07,08

Фазово-полевое моделирование формирования двумерных материалов в процессе эпитаксиального роста

© П.Е. Львов [1,2], А.И. Кочаев [1,3]

[1] Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия
[2] Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия
[3] Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: LvovPE@ulsu.ru

Поступила в Редакцию 18 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 9 октября 2025 г.
Принята к публикации 11 октября 2025 г.

Разработана фазово-полевая модель формирования двумерных материалов в процессе эпитаксиального роста. В модели учитывается анизотропия энергии границы материала, тепловые флуктуации, а также наличие непрерывных процессов осаждения и испарения атомов с поверхности подложки. Изучено формирование островков с гексагональной и треугольной геометрией границ, свойственной двумерным материалам, а также процессы их роста и слияния вплоть до формирования сплошной однородной пленки. В процессе слияния двух и более островков наблюдалось формирование дефектов структуры, которые носили неравновесный характер и постепенно зарастали в процессе осаждения. Установлены закономерности динамики среднего размера, концентрации двумерных островков, а также их функции распределения по размерам.

Ключевые слова: теория фазового поля, субмонослойные пленки, ориентированный рост островков, анизотропия энергии границы, фасетирование, коалесценция.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61974.257-25

1. Введение

Эпитаксиальный рост является важнейшим механизмом формирования пленок, используемым для целевого синтеза различных двумерных материалов. С его помощью стало возможным получать высококачественные образцы различных двумерных материалов, к которым относятся графен [1,2] и графеноподобные материалы [3,4], группа борофеновых наноаллотропов [5,6], псевдо-двумерные дихалькогениды переходных металлов (MoS_2, WTe_2 и др.) [7,8], монослой гексагонального нитрида бора (h-BN) [9] и др. Уникальные свойства двумерных материалов — их атомарная тонкость, гибкость и отсутствие объемной структуры — приводят к необычным электронным, оптическим и механическим характеристикам, недостижимым в их трехмерных аналогах. Благодаря этому открываются перспективы для создания сверхлегкой и гибкой электроники, высокоэффективных сенсоров и новых поколений энергонакопительных устройств. Например, графен с его рекордной подвижностью носителей заряда рассматривается как основа для посткремниевых транзисторов [10], полупроводниковые дихалькогениды — для ультратонких и гибких дисплеев и фотодетекторов [11], а борофен, благодаря одновременно высокой электропроводности, механической гибкости и низкой плотности, перспективен в разработке аккумуляторов нового поколения, каталитических реакциях и водородном хранении [12]. На основе двумерных материалов могут быть синтезированы весьма разнообразные вертикальные и горизонтальные гетероструктуры [13–16], а также композитные материалы различного назначения [1,17,18].

Механизм эпитаксиального роста наиболее часто используется при реализации управляемого синтеза высококачественных двумерных материалов, применяемых для фундаментальных исследований и создания прототипов электронных устройств [1,2,7,19]. Текущий уровень развития технологических процессов синтеза позволяет осуществлять эпитаксиальный режим роста двумерных материалов с помощью химического осаждения из паровой фазы (chemical vapor deposition, CVD). Этот процесс подразумевает осаждение атомов из газовой фазы на подложку при протекании химических реакций, что приводит к формированию и росту ориентированных островков (листов) двумерного материала. Поиск оптимальных режимов синтеза двумерных материалов с необходимыми свойствами требует глубокого теоретического анализа на различных пространственно-временных масштабах, что достигается различными методами. Методами расчетов *ab initio* надежно прогнозируются структурные, электронные, оптические, а также некоторые механические и пьезоэлектрические свойства известных и предсказанных двумерных материалов [20,21]. Процесс формирования двумерных материалов может быть

изучен с помощью метода молекулярной динамики или метода Монте-Карло [1], которые фактически рассматривают процессы движения и взаимодействия отдельных атомов, что предъявляет существенные требования к качеству потенциалов межатомного взаимодействия и накладывает существенные ограничения на возможность анализа процессов роста пленок на макроскопических пространственно-временных масштабах. Для изучения процесса формирования сплошных пленок часто применяются методы классической теории нуклеации [22–24]. Также используются подходы теории фазового поля [24–27], которые позволяют оперировать большими пространственно-временными масштабами, чем методы атомистического моделирования. Методы теории фазового поля применялись для согласованного анализа фазовых диаграмм и динамики фазовых превращений в однокомпонентных [24,25], а также в двухкомпонентных пленках с учетом процессов осаждения и испарения молекул с поверхности подложки [26]. В ряде других работ фазово-полевые модели использовались для описания дендритного роста уединенных островков двумерных материалов [27].

В настоящей работе проводится теоретическое исследование динамики формирования двумерного материала в процессе непрерывного осаждения и испарения, начиная от стадии зарождения и заканчивая формированием сплошной пленки. Исследование проводится с помощью методов теории фазового поля, что позволяет непосредственно учитывать анизотропию энергии границ двумерных материалов, а также тепловые флуктуации. Учет анизотропии энергии границ отражает симметрию кристаллической решетки материала, а также может приводить к возникновению огранки островков или пор, формируемых на различных стадиях синтеза сплошных пленок.

2. Фазово-полевая модель эпитаксиального роста двумерных материалов

Рассмотрим процесс формирования и роста двумерного материала, характеризуемого анизотропной энергией границы на идеальной подложке в условиях непрерывного осаждения. Будем характеризовать рассматриваемую систему концентрацией $c = c(\mathbf{r}, t)$ осажденного вещества (например, бора или углерода) и параметром порядка $\phi = \phi(\mathbf{r}, t)$, который позволяет различать неупорядоченную ($\phi = 0$) и упорядоченную ($\phi = 1$) фазы.

Используя общие подходы теории фазового поля, свободную энергию двумерного материала можно задать в виде функционала

$$F = n_0 \int\limits_S \left(f(c, \phi) + \frac{1}{2}\varepsilon^2(\mathbf{n})(\nabla\phi)^2 + \frac{1}{2}\kappa(\nabla c)^2 \right) ds. \tag{1}$$

Здесь $f(c, \phi)$ — плотность свободной энергии, учитывающая взаимодействие осажденных атомов с подложкой и между собой, $\varepsilon^2(\mathbf{n})$ и κ — коэффициенты градиентной энергии. При этом функция $\varepsilon(\mathbf{n})$ зависит от положения нормали $\mathbf{n} = \{n_x, n_y\}$ к фронту параметра порядка ϕ [28–31] и определяется электронной структурой материала и ориентационными свойствами подложки, на которой реализуется эпитаксиальный рост. Положение нормали может быть связано с параметром порядка с помощью формулы $\mathbf{n} = \widehat{\mathbf{R}}_\alpha \nabla\phi$, где $\widehat{\mathbf{R}}_\alpha$ — оператор поворота на произвольный постоянный угол α, определяющий ориентацию растущего двумерного материала относительно подложки. Интегрирование в функционале (1) осуществляется по всей площади подложки S, на которой формируется двумерный материал.

В рассматриваемой модели плотность свободной энергии отражает наличие устойчивых состояний, соответствующих неупорядоченной A ($c \approx 0$, $\phi \approx 0$) и упорядоченной B ($c \approx 1$, $\phi \approx 1$) фазам. Два этих состояния разделены между собой барьером, преодоление которого требует наличия перенасыщения, а также тепловых флуктуаций, позволяющих преодолеть данный барьер. При достаточно больших степенях перенасыщения, соответствующих области неустойчивых состояний, фазовый переход может оказаться безактивационным, что соответствует спинодальному механизму формирования фаз.

Плотность свободной энергии $f(c, \phi)$, отражающей наличие устойчивых состояний, соответствующих образующимся фазам, может быть записана в виде

$$f(c, \phi) = f_{\mathrm{A}}(c)h(\phi) + f_{\mathrm{B}}(c)\big[1 - h(\phi)\big] + \frac{1}{4}W\phi^2(1-\phi)^2, \tag{2}$$

где $f_{\mathrm{A}}(c)$ и $f_{\mathrm{B}}(c)$ — плотности свободной энергии для неупорядоченного и упорядоченного состояний соответственно, W — параметр взаимодействия, $h(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi)$ — аппроксимирующая функция.

Плотности свободной энергии с учетом энергий атомов в различных состояниях, а также конфигурационной энтропии могут быть записаны в виде выражений

$$f_i(c) = f_i^0 + f_i^1 c + f_i^2(1-c) + k_{\mathrm{B}}T\big[c\ln c + (1-c)\ln(1-c)\big], \quad i = \{\mathrm{A}, \mathrm{B}\}. \tag{3}$$

Здесь f_i^0, f_i^1 и f_i^2 — параметры взаимодействия, определяющие энергию атомов в рассматриваемых состояниях, а также учитывающие их взаимодействие с подложкой.

Примеры рельефа плотности свободной энергии, отражающие возможность фазового перехода между состояниями A и B, отражены на рис. 1. Учет парных взаимодействий между частицами приводит к возникновению квадратичных членов по концентрации (см., например [26]) в формуле (3), что может приводить к возникновению дополнительных устойчивых состояний, например, ($c \approx 1$, $\phi \approx 0$). В этом случае фазовый

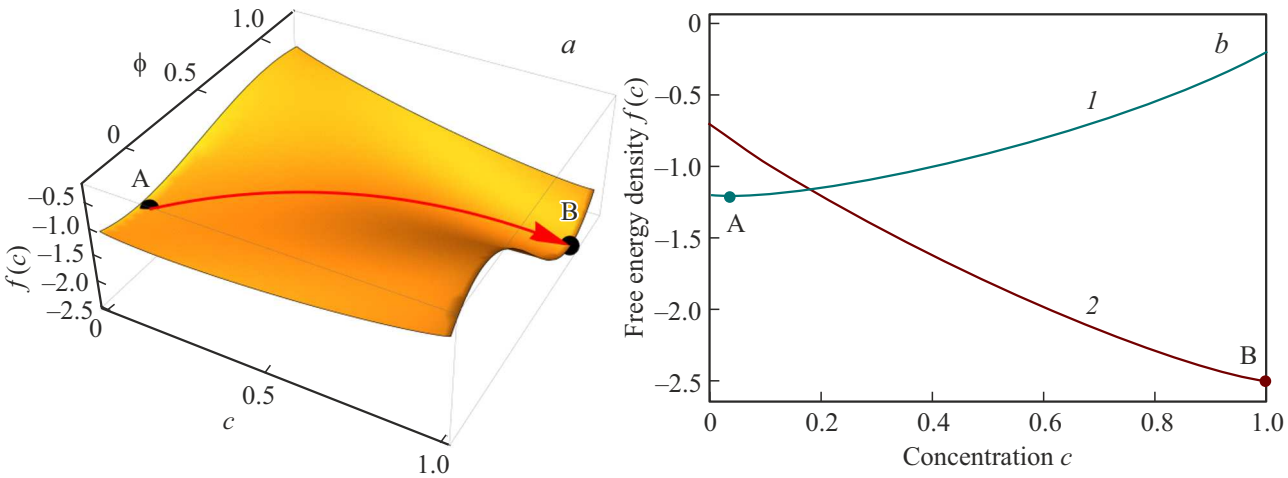

Рис. 1. *a*) Рельеф плотности свободной энергии $f(c, \phi)$, отражающий одноступенчатый фазовый переход между двумя устойчивыми состояниями ($c \approx 0$, $\phi \approx 0$) и ($c \approx 1$, $\phi \approx 1$). *b*) Плотности свободной энергии для неупорядоченного ($f(c, 0)$ — кривая *1*) и упорядоченного ($f(c, 1)$ — кривая *2*) состояний. Точками A и B отмечены экстремумы плотности свободной энергии.

Таблица 1. Феноменологические (безразмерные) параметры, использованные для моделирования

W	T	f_A^0	f_A^1	f_A^2	f_B^0	f_B^1	f_B^2	λ
1.0	0.3	−0.7	−1.8	0.0	0.0	−0.2	−1.2	0.1
κ	M_c	M_ϕ	I_+	I_-	K	τ_0	α	δ
0.0002	1.0	33.0	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$0.0–7.0 \cdot 10^{-2}$	3	0.1	$\pi/4$	0.25
					6	0.2	$\pi/8$	0.45

переход может осуществляться через промежуточное состояние, а процесс нуклеации может проходить по двухступенчатому механизму [32–36]. Параметры моделирования приведены в таблице 1.

Анизотропия энергии границы для двумерных материалов с учетом различных типов симметрии может быть выражена с помощью общего выражения, введенного в двумерной модели неизотермической кристаллизации, разработанной Кобаяси [28]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[1 + \delta \cos(K\theta)\right], \tag{4}$$

где ε_0 — постоянная величина, определяющая вклад градиентной энергии параметра порядка, δ — постоянный безразмерный множитель, задающий интенсивность анизотропии, K — множитель, соответствующий порядку оси симметрии. Угол поворота границы θ зависит от положения нормали к фронту, для которой справедливо выражение $\cos(\theta) = n_x/\sqrt{n_x^2 + n_y^2}$. Анизотропия энергии границы двумерных материалов характеризуется наличием осей симметрии третьего или шестого порядков, поэтому K может принимать значения 3 или 6. Для металлов, образующих субмонослойные пленки, может наблюдаться и кубическая симметрия ($K = 4$), которая наиболее часто обсуждается в литературе при решении задач о дендритном росте кристаллов [37–41]. Используя данные значения K, из формулы (3) с помощью тригонометрических преобразований можно получить аналитические выражения для функции анизотропии энергии границы $a(\mathbf{n}) = \varepsilon(\mathbf{n})/\varepsilon_0$, приведенные в таблице 2.

Таблица 2. Аналитические выражения для функции $a(\mathbf{n})$ при различных значениях K

K	Функция $a(n_x, n_y)$
3	$1 + \delta n_x (n_x^2 - 3n_y^2)/(n_x^2 + n_y^2)^{3/2}$
4	$1 - 3\delta + 4\delta(n_x^4 + n_y^4)/(n_x^2 + n_y^2)^2$
6	$1 + \delta(n_x^2 - n_y^2)(n_x^4 - 14 n_x^2 n_y^2 + n_y^4)/(n_x^2 + n_y^2)^3$

В дальнейшем мы рассмотрим динамику формирования пленок, характеризуемых анизотропией энергии границы $a(\mathbf{n})$ с осью симметрии третьего и шестого порядков, которые наиболее часто наблюдаются для двумерных материалов ($K = 3$ — h-BN, WS_2 [42], $K = 6$ — графен, полосковый борофен [43]). Примеры функции $a(\mathbf{n})$ при данных значениях K в полярных координатах показаны на рис. 2. Для пространственной ориентации зависимости $a(\mathbf{n})$ был использован оператор поворота $\widehat{\mathbf{R}}_\alpha$ на угол α в двумерном пространстве.

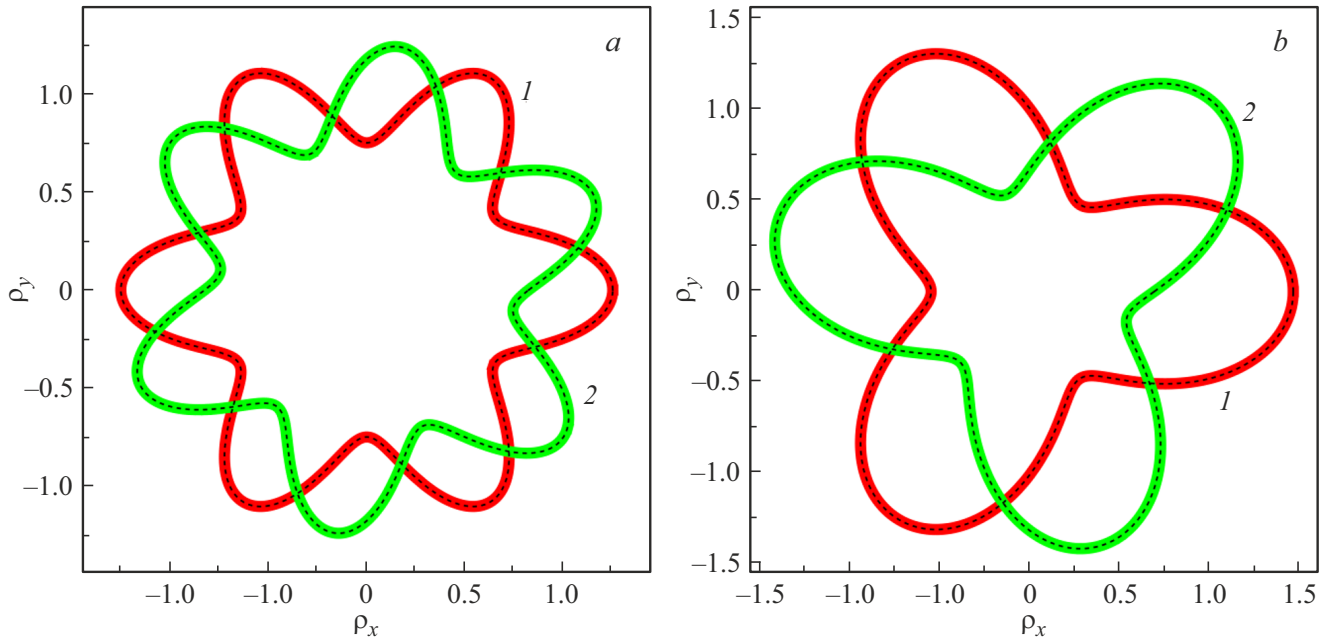

Рис. 2. Функция анизотропии поверхностной энергии, построенная в виде $\rho(n_x, n_y) = a(\mathbf{n})\{n_x, n_y\}$ при $n_x = \cos\psi$, $n_y = \sin\psi$ $(0 \le \psi \le 2\pi)$: *a*) $K = 6$, $\delta = 0.25$; *b*) $K = 3$, $\delta = 0.45$. Сплошные линии рассчитаны с помощью формул из таблицы 2: кривая *1* — $\alpha = 0$, *2* — *a*) $\alpha = \pi/8$, *b*) $\alpha = \pi/4$. Пунктирные линии получены с помощью формулы при указанном значении параметров.

Учитывая свойство консервативности концентрационного поля и неконсервативность поля параметра порядка, можем записать динамические уравнения для данных переменных в виде

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \nabla\cdot\left[M_{\mathrm{c}}\nabla\frac{\delta F}{\delta c}\right] + I_+(1-c) + I_-\big[1-h(\phi)\big]c + \nabla\cdot\boldsymbol{\xi} \\ a^2(\mathbf{n})\,\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -M_\phi\,\frac{\delta F}{\delta\phi} + \xi \end{aligned}\right\}, \tag{5}$$

где M_c — подвижность осаждаемых атомов, M_ϕ — постоянная релаксации параметра порядка, I_+ и I_- — постоянные коэффициенты, определяющие скорость осаждения и испарения атомов с поверхности подложки в рассматриваемых изотермических условиях, $\boldsymbol{\xi}$ и ξ — случайные Гауссовы поля, задающие тепловые флуктуации. Коэффициенты скоростей осаждения I_+ и испарения I_- определяются потоком и химическими потенциалами осаждаемых атомов во внешней среде и на подложке, а также температурой [26]. При этом считается, что процесс испарения относится главным образом к атомам, не перешедшим в фазу двумерного материала. При присоединении атомов к растущим островкам новой фазы появление новых ковалентных связей между адсорбированными атомами приводит к резкому уменьшению скорости испарения, значением которой можно пренебречь по сравнению с испарением отдельных атомов, которые взаимодействуют лишь с подложкой, образуя, как правило, сравнительно слабые связи ван-дер-ваальсовского типа. Поскольку испарение атомов из сформированной двумерной фазы мало́, то можно ожидать, что степень покрытия подложки θ_{c} будет асимптотически стремиться к единице в процессе осаждения (см. также [26]). Отметим также, что на подложках могут быть синтезированы и многослойные двумерные материалы (например, многослойный графен), однако межслойные связи также имеют ван-дер-ваальсовскую природу. Данные сравнительно слабые межслойные связи могут являться причиной высокой скорости испарения атомов, что дает возможность синтезировать протяженные однослойные структуры, которые и рассматриваются в настоящей работе.

После вычисления вариационных производных в уравнениях (5) приходим к уравнениям вида

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \nabla\cdot\left[M_{\mathrm{c}}\nabla\left\{\frac{\partial f}{\partial c} - \kappa\nabla^2 c\right\}\right] \\ &\quad + I_+(1-c) + I_-\big[1-h(\phi)\big]c + \nabla\cdot\boldsymbol{\xi} \\ a^2(\mathbf{n})\,\frac{\partial\phi}{\partial t} &= -M_\phi\left[\nabla\cdot\varepsilon^2\nabla\phi + \frac{\partial}{\partial x}\left\{(\nabla\phi)^2\varepsilon\,\frac{\partial\varepsilon}{\partial\phi_x}\right\}\right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial y}\left\{(\nabla\phi)^2\varepsilon\,\frac{\partial\varepsilon}{\partial\phi_y}\right\} - \frac{\partial f}{\partial\phi}\right] + \xi \end{aligned}\right\}. \tag{6}$$

Флуктуационные члены в (6) зададим с помощью корреляционных функций [26,44]:

$$\left.\begin{aligned} \langle\xi_i(\mathbf{r},t), \xi_i(\mathbf{r}',t')\rangle &= 2M_{\mathrm{c}}k_{\mathrm{B}}Tw(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t')\delta_{ij} \\ \langle\xi(\mathbf{r},t), \xi(\mathbf{r}',t')\rangle &= 2M_\phi k_{\mathrm{B}}Tw(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta(t-t') \end{aligned}\right\}. \tag{7}$$

где $\delta(t)$ — дельта-функция, δ_{ij} — символ Кронекера, а пространственная корреляция задана с помощью функ-

ции Гаусса [44]:

$$w(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi\lambda^2}\exp\left[-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{2\lambda^2}\right], \qquad (8)$$

λ — корреляционная длина. В пределе $\lambda \to 0$ функция Гаусса стремится к дельта-функции, и соотношение (8) принимает вид корреляционной функции, соответствующей белому шуму [45].

3. Численные методы, параметры модели и граничные условия

Дальнейшее математическое моделирование роста двумерных материалов в процессе осаждения осуществляется в следующих единицах:

$$\left.\begin{aligned} &[\mathbf{r}] = l, \quad [f] = W, \quad [T] = \frac{W}{k_\mathrm{B}}, \quad [t] = n_0 W M_\mathrm{c}/l^2 \\ &[M] = M_\mathrm{c}, \quad [L] = M_\mathrm{c} l^2, \quad [\kappa] = W l^2, \quad [I^\pm] = [t]^{-1} \end{aligned}\right\}, \qquad (9)$$

где l — пространственный масштаб, который принимался равным 10 nm.

Решение системы дифференциальных уравнений (6) осуществлялось с помощью явной конечно-разностной схемы Эйлера на прямоугольной однородной сетке размером $S = 1024h \times 1024h$, где $h = 0.02l$ — шаг пространственной сетки. Дискретизация производных по пространственным переменным осуществлялось с помощью разностных схем [46–48], обеспечивающих изотропность соответствующих дифференциальных операторов. Граничные условия являлись периодическими. Для каждого набора параметров выполнялось $(50-125)\cdot 10^6$ итераций с шагом по времени $\Delta t = 2.0\cdot 10^{-5}$. Корреляционная длина в безразмерных единицах при этом составляла $\lambda \approx 0.1$. Моделирование проводилось с помощью графического ускорителя Nvidia A100, а расчеты занимали около 40 h для наиболее продолжительной серии расчетов.

Принимая коэффициент диффузии атомов по поверхности подложки равным $D \approx 10^{-13}\,\mathrm{m^2/s}$, можно ввести временной масштаб $\tau \approx n_0 M_\mathrm{c} W/l^2 \approx c_0 D W/(k_\mathrm{B} T l^2) \approx 0.009\,\mathrm{s}$, использованный для перехода к размерным единицам времени, c_0 — равновесная концентрация атомов на подложке в обедненной фазе.

4. Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 3 и 4 показаны результаты моделирования формирования и роста двумерных материалов на подложке в процессе непрерывного осаждения при малой скорости испарения атомов и различными типами анизотропии параметра порядка. На начальной стадии процесса осаждения островки новой фазы отсутствуют, а система характеризуется неоднородным распределением концентрационного поля и параметра порядка, обусловленного флуктуациями (см. рис. 4, *a*). По мере увеличения количества осажденного вещества происходит образование островков либо по механизму нуклеации, либо по безактивационному (спинодальному) механизму. Реализация того или иного механизма зарождения новой двумерной фазы зависит от скоростей осаждения и испарения. При медленном процессе осаждения преодоление барьера нуклеации, достигаемое за инкубационное время, может произойти до достижения границы метастабильности. При быстром осаждении переход в область неустойчивых состояний может произойти быстрее, чем будет преодолен барьер нуклеации, что может приводить к безактивационному формированию новой фазы.

На стадии формирования новой фазы, образующиеся островки имеют геометрию треугольников (рис. 3, *a*) и шестиугольников (рис. 4, *b*), обусловленную анизотропией энергии границы. Такая геометрическая особенность отличает разработанную модель от классических подходов теории нуклеации, где в основном рассматриваются зародыши с круговой (2D) или сферической симметрией (3D), свойственной изотропной энергии границы (т. е. при $\delta = 0$). В процессе осаждения атомов и роста островков происходит рост степени покрытия. В силу большой концентрации образующихся зародышей наблюдается высокая интенсивность слияния островков, которая приводит к росту их размера и уменьшению поверхностной концентрации. Другой механизм, обусловленный диффузионным переносом вещества между островками (Оствальдовское созревание), проявлялся достаточно слабо. Данный механизм, детально изученный в работах [23–25], может иметь большее значение при более медленном осаждении.

В процессе слияния сформированных островков происходит образование перколяционной структуры с характерной геометрией, соответствующей выбранному типу анизотропии энергии границы (рис. 3, *c* и 4, *d*). Дальнейший рост степени покрытия подложки приводит к образованию изолированных пор, имеющих геометрию, также определяемую функцией $\varepsilon(\mathbf{n})$ (рис. 3, *d* и 4, *d*).

На рис. 5 и 6 показана динамика среднего размера и поверхностной концентрации островков для рассмотренных случаев анизотропии энергии границы ($K = 3$ и 6). Поскольку для рассмотренных скоростей осаждения и испарения доминирующим механизмом является слияние островков между собой, наблюдаемая динамика существенно отличается от широко известных зависимостей, описываемых в рамках механизмов диффузионного роста или коалесценции [23]. Для рассмотренного роста двумерного материала при $K = 3$ наблюдался очень быстрый рост среднего размера $\langle R\rangle \propto t^{1.5-1.8}$ при резкой убывающей (гиперболической) зависимости поверхностной концентрации X_c. Для $K = 6$ наблюдавшаяся скорость роста оказалась заметно медленнее: $\langle R\rangle \propto t$.

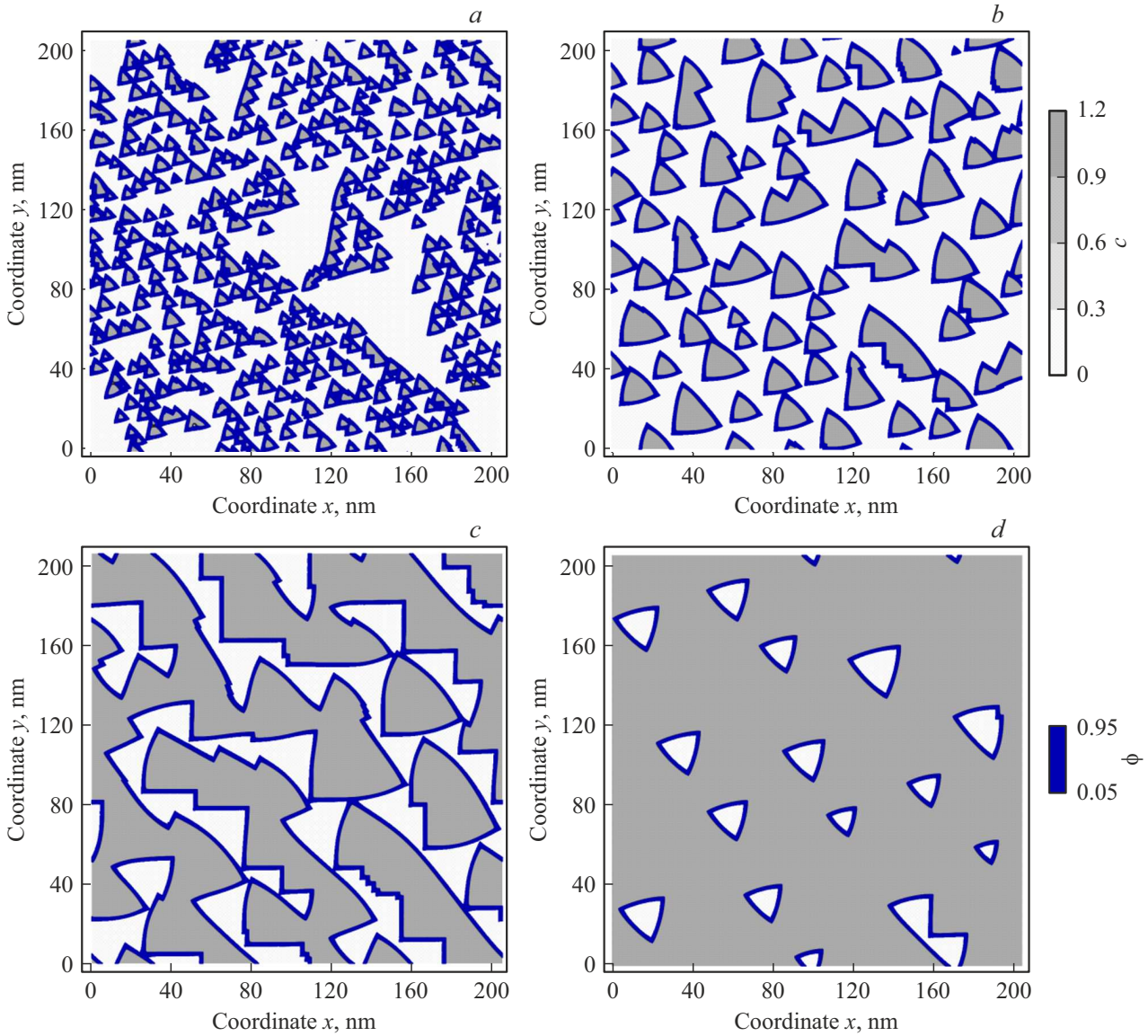

Рис. 3. Динамика осаждения сплошного слоя двумерного материала, имеющего ось симметрии третьего порядка ($K = 3$), при отсутствии испарения ($I_- = 2 \cdot 10^{-3}$) в различные моменты времени t: *a*) 1.1 s, *b*) 1.8 s, *c*) 4.5 s, *d*) 10.1 s.

Подобное явление обсуждалось ранее в теории быстрой коагуляции Смолуховского, в рамках которой динамика концентрации островков может быть описана с помощью кинетического уравнения $dX_c/dt = -kX_c^2$ (k — кинетический коэффициент). Данное уравнение приводит к простой качественной зависимости поверхностной концентрации от времени $X_c(t) = X_c(t_0) \times \left[1 + kX_c(t_0)(t - t_0)\right]^{-1}$ (t_0 — начальный момент времени), вид которой согласуется с данными, полученными на основе теории фазового поля (рис. 5 и 6).

На рис. 7 показаны функции распределения островков по размерам на различных этапах формирования сплошного слоя двумерного материала. В рассматриваемых условиях интенсивного слияния островков на рассмотренных стадиях максимальный наблюдаемый размер не превышает $(1.7{-}1.8)\langle R\rangle$.

Одним из универсальных подходов теории фазовых переходов является модель Джонсона–Меля–Аврами–Колмогорова (JMAK), которая позволяет анализировать кинетику сформированной доли новой фазы с помощью соотношения [49–51]

$$\theta_c = \theta_0\left[1 - \exp\left(-\{K_0 t\}^n\right)\right]. \qquad (10)$$

Здесь θ_c — доля новой фазы (степень покрытия), θ_0 — асимптотическое значение доли новой фазы ($\theta_0 = 1$), K_0 — константа, n — показатель Аврами. Значение показателя n зависит от размерности системы и механизма переноса вещества между островками. Также на наблюдаемое значение показателя n может существенно влиять характер зависимости скорости формирования новой фазы от времени [49–51]. На рис. 8 показаны зависимости θ_c, полученные на основе выполненных

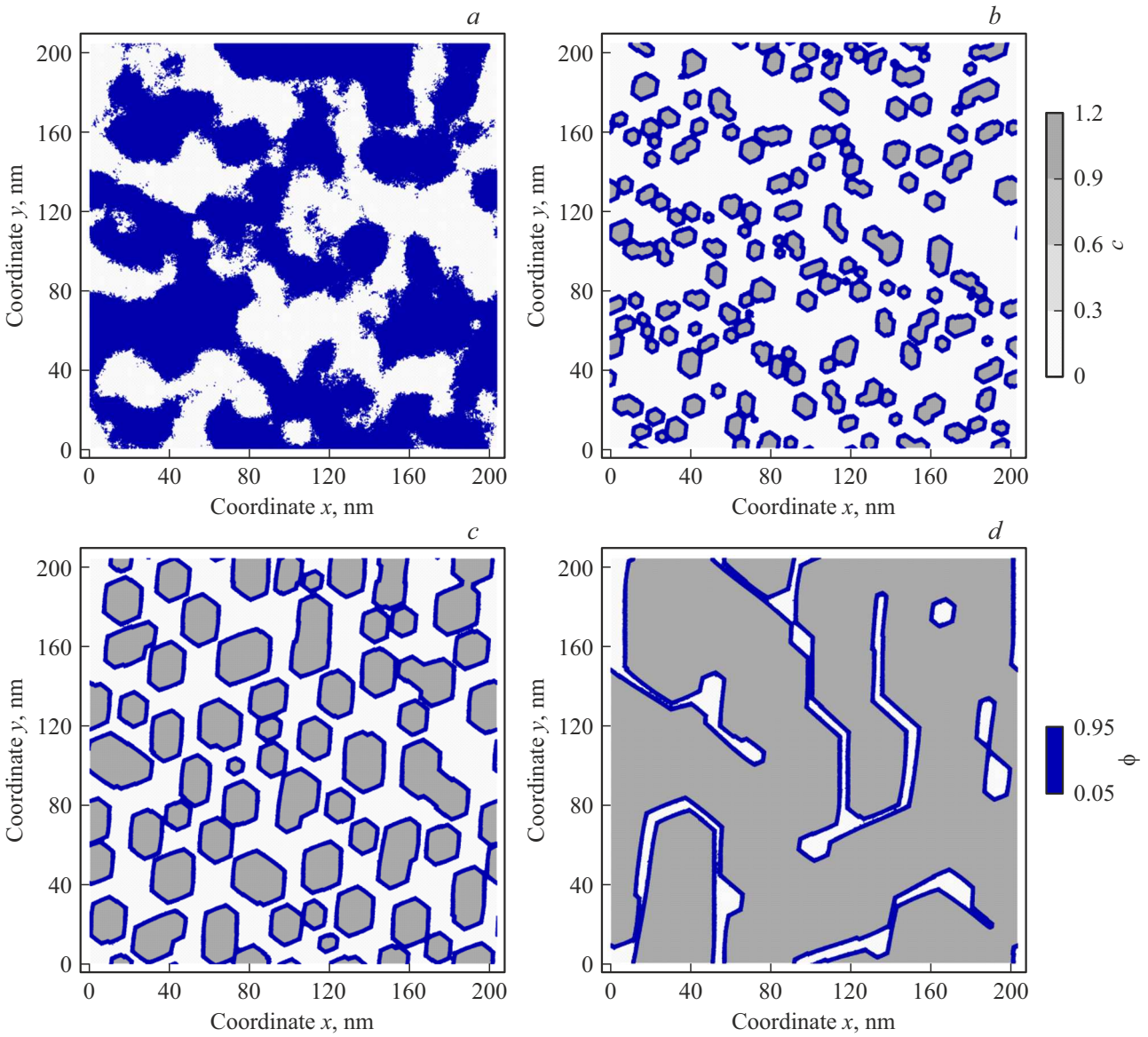

Рис. 4. Динамика осаждения сплошного слоя двумерного материала, имеющего ось симметрии шестого порядка ($K = 6$) при наличии испарения ($I_- = 8 \cdot 10^{-3}$) в различные моменты времени t: *a*) 1.1 s, *b*) 1.18 s, *c*) 2.7 s, *d*) 9.1 s.

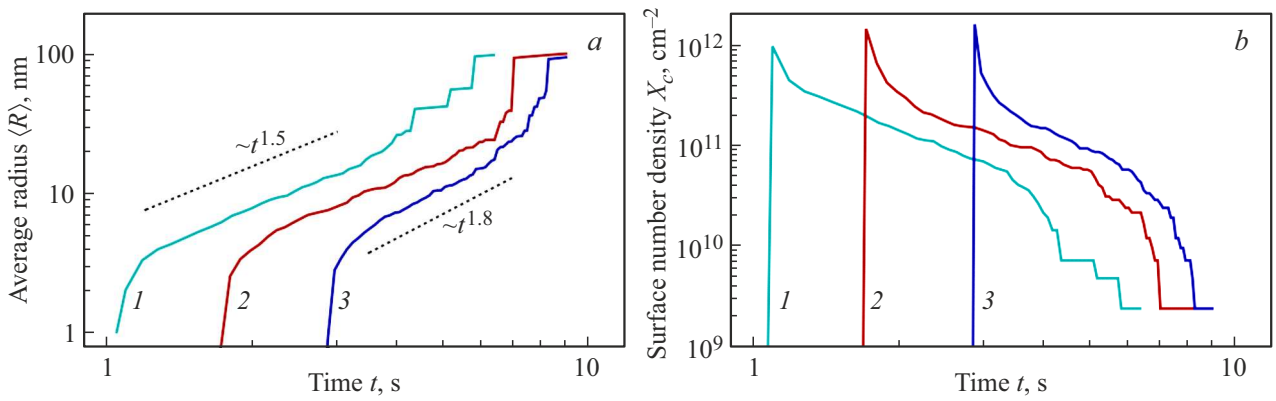

Рис. 5. Динамика *a*) среднего радиуса и *b*) поверхностной концентрации островков двумерного материала ($K = 3$) при различных коэффициентах скорости испарения материала I_-: кривая *1* — $2.0 \cdot 10^{-3}$, *2* — $5.0 \cdot 10^{-2}$, *3* — $7.0 \cdot 10^{-2}$.

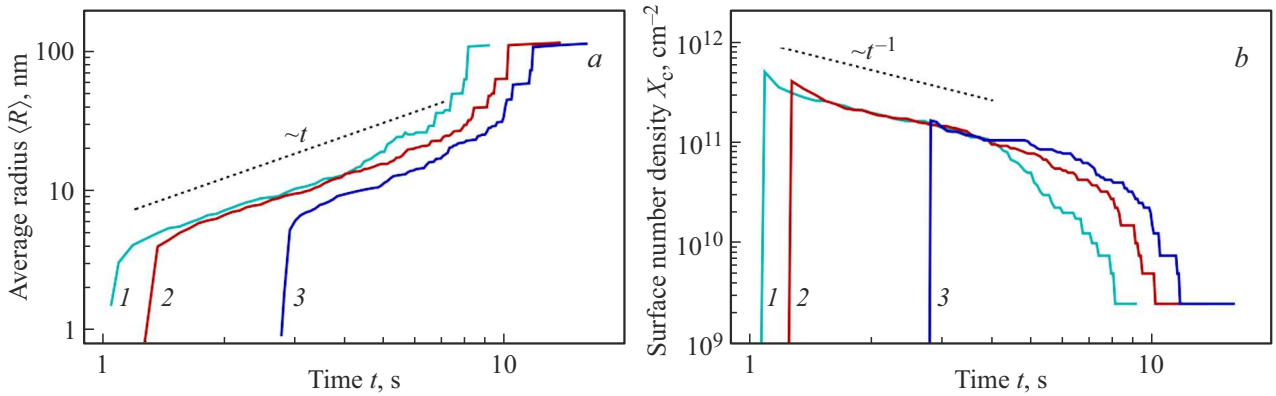

Рис. 6. Динамика *a*) среднего радиуса и *b*) поверхностной концентрации островков двумерного материала ($K = 6$) при различных коэффициентах скорости испарения материала I_-: кривая *1* — 0.0 (без испарения), *2* — $2.5 \cdot 10^{-2}$, *3* — $7.0 \cdot 10^{-2}$.

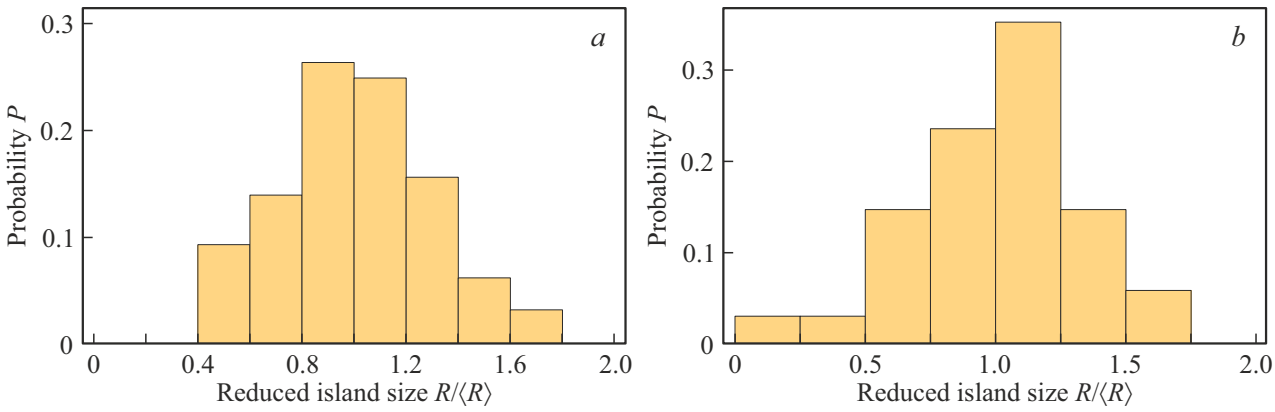

Рис. 7. Функции распределения по размерам островков двумерного материала ($K = 6$) при скорости испарения материала $I_- = 7.0 \cdot 10^{-2}$ в различные моменты времени: *a*) $t = 2.9$ s, *b*) $t = 5.5$ s.

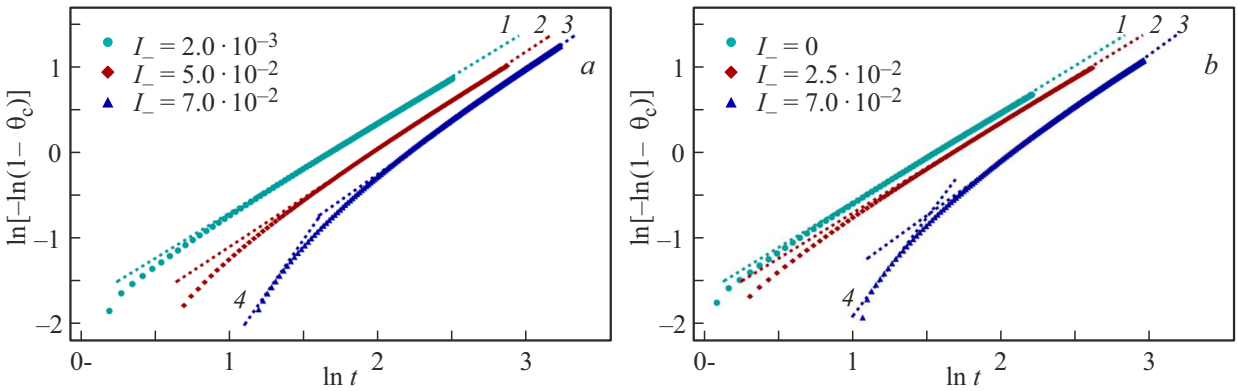

Рис. 8. Зависимость степени покрытия θ_c подложки двумерным материалом от времени t, s при различных коэффициентах скорости испарения материала (указаны на рисунке). Пунктирные линии показывают участки, аппроксимированные линейными зависимостями для определения показателя n в формуле (10). *a*) $K = 3$, кривая *1* — $n = 1.06$, *2* — $n = 1.14$, *3* — $n = 1.22$, *4* — $n = 2.5$. *b*) $K = 6$, кривая *1* — $n = 1.06$, *2* — $n = 1.06$, *3* — $n = 1.25$, *4* — $n = 2.3$.

расчетов для различных скоростей испарения I_-. Как следует из рисунка, на этапе быстрого слияния островков двумерной фазы данный показатель имеет значение $n \approx 1.06-1.25$. На более ранней стадии (рис. 8, *a* и *b*, пунктирные линии *4*), когда еще реализуются процессы зарождения и диффузионного роста, значение показателя может достигать $n = 2.3-2.5$, что согласуется с выводами [49]. Сравнительный анализ результатов фазово-полевого моделирования в случае двумерной дендритной кристаллизации сплавов проводился ранее в

работе [51]. Установленная динамика показателя Аврами на различных стадиях фазового превращения показала, что показатель имеет немонотонную зависимость от времени и на поздних стадиях ($\theta \to \theta_0$) может снижаться до значений $\sim 0.5-1.5$, что также согласуется с полученными нами результатами.

5. Заключение

Разработана фазово-полевая модель зарождения и роста двумерных материалов на поверхности подложки в процессе осаждения. В модели учтена анизотропия энергии границы материала, которая позволяет анализировать динамику сформированных островков, характеризуемых осями симметрии третьего или шестого порядков, наблюдаемых в двумерных материалах (графене, борофене, дихалькогенидах переходных металлов и др.). В результате выполненного моделирования могут быть сделаны следующие выводы.

1. При быстром осаждении и небольших скоростях испарения основным механизмом формирования сплошных слоев двумерного материала является слияние соседних островков. В области слияния соседних островков формируются дефекты структуры, которые являются энергетически невыгодными, что делает их предпочтительным местом для присоединения новых атомов. При отсутствии слияний с другими островками данные дефекты быстро зарастают, что приводит к релаксации островка к форме, определяемой характером анизотропии энергии границы.

При реализации данного механизма роста двумерного материала на начальном этапе наблюдалась высокая скорость роста среднего размера островков $\langle R \rangle \propto t^{\alpha}$ ($\alpha = 1.0-1.8$). На поздней стадии формирования сплошной пленки наблюдалась значительная интенсификация процесса слияний и существенное ускорение роста среднего размера.

2. На этапе формирования сплошных слоев двумерных материалов, как результата слияния соседних островков, могут образовываться поры, которые имеют геометрию, характерную для свойственного материалу типа анизотропии энергии границы. Некоторые из уединенных пор могут в процессе формирования приобретать правильную форму, характеризуемую наличием осей симметрии соответствующего порядка.

3. Анализ динамики доли сформированной двумерной фазы показал, что показатель Аврами зависит от коэффициентов скоростей осаждения и испарения, а также убывает с течением времени. На ранней стадии формирования пленки, где доминируют процессы зарождения и роста, были получены значения показателя $n \approx 2.3-2.5$. На поздней стадии, когда доминирует механизм слияния соседних островков, значения показателя существенно уменьшались, до значений $n \approx 1.06-1.25$.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Проект № 25-23-00077).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Carbon Nanomaterials Sourcebook, v. 1: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds / Ed. K.D. Sattler. CRC Press (2016). 630 p.
[2] H. Tetlow, J.P. De Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich. Phys. Rep. **542**, *3*, 195 (2014).
[3] Y. Wang, X. Xu, J. Lu, M. Lin, Q. Bao, B. Özyilmaz, K.P. Loh. ACS Nano **4**, *10*, 6146 (2010).
[4] Z. Sofer, P. Šimek, V. Mazánek, F. Šembera, Z. Janoušek, M. Pumera. Chem. Commun. **51**, *26*, 5633 (2015).
[5] N.A. Vinogradov, A. Lyalin, T. Taketsugu, A.S. Vinogradov, A. Preobrajenski. ACS Nano **13**, *12*, 14511 (2019).
[6] Z. Xie, X. Meng, X. Li, W. Liang, W. Huang, K. Chen, J. Chen, C. Xing, M. Qiu, B. Zhang, G. Nie, N. Xie, X. Yan, H. Zhang. Res. **2020**, 2624617 (2020).
[7] M. Hakami, C.-C. Tseng, K. Nanjo, V. Tung, J.-H. Fu. MRS Bulletin **48**, *9*, 923 (2023).
[8] G. Xue, B. Qin, C. Ma, P. Yin, C. Liu, K. Liu. Chem. Rev. **124**, *17*, 9785 (2024).
[9] C. Herrmann, M. Raths, C. Kumpf, K.L. Kavanagh. Surf. Sci. **721**, 122080 (2022).
[10] M.M. Slepchenkov, P.V. Barkov, O.E. Glukhova. Micromachines **14**, *3*, 671 (2023).
[11] A.A. Kistanov, S.A. Shcherbinin, R. Botella, A. Davletshin, W. Cao. J. Phys. Chem. Lett. **13**, *9*, 2165 (2022).
[12] C. Fwalo, A. Kochaev, R.E. Mapasha. J. Energy Storage **84**, *Part B*, 110977 (2024).
[13] X. Liu, M.C. Hersam. Sci. Adv. **5**, *10*, aax6444 (2019).
[14] A. Kochaev, M. Maslov, K. Katin, V. Efimov, I. Efimova. Mater. Today Nano **20**, 100247 (2022).
[15] M.M. Slepchenkov, D.A. Kolosov, I.S. Nefedov, O.E. Glukhova. Mater. **15**, *24*, 8921 (2022).
[16] M.L. Pereira, E.J.A. dos Santos, L.A. Ribeiro, D.S. Galvão. Mater. Horiz. **12**, 1144 (2025).
[17] J.A. Baimova, S.A. Shcherbinin. Mater. **16**, *1*, 202 (2023).
[18] L.R. Safina, K.A. Krylova, J.A. Baimova. Mater. Today Phys. **28**, 100851 (2022).
[19] X. Ni, H. Huang, K.-H. Jin, Z. Wang, F. Liu. J. Phys. Chem. C **124**, *11*, 6063 (2020).
[20] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, А.А. Советкин. ФТТ **55**, *9*, 1809 (2013). [R.A. Brazhe, A.I. Kochaev, A.A. Sovetkin. Phys. Solid State **55**, *9*, 1925 (2013).]
[21] Р.А. Браже, А.И. Кочаев, А.А. Советкин. ФТТ **55**, *10*, 1979 (2013). [R.A. Brazhe, A.I. Kochaev, A.A. Sovetkin. Phys. Solid State **55**, *10*, 2094 (2013).]
[22] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. Surf. Sci. **51**, *1*, 1 (1996).
[23] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход). Наука, СПб (1996).

[24] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, *10*, 1083 (1998). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Phys. — Uspekhi **41**, *10*, 983 (1998).]
[25] A.V. Osipov. J. Phys. D **28**, *8*, 1670 (1995).
[26] A.N. Saurov, P.E. L'vov, S.V. Bulyarskiy, V.V. Svetukhin. J. Mater. Chem. C **10**, *15*, 5864 (2022).
[27] E. Meca, J. Lowengrub, H. Kim, C. Mattevi, V.B. Shenoy. Nano Lett. **13**, *11*, 5692 (2013).
[28] R. Kobayashi. Phys. D **63**, *3–4*, 410 (1993).
[29] L. Gránásy, L. Rátkai, A. Szállás, B. Korbuly, G.I. Tóth, L. Környei, T. Pusztai. Metall. Mater. Trans. A **45**, *4*, 1694 (2013).
[30] L. Gránásy, G.I. Tóth, J.A. Warren, F. Podmaniczky, G. Tegze, L. Rátkai, T. Pusztai. Prog. Mater. Sci. **106**, 100569 (2019).
[31] W.J. Boettinger, J.A. Warren, C. Beckermann, A. Karma. Annu. Rev. Mater. Res. **32**, 163 (2002).
[32] D. Kashchiev. J. Cryst. Growth **530**, 125300 (2020).
[33] Y. Peng, F. Wang, Z. Wang, A.M. Alsayed, Z. Zhang, A.G. Yodh, Y. Han. Nature Mater. **14**, *1*, 101 (2014).
[34] P.E. L'vov, A.R. Umantsev. Crystal Growth & Design **21**, *1*, 366 (2021).
[35] W. Pan, A.B. Kolomeisky, P.G. Vekilov. J. Chem. Phys. **122**, *17*, 174905 (2005).
[36] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **56**, *4*, 761 (2014). [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Phys. Solid State **56**, *4*, 792 (2014).]
[37] M. Asta, C. Beckermann, A. Karma, W. Kurz, R. Napolitano, M. Plapp, G. Purdy, M. Rappaz, R. Trivedi. Acta Materialia **57**, *4*, 941 (2009).
[38] Y. Zhao, K. Liu, H. Hou, L.-Q. Chen. Mater. & Design **216**, 110555 (2022).
[39] T. Takaki. ISIJ Int. **54**, *2*, 437 (2014).
[40] J. Kundin, I. Steinbach. Comp. Mater. Sci. **170**, 109197 (2019).
[41] M. Asta, J. Hoyt, A. Karma. Phys. Rev. B **66**, *10*, 100101(R) (2002).
[42] M. Hakami, C.-C. Tseng, K. Nanjo, V. Tung, J.-H. Fu. MRS Bulletin **48**, *9*, 923 (2023).
[43] L. Li, Q. Zhang, H. Li, D. Geng. Chem. Comm. **59**, *99*, 14636 (2023). https://doi.org/10.1039/d3cc04914k
[44] J. García-Ojalvo, J.M. Sancho. Noise in Spatially Extended Systems. Springer-Verlag, New York (1999).
[45] P.C. Hohenberg, B.I. Halperin. Rev. Mod. Phys. **49**, *3*, 435 (1977).
[46] B. Kamgar-Parsi, B. Kamgar-Parsi, A. Rosenfeld. IEEE Trans. Im. Proc. **8**, *10*, 1467 (1999).
[47] K. Ji, A. Malavi Tabrizi, A. Karma. J. Comp. Phys. **457**, 111069 (2021).
[48] A. Kumar. J. Comp. Phys. **201**, *1*, 109 (2004).
[49] J.W. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Pergamon, Amsterdam (2002).
[50] K. Shirzad, C. Viney. Royal Soc. Open Sci. **12**, *5*, 241696 (2025).
[51] J.J. Li, J.C. Wang, Q. Xu, G.C. Yang. Acta Materialia **55**, *3*, 825 (2007).

Редактор Е.В. Толстякова