образуются зародыши смеси, а также А и В, затем происходит реакция, избыточный компонент отслаивается.

5a. То же, что и 3a.

5b. Происходит зарождение смеси, затем в островках новой фазы наступает химическая реакция. Если избыточным компонентом является А, то он отслаивается и испаряется, а если В, то он остается растворенным в островках АВ.

5c. То же, что и 5b, но еще образуются островки вещества В.

5d. Образуются зародыши смеси и компоненты А, затем проходит химическая реакция. Если избыточный компонент А, то он отслаивается, а если В, то он остается растворенным.

5e. То же, что и 5d, но зарождаются островки смеси и вещества каждой компонентой.

Системы с тремя и более компонентами анализируются аналогично, однако количество вариантов становится при этом очень большим.

2. Основные процессы, протекающие при многокомпонентном зарождении пленок

Проведенный анализ поведения ансамбля адсорбированных частиц показывает, что все варианты конденсации многокомпонентной пленки представляют собой некоторый набор процессов, каждый из которых протекает на определенной стадии. Перечислим процессы, играющие основную роль: 1) химическая реакция в адсорбированном многокомпонентном газе с одновременным образованием зародышей конечного продукта реакции; 2) образование зародышей, представляющих собой смесь компонентов; 3) химическая реакция в таких зародышах; 4) рост из пересыщенного адсорбированного пара островков пленки; 5) расщепление эвтектической смеси; 6) испарение зародышей.

Построив теорию каждого из этих процессов, можно в принципе описать зарождение и рост пленки из многокомпонентного пара при произвольных условиях. Например, при росте пленок химического соединения АВ из двухкомпонентного пара с небольшой плотностью частиц при условии, что и А, и В образуют с АВ эвтектическую смесь (случай 4b), вначале протекает процесс 2, затем процесс 3, затем процессы 5,6, после чего пленка растет только за счет процесса 4. В случае 1c имеют место процессы 2 и 4 (образование зародышей из одной компоненты можно трактовать как конденсацию смеси, в которой плотность другого компонента равна нулю). Следует, однако, учитывать, что при реальном осаждении пленки система может перейти из одной фазовой области в другую. В частности, при значительном выделении тепла за счет химической реакции в процессе 3 температура зародышей может повыситься настолько, что плотность пара, находящегося в равновесии с ними, превысит плотность адсорбированных частиц; тогда эти зародыши начнут испаряться, система переходит в фазовую область *a* (рис. 1). В этом случае рост пленки возможен только за счет зародышеобразования из пара продукта реакции (3a, 4a, 5a) (скорость образования продукта реакции, как правило, резко возрастает с увеличением температуры). Следовательно, выделение тепла в химической реакции способствует стехиометричности состава пленки. Переход из одной фазовой области в другую может быть вызван также изменением во времени мощности источника атомов. При поглощении тепла происходят обратные процессы.

Обсудим теперь методы описания процессов 1-6. Химическая реакция в паре с одновременным образованием зародышей продукта реакции описывается так же, как и реакция без зародышеобразования, но в уравнение для концентрации продукта реакции необходимо добавить слагаемое, отвечающее убыли молекул продукта реакции в стабильные зародыши (способ вычисления этой величины предложен в работе [4]). Процесс зародышеобразования в реагирующей смеси газов по

своему действию аналогичен удалению продуктов реакции из системы. Этот процесс рассматривается в разделе 3.

Теория образования зародышей, представляющих собой смесь нескольких компонентов, строится на основе многомерной теории фазовых переходов рода [10]. В качестве примера рассмотрим двухкомпонентный случай. Вблизи критической точки i_{1c} , i_{2c} свободная энергия образования зародыша представляется в виде

$$F(i_1, i_2) = H - \sum_{n=1}^2 \sum_{m=1}^2 F_{nm}(i_n - i_{nc})(i_m - i_{mc}), \quad (3)$$

где

$$F_{nm} = (-1/2)(\partial^2 F / \partial i_n \partial i_m)|_{i_n=i_{nc}, i_m=i_{mc}}.$$

При конкретном вычислении величин F_{nm} и H можно использовать модель регулярного твердого раствора с теплотой смешения [6]

$$\Delta Q = -Ak_B T \nu(1 - \nu),$$

где A — безразмерная константа, $\nu = i_1 / (i_1 + i_2)$ — молярная концентрация первого компонента в зародыше. Эта модель дает

$$n_{1e}(\nu) = n_{1e}^0 \nu \exp[-A(1 - \nu)^2], \quad n_{2e}(\nu) = n_{2e}^0 (1 - \nu) \exp[-A\nu^2],$$

$$\sigma(\nu) = \sigma_1 \nu + \sigma_2 (1 - \nu) - b\nu(1 - \nu),$$

b — безразмерная константа [6]. Введем новые переменные (для определенности считаем $F_{11} > 0$)

$$\xi = F_{11}^{1/2}(i_1 - i_{1c}) + F_{12}F_{11}^{1/2}(i_2 - i_{2c}), \quad (4)$$

$$\eta = [(2F_{12}^2 - F_{11}F_{12})/F_{11}]^{1/2}(i_2 - i_{2c}), \quad (5)$$

тогда энергия образования зародыша записывается в виде

$$F = H + \xi^2 - \eta^2.$$

Для того чтобы избавиться от перекрестных слагаемых в кинетическом уравнении для функции распределения зародышей по размерам $f(i_1, i_2, t)$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{k=1}^2 d_k \frac{\partial}{\partial i_k} \left(\frac{\partial f}{\partial i_k} + f \frac{\partial F}{\partial i_k} \right) \quad (6)$$

(здесь d_k — соответствующие коэффициенты диффузии в пространстве размеров), сделаем преобразование Лоренца [10]

$$x = (\eta + \beta\xi)/(1 - \beta^2)^{1/2}, \quad (7)$$

$$y = (\beta\eta + \xi)/(1 - \beta^2)^{1/2}, \quad (8)$$

сохраняющее неизменным функцию F и, следовательно, равновесное распределение зародышей f_e [6]

$$F = H + y^2 - x^2, \quad (9)$$

$$f_e = (n_1 + n_2) \exp(-H - y^2 + x^2). \quad (10)$$

Записав уравнение (6) в координатах x и y и приравняв нулю коэффициент при перекрестном слагаемом, получим

$$\beta = (-F_{12})^{-1}[\gamma - (\gamma^2 - F_{12})^{1/2}], \quad (11)$$

$$\gamma \equiv \frac{1}{2}[(d_1/d_2)F_{11}^2 + 3F_{12} - F_{11}F_{12}](2F_{12}^2 - F_{11}F_{22})^{-1/2}. \quad (12)$$

Пусть $\omega = \pi^{1/2} \exp(y^2)f(x, y, t)$, тогда кинетическое уравнение (6) примет вид

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\frac{\partial \omega}{\partial x} - 2\omega x \right), \quad (13)$$

$$D = d_1(\partial x / \partial i_1)^2 + d_2(\partial x / \partial i_2)^2, \quad (14)$$

полностью совпадающий с хорошо известным одномерным уравнением Зельдовича [6]. Таким образом, линейная замена переменных (4), (5), (7), (8) сводит двухкомпонентную задачу к однокомпонентной. Такая замена в принципе существует при произвольном количестве компонент пара [10]. Рост зародыша смеси в прикритической области идет лишь в направлении неустойчивой переменной x , условие же $y = 0$ или $\xi + \beta\eta = 0$ дает связь между i_1 и i_2 в этой области. Скорость зародышеобразования легко находится из (9), (10), (13)

$$I = D(n_1 + n_2) \exp(-H). \quad (15)$$

Обобщенный коэффициент диффузии в пространстве размеров D можно представить в виде $D = (d_1 + d_2)Z$, где Z — двумерный фактор Зельдовича. В случае произвольного числа компонент также существует аналогичное представление, причем при реальных значениях констант Z имеет порядок $10^{-1} - 10^1$. Поскольку абсолютная погрешность вычисления величины H обычно велика, то можно положить $Z = 1$, тогда

$$I = n_0 \left(\sum_{k=1}^m d_k \right) \exp(-H_0), \quad (16)$$

где $H_0 = H + \ln(n_0 / \sum n_k)$ — высота барьера зародышеобразования без энтропийной поправки. Напомним, что d_k имеет смысл числа частиц компоненты k , присоединяемых в единицу времени к критическому зародышу. Кинетика изменения величин n_k , f и I в случае твердых растворов с неограниченной растворимостью описана в работе [6].

Химическая реакция в зародышах смеси относится к классу гетерогенных реакций, протекающих в объеме жидкого или твердого реагента [11]. Объемная доля продукта реакции $\alpha(t)$, согласно модели Гёллера и Сакса, определяется уравнением [11]

$$\alpha(t) = \left[\frac{1}{(p+q)!} t_r^{p+q+1} \right] \int_0^t \tau^q (t-\tau)^p [1-\alpha(\tau)] d\tau, \quad (17)$$

где p — показатель увеличения объема областей продукта реакции, q — показатель роста скорости зародышеобразования, t_r — характерное время реакции. В частности, при $q = 0$, $p = 3$ из (17) с помощью преобразования Лапласа получим

$$\alpha(t) = 1 - \operatorname{ch} \left(\frac{t}{\sqrt{2}t_r} \right) \cos \left(\frac{t}{\sqrt{2}t_r} \right). \quad (18)$$

В данном случае химическая реакция в зародыше смеси закончится за время $t = (\pi/\sqrt{2})t_r \approx 2.22t_r$.

Кинетика роста островков пленки определяется механизмом роста, который может быть различным на различных стадиях. Островки, представляющие собой твердый раствор, растут так же, как и в однокомпонентном случае [12,13], но роль плотности насыщенного пара будучи для каждой компоненты с номером j играть n_{je} . Теория зарождения и роста таких островков с учетом изменения n_j во времени построена в [6]. Рост островков химического соединения, образующего эвтектическую смесь со всеми компонентами, на стадии оствальдовского созревания описан в работах [7-9]. Там же построена теория оствальдовского созревания для варианта конденсации $4a$ в случае неподвижных молекул продукта реакции.

Кинетика расслоения эвтектической смеси описывается с помощью теории расслоения фаз [14]. Пусть для определенности смесь состоит из двух компонент, G — свободная энергия образования однокомпонентной области в смеси. Режим расслоения, в котором $\partial^2 G / \partial n_1^2 > 0$, является метастабильным; режим, в котором $\partial^2 G / \partial n_1^2 < 0$, является неустойчивым или спинодальным. Оба режима теоретически описаны в обзоре [14], кинетика фазового расслоения на подложке при $n_2 = 0$ изучена в [15]. Разницу между этими двумя режимами расслоения можно проиллюстрировать на следующем простом примере. Пусть $S(x) = 2\nu(x) - 1$, где $\nu(x)$ — молярная концентрация одного компонента в точке x (очевидно, $-1 < s < 1$). В простейшей модели фазового расслоения гамильтониан системы имеет вид $H(s) = \int [2^{-1}(ds/dx)^2 - s^2 - s^4/2] dx$ [15]. Варьируя H по $s(x)$, получим уравнение $s'' + 2s(1-s^2) = 0$. Если s всюду близко к нулю, т.е. состояние системы неустойчиво, то решение этого уравнения имеет вид

$$s(x) = s_0 \cos(x\sqrt{2}), \quad (19)$$

$s_0 \ll 1$ — некоторая константа. Если состояние системы метастабильно и поэтому s почти всюду близко к ± 1 , что соответствует наиболее

выгодным однородным состояниям, описывающим старую и новую фазы [15], то

$$s(x) = \text{th } x. \quad (20)$$

Решение (20) отвечает критическому зародышу, находящемуся в точке $x = 0$; периодическое решение (19) отвечает стационарному, но неустойчивому состоянию смеси, эволюция которого исследуется в теории спиноподобного распада [14].

Испарение островков компонент, чья плотность меньше соответствующей равновесной плотности, описывается с помощью стандартного подхода [15,16]. В частности, если механизм испарения таков, что dR/dt пропорционально $-R^m$ ($m > 1$ — некоторая константа), то

$$R(t) = R(0)(1 - t/t_0)^{-\frac{1}{m-1}},$$

где t_0 — характерное время испарения.

Таким образом, указанные методы позволяют описать процесс конденсации пленок из многокомпонентного пара при произвольных условиях.

3. Кинетика химической реакции в многокомпонентном газе с одновременным образованием зародышей конечного продукта реакции

Разберем подробнее случай химической реакции с одновременным протеканием фазового перехода, что соответствует вариантам *3a*, *4a*, *5a* и варианту с очень быстрыми химическими реакциями $t_c \ll t_p$. Эта ситуация интересна тем, что пленка имеет стехиометрический состав, и тем, что в системе возможен процесс самоорганизации [17]. Кроме того, из-за роста равновесной концентрации с ростом температуры многие системы с экзотермическими химическими реакциями стремятся перейти к данному режиму конденсации.

Рассмотрим химическую реакцию типа $A + B \rightleftharpoons C$. Ни *A*, ни *B*, ни их смесь не могут конденсироваться, так как, согласно фазовой диаграмме, их концентрация для этого недостаточна. Но продукт реакции *C* может конденсироваться на подложке, если его концентрация превышает равновесную. В этом случае на подложке будет расти пленка вещества *C* (если *C* не образует с *A* и *B* твердых растворов, то ее состав будет идеально стехиометрическим). Во многих химических реакциях существует обратная связь, когда какой-либо продукт реакции (конечный или промежуточный) активирует или ингибирует свой синтез или синтез одного из своих предшественников. Наличие таких связей делает протекание реакции очень сложным. Если же продукт реакции испытывает фазовый переход, то это еще усложняет ситуацию и приводит к появлению новых режимов конденсации, например временной самоорганизации материалов пленки. Проиллюстрируем это на простой модели.

Будем считать, что вещества *B* на подложке так много, что лимитирует протекание химической реакции только вещество *A*. Пусть скорость химической реакции $A + B = C$ равна kAC^2 , где *A* и *C* — концентрации соответствующих веществ, *k* — константа реакции (скорость

обратной реакции считаем равной нулю). Очевидно, в данном случае существует сильная положительная обратная связь, так как продукт реакции C стимулирует свое появление. Такая ситуация возникает тогда, когда C является своеобразным катализатором в реакции между A и B . Будем считать, что все имеющиеся островки новой фазы потребляют одинаковое количество молекул C , т.е. реализуется диффузионный режим роста островков пленки [4,12]. Концентрация островков новой фазы N может изменяться со временем вследствие испарения островков или их зарождения. Образуются островки или испаряются, зависит от концентрации C . Если она меньше определенной равновесной концентрации C_e , то островки испаряются, а если больше, то растут. Вообще говоря, C_e зависит от температуры и кривизны островка, но в простейшем случае можно положить $C_e = \text{const}$. Поскольку анализ особых точек нелинейных динамических систем проводится в линейном приближении [17], ограничимся линейной зависимостью dN/dt от $C - C_e$, которая соответствует тому, что распределение островков по размерам зависит только от времени (при этом подразумевается, что $N > 0$). Данное приближение справедливо лишь на начальной стадии конденсации. В этом случае химическая реакция и процесс зарождения описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} dA/dt &= J_0 - kAC^2, \\ dC/dt &= kAC^2 - \gamma NC, \\ dN/dt &= \beta_0(C - C_e), \end{aligned} \quad (21)$$

где J_0 — скорость поступления компоненты A на подложку (испарением A и C с подложки пренебрегаем), γ и β_0 — коэффициенты пропорциональности. Введем новые безразмерные переменные

$$\begin{aligned} x &= Ak^{2/3}\beta_0^{-1/3}\gamma^{-1/3}, & y &= Ck^{2/3}\beta_0^{-1/3}\gamma^{-1/3}, \\ z &= Nk^{1/3}\beta_0^{-2/3}\gamma^{1/3}, & \tau &= tk^{-1/3}\beta_0^{2/3}\gamma^{2/3} \end{aligned}$$

и безразмерные константы

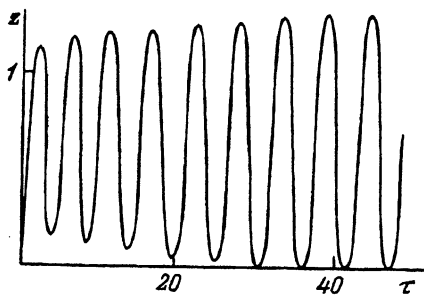
$$J = kJ_0/\beta_0\gamma, \quad y_0 = C_e k^{2/3}\beta_0^{-1/3}\gamma^{-1/3},$$

тогда (21) переписывается в виде

$$\begin{aligned} x' &= J - xy^2, \\ y' &= xy^2 - yz, \\ z' &= y - y_0, \quad (z \geq 0). \end{aligned} \quad (22)$$

Если бы фазового перехода вообще не было, т.е. $z = 0$, то система (22) имела бы простое асимптотическое решение $y = J\tau$, $x = (J\tau^2)^{-1}$, что соответствует обыкновенному увеличению массы продукта реакции на подложке $C = J_0t$. Однако процесс зародышеобразования может сделать неустойчивой данную термодинамическую ветвь и привести к качественному изменению поведения системы, например вызвать

Рис. 3. Зависимость z от τ , описывающая колебательное изменение числа зародышей новой фазы на начальной стадии конденсации пленки (до начала взаимодействия зародышей).



временную самоорганизацию. В отсутствие нелинейной обратной связи, т.е. при наличии только фазового перехода, такое также невозможно. Исследование системы (22) показывает, что в данном случае имеется точка бифуркации $J = y_0^3 - 1$, приводящая к появлению предельного цикла. Это означает, что при $0 < J_0 < kC_e - \beta_0\gamma/k$ система ведет себя обычным образом, т.е. при больших временах C стремится к C_e , N — к $J_0/\gamma C_e$, A — к J_0/kC_e^2 , и рост пленки осуществляется за счет увеличения размера зародышей. При $J_0 > kC_e^3 - \beta_0\gamma/k$ такое поведение становится неустойчивым, в системе развиваются колебания и в конце концов функции $C(t)$, $N(t)$, $A(t)$ становятся периодическими (подобное периодическое асимптотическое решение называется аттрактором [17]). Физически это означает, что одновременное протекание фазового перехода первого рода и химической реакции с нелинейной обратной связью может привести к самоорганизации системы, которой не было бы при наличии только одного процесса.

На рис. 3 приведена зависимость $z(\tau)$, являющаяся решением системы уравнений (22) при $J = 1$, $y_0 = 5/4$ (условие $J > y_0^3 - 1$ выполнено), $x(0) = 0$, $y(0) = 2.6$, $z(0) = 0$. Аттрактор системы (22) изображен на рис. 4, а, б. Длительность одного периода колебаний равна 4.5, длительность интервала времени без зародышей новой фазы равна 0.6. Экспериментально подобные колебания параметров при фазовом переходе с химической реакцией были обнаружены в работе [18] при исследовании кинетики роста дисперсной фазы в ликвидирующем натриевоборосиликатном стекле. К сожалению, исследовались только затухающие колебания; поиск незатухающих колебаний, соответствующих предельному циклу, не велся; внешние параметры, такие как начальное

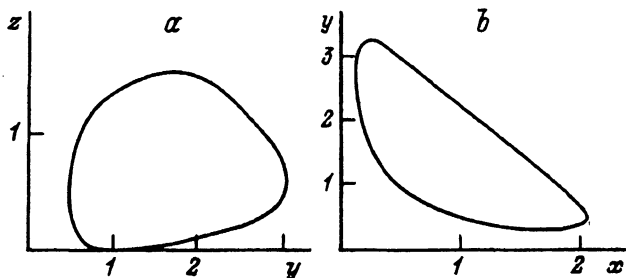


Рис. 4. Аттрактор, соответствующий предельному циклу системы (22) при $J=1$, $y_0 = 5/4$.

а. — зависимость z от y , б. — зависимость y от x .

пересыщение, температура, концентрация оксидных добавок, изменяющих скорость протекания различных процессов, не изменялись.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что конденсация многокомпонентного пара в различных фазовых областях может протекать различными путями. При этом возможны описанные выше колебательные режимы конденсации, режимы самоорганизации, режимы возникновения периодических спиновидных структур, режимы многокомпонентного зарождения и оствальдовского созревания.

Авторы выражают благодарность Д.А. Григорьеву за помощь при численном решении системы (22).

Работа выполнена при поддержке Всероссийского фонда фундаментальных исследований (код № 93-03-5351).

Список литературы

- [1] Lewis B., Anderson J.C. Nucleation and growth of thin films. N.Y.: Acad. Press, 1978. 504 p.
- [2] Stoyanov S., Kashchiev D. // Curr. Top. in Mater. Sci. 1981. V. 7. P. 69-141.
- [3] Слёзов В.В., Тихонов Е.Ф. // ДАН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 619-623.
- [4] Osipov A.V. // Thin Solid Films. 1993. V. 227. P. 111-118.
- [5] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // Thin Solid Films. 1993. V. 227. P. 119-127.
- [6] Осипов А.В. // Металлофизика. 1991. Т. 13. № 8. С. 26-33.
- [7] Kukushkin S.A. // Thin Solid Films. 1992. V. 207. P. 302-312.
- [8] Кукушкин С.А. // ФТТ. 1993. № 6. С. 223-227.
- [9] Кукушкин С.А., Слёзов В.В. // Поверхность. 1990. № 11. С. 22-26.
- [10] Куни Ф.М., Мелихов А.А., Новожилова Т.Ю., Терентьев И.А. // ТМФ. 1990. Т. 83. № 2. С. 274-289.
- [11] Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1978.
- [12] Chakraverty B.K. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 12. P. 2401-2412.
- [13] Осипов А.В. // Поверхность, 1992. № 5. С. 12-15.
- [14] Биндер К. // Сб. «Синергетика». М.: Мир, 1984. С. 64-79.
- [15] Осипов А.В. // Поверхность. 1991. № 8. С. 34-42.
- [16] Sigsbee R.A. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 101. P. 3904-3915.
- [17] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- [18] Морозова Э.В. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 6. С. 875-884.

Институт проблем машиноведения РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
30 июля 1993 г.