

МЕТОД МАЛОГО ПАРАМЕТРА В КИНЕТИКЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА

© С.А.Кукушкин, А.В.Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 16 июня 1995 г.)

Для описания кинетики фазового перехода первого рода на примере роста тонких пленок использована теория возмущений. В качестве малого параметра выбрана величина $1/i_c$, где i_c — число частиц в критическом зародыше при максимальном пересыщении в процессе фазового перехода. Равномерная сходимостъ получаемых рядов обеспечивается перенормировкой времени. Исследованы случаи одно- и многокомпонентной конденсации.

Попытки теоретического описания процесса образования и роста зародышей новой фазы при фазовых переходах первого рода делались в течение трех последних десятилетий неоднократно [1-4]. Это связано с тем, что в очень многих современных технологиях используются процессы, которые являются типичными фазовыми переходами первого рода, например конденсация тонких пленок из жидкости или пара, эпитаксия, затвердевание расплавов и т. д. Одной из важнейших проблем при этом является управление структурой новой фазы, и многие теоретические модели были призваны помочь решить эту проблему. Однако приемлемых теоретических моделей к настоящему времени создано очень мало, что объясняется сложной нелинейной связью между основными характеристиками системы. В частности, рост зародышей новой фазы приводит к уменьшению движущей силы фазового перехода (т. е. пересыщения, переохлаждения и т. д.), что увеличивает число частиц в критических зародышах и резко уменьшает скорость зародышеобразования. А скорость зародышеобразования в свою очередь влияет на распределение зародышей по размерам и их плотность. Подобная нелинейная связь значительно усложняет описание процесса фазового превращения. Результаты тех работ, в которых число частиц в критических зародышах считается неизменным, справедливы лишь в очень ограниченном интервале времени [5]. Более успешными являются модели, которые феноменологически учитывают данную нелинейную зависимость [6-10]. Практически все эти феноменологические модели так или иначе используют в своих приближениях различные малые параметры. Однако строгая теория возмущений к этой проблеме еще не применялась. Если использовать прямое разложение всех величин в ряд по малому параметру, то получаемые ряды будут расходящимися при достаточно больших временах, т. е. ряды будут

неравномерно пригодными. Для того чтобы обеспечить сходимость рядов, необходимо разложить время в ряд по малому параметру таким образом, чтобы уничтожить вековые слагаемые [1], т. е. провести процедуру перенормировки времени. Тогда тогда получаемые результаты будут справедливы при всех временах. В настоящей работе теория возмущений по малому параметру $\varepsilon \sim 1/i_c$ (i_c — число частиц в критическом зародыше в момент максимального пересыщения) используется для описания начальной стадии фазового перехода первого рода на примере конденсации тонких пленок из пересыщенного пара. Найдены зависимости от времени всех основных характеристик этого процесса: пересыщения, скорости зародышеобразования, концентрации островков новой фазы, их распределения по размерам. Показано, что использование строгой теории возмущений настолько эффективно, что позволяет описать кинетику фазового перехода не только в одно-, но и в многокомпонентном случае. Очевидно, другие виды фазовых превращений первого рода, такие как массовая кристаллизация из расплава-раствора, конденсация на центрах зарождения, некоторые структурные превращения в твердых телах, образование пор, конденсация жидкости из пара и т. д., описываются в рамках теории возмущений аналогично. Единственным условием применимости теории возмущений является условие $i_c \gg 1$, которое обеспечивает существование малого параметра. Очевидно, оно всегда выполняется в области применимости капиллярной модели зародышеобразования [2,3].

1. Кинетика конденсации тонкой пленки из пересыщенного однокомпонентного пара

Рассмотрим в качестве примера фазового превращения наиболее простой случай — конденсацию тонкой пленки на подложке из пересыщенного однокомпонентного пара. Феноменологическая теория этого процесса была построена в [4]. Там же была выведена основная система уравнений кинетики конденсации пленки. Перепишем ее в следующем виде:

$$\frac{\xi_0}{\xi(t)} - 1 = \frac{(k+1)\tau_r}{n_e t_0} \int_0^\infty \rho^k g(\rho, t) d\rho, \quad (1)$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\xi(t)}{t_0} \frac{\partial g}{\partial \rho} = 0, \quad g(0, t) = \frac{I(\xi(t))t_0}{\xi(t)}, \quad g(\rho, 0) = 0. \quad (2)$$

Здесь n_e — эффективная равновесная концентрация адатомов, т. е. минимальная концентрация, с которой начинается зародышеобразование, τ_r — характерное время реиспарения адатомов, $\xi = (n_1/n_e) - 1$ — пересыщение, n_1 — поверхностная концентрация адатомов, $\xi_0 = (J\tau_r/n_e) - 1$ — максимальное пересыщение (слагаемым $\tau_r \xi^k / \xi$ пренебрегается из-за малости ξ_r [4]), J — плотность потока частиц на подложку, $\xi(0)$ считается равным ξ_0 , t_0 — характерное время роста кластеров, фигурирующее в законе роста стабильных островков

$$\frac{di}{dt} = \frac{\xi(t)}{t_0} i^{k/(k+1)}, \quad (3)$$

i — число частиц в кластере, k — индекс роста кластеров (в зависимости от механизма роста при постоянном источнике атомов k может принимать значения 0, 1/2, 1, 2 [4]), $g(\rho, t)$ — функция распределения стабильных кластеров по размеру ρ , где $\rho = i^{1/(k+1)}$. Слияние островков и процесс оствальдовского созревания в (1)–(3) не учитываются. Скорость зародышеобразования $I(\xi)$, входящая в (2), в капиллярной модели зарождения имеет вид

$$I(\xi) = P(\xi)e^{-H(\xi)}, \quad (4)$$

где H — высота барьера зародышеобразования, P — предэкспоненциальная зависимость от пересыщения. Важнейший параметр Γ феноменологической теории связан с функцией H следующим образом [4]:

$$\Gamma = -\xi_0 \left. \frac{dH}{d\xi} \right|_{\xi=\xi_0}. \quad (5)$$

Для роста пленок из пара при больших значениях ξ_0 имеем $\Gamma \sim i_c \gg 1$, где i_c — число частиц в критических зародышах при $\xi = \xi_0$. Следовательно, величина

$$\varepsilon = 1/\Gamma \quad (6)$$

является малым параметром данной задачи. Явное выделение этого параметра помогает учесть основное изменение скорости зародышеобразования с изменением пересыщения.

Система уравнений (1), (2) является универсальной и описывает не только конденсацию пленок из пара, но и многие другие фазовые превращения, например конденсацию жидкости из пара, массовую кристаллизацию из расплава-раствора, кристаллизацию аморфных пленок при отжиге и т. д. Но при этом следует учесть, что многие величины, входящие в (1), (2), будут иметь иной смысл [10,12]. Приближенный метод решения этой системы, в котором пренебрегается любой зависимостью от пересыщения, которая стоит перед $\exp(-H(\xi))$ (для $H(\xi)$ также используется приближенная модель), был предложен в [4]. Далее для решения (1), (2), (4) применяется метод возмущений по ε , который позволяет получить более точные и, главное, асимптотически строгие результаты. Предлагаемый метод является общим и может применяться при решении не только системы (1), (2), но и любой другой системы нелинейных уравнений, описывающей кинетику фазовых переходов первого рода и содержащей аналогичный малый параметр. В частности, в следующем разделе будет описана теория возмущений для процесса конденсации пленки из многокомпонентного пара.

Для нахождения решения системы (1), (2), (4) в виде степенных рядов по ε введем новые безразмерные переменные

$$x = \frac{\xi_0 t / t_0 - \rho}{\varepsilon}, \quad \tau = \frac{t}{t_0} - \varepsilon \omega_1(\tau) - \varepsilon^2 \omega_2(\tau) - \dots \quad (7)$$

и представим функции ξ , g , H в виде

$$\xi(\tau) = \xi_0 [1 + \varepsilon \psi_1(\tau) + \varepsilon^2 \psi_2(\tau) + \dots]^{-1}, \quad (8)$$

$$g(x, \tau) = -\varepsilon g(\rho(x, \tau), t(\tau)) = -\varepsilon g_1(x, \tau) - \varepsilon^2 g_2(x, \tau) - \dots, \quad (9)$$

$$H(\xi(\tau)) = H(\xi_0) + \psi_1(\tau) - \varepsilon [\Omega \psi_1^2(\tau) - \psi_2(\tau)] + \dots, \quad (10)$$

где $\Omega = 1 - (\xi_0^2/\Gamma)(d^2 H/d\xi^2)|_{\xi=\xi_0}$. Разложение ξ по ε выбрано в виде ряда (8) для того, чтобы избежать появления вековых членов в этом разложении. Согласно строгой теории возмущений [11], функции $\omega_1, \omega_2, \dots$, участвующие в перенормировке времени (7), должны выбираться так, чтобы уничтожить вековые слагаемые в разложении (9). Подставляя (7)–(10) в (1), (2), (4) и учитывая, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \rho} &= -\varepsilon^{-1} \frac{\partial}{\partial x}, & \frac{\partial}{\partial t} &= \varepsilon^{-1} \frac{\xi_0}{t_0} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{t_0} [1 + \varepsilon \omega'_1 + \varepsilon^2 \omega'_2 + \dots]^{-1} \frac{\partial}{\partial \tau} = \\ &= \frac{1}{\varepsilon t_0} \left[\xi_0 \frac{\partial}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \tau} - \varepsilon^2 \omega'_1 \frac{\partial}{\partial \tau} + \dots \right], \end{aligned} \quad (11)$$

находим

$$\varepsilon \psi_1 + \varepsilon^2 \psi_2 + \dots = \frac{(k+1)\tau_r \xi_0^k}{n_e t_0} \tau^k \int_{-\infty}^{b(\tau)} \left(1 - \frac{\varepsilon x}{\xi_0 \tau} + \varepsilon \omega_1 + \dots \right)^k (\varepsilon g_1 + \varepsilon^2 g_2 + \dots) dx, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} &\left(\xi_0 \frac{\partial}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial \tau} - \varepsilon^2 \omega'_1 \frac{\partial}{\partial \tau} + \dots \right) (g_1 + \varepsilon g_2 + \dots) - \\ &- \xi_0 [1 - \varepsilon \psi_1 + \varepsilon^2 (\psi_1^2 - \psi_2) + \dots] \frac{\partial}{\partial x} (g_1 + \varepsilon g_2 + \dots) = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\varepsilon g_1(b(\tau), \tau) + \varepsilon^2 g_2(b(\tau), \tau) + \dots = \left(\frac{I(\xi_0)t_0}{\xi_0} \right) e^{-\psi_1} [\varepsilon + \varepsilon^2 (\Omega \psi_1^2 - \psi_2 + \chi \psi_1) + \dots], \quad (14)$$

где $b(\tau) = b_0(\tau) + \varepsilon \xi_0 \omega_2(\tau) + \dots$, $b_0(\tau) = \Gamma \xi_0 \tau + \xi_0 \omega_1(\tau)$, $\chi = -(\xi_0^2/P(\xi_0))(d(P/\xi)/d\xi)|_{\xi=\xi_0}$. Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях ε , нетрудно получить уравнение, описывающее эволюцию величин ψ_1, g_1, ψ_2, g_2 и т. д. В частности, в первом порядке по ε имеем

$$\psi_1(\tau) = \frac{(k+1)\tau_r \xi_0^k}{n_e t_0} \tau^k \int_{-\infty}^{b_0(\tau)} g_1(x, \tau) dx, \quad (15)$$

$$\frac{\partial g_1}{\partial \tau} + \xi_0 \psi_1 \frac{\partial g_1}{\partial x} = 0, \quad g_1(b_0(\tau), \tau) = \frac{I(\xi_0)t_0}{\xi_0} e^{-\psi_1(\tau)}, \quad g_1(x, 0) = 0. \quad (16)$$

Во втором порядке приближения уравнение для g_2 имеет вид

$$\frac{\partial g_2}{\partial \tau} + \xi_0 \psi_1 \frac{\partial g_2}{\partial x} + \xi_0 \psi_2 \frac{\partial g_1}{\partial x} - (\omega'_1 - \psi_1) \frac{\partial g_1}{\partial \tau} = 0. \quad (17)$$

От векового слагаемого $(\omega'_1 - \psi_1) \frac{\partial g_1}{\partial \tau}$ можно избавиться, если положить

$$\omega_1(\tau) = \int_0^\tau \psi_1(\tau') d\tau'. \quad (18)$$

Повторяя эту процедуру дальше для других степеней ε , нетрудно найти ω_2, ω_3 и т. д., например $\omega_2(\tau) = \int_0^\tau (\psi_2^2(\tau')/\psi_1(\tau'))d\tau'$. Тем самым обеспечивается сходимость рядов при всех t . В дальнейших расчетах ограничимся лишь первым порядком по ε . Этого приближения вполне достаточно для многих целей, поскольку оно справедливо во всей области изменения времени. Очевидно, система (15), (16) намного проще (1), (2) и легко решается аналитически. Действительно, поверхностная концентрация островков новой фазы равна

$$N(\tau) = \int_0^\infty g(\rho, t(\tau))d\rho = - \int_{-\infty}^{b(\tau)} g(x, \tau)dx = \varepsilon \int_{-\infty}^{b_0(\tau)} g^{(1)}(x, \tau)dx + \dots \quad (19)$$

Отсюда в первом порядке по ε с учетом (16) получим

$$\frac{dN}{d\tau} = \varepsilon b'_0 g_1(b_0(\tau), \tau) - \varepsilon \xi_0 \psi_1 g_1(b_0(\tau), \tau) = I(\xi_0) t_0 e^{-\psi_1(\tau)}. \quad (20)$$

Подстановка (15), (19) в (20) дает

$$\frac{dN}{d(\tau/\tau_*)} = I(\xi_0) t_0 \tau_* \exp \left[- \left(\frac{\tau}{\tau_*} \right)^k \frac{N}{I(\xi_0) t_0 \tau_*} \right], \quad (21)$$

$$\tau_* = \left[\frac{n_e}{(k+1)\Gamma \xi_0^k \tau_r I(\xi_0)} \right]^{1/(k+1)}. \quad (22)$$

Введем перенормированное время $T(t) = \tau(t)/\tau_*$, параметр $t_k = t_0 \tau_*$ (характерное время зародышеобразования) и вспомогательную функцию $\varphi_k(x)$, задаваемую уравнением

$$\frac{d\varphi_k}{dx} = \exp(-x^k \varphi_k), \quad \varphi_k(0) = 0. \quad (23)$$

Тогда N легко выражается через $\varphi_k(T)$ согласно (21), затем из (15) находится ψ_1 , после чего из (16) вычисляется функция распределения, с помощью которой в принципе можно вычислить любые характеристики фазового перехода. Приведем окончательный результат в первом порядке приближения по ε

$$\xi(t) = \frac{\xi_0}{1 + (1/\Gamma) T^k(t) \varphi_k(T(t))}, \quad (24)$$

$$I(t) = I(\xi_0) \frac{\exp[-T^k(t) \varphi_k(T(t))]}{1 + (1/\Gamma) T^k(t) \varphi_k(T(t))}, \quad (25)$$

$$N(t) = I(\xi_0) t_k \varphi_k(T(t)), \quad (26)$$

$$g(\rho, t) = \begin{cases} \frac{I(\xi_0) t_0}{\xi_0} \exp \left[- \left(T(t) - \frac{t_0 \rho}{t_k \xi_0} \right)^k \varphi_k \left(T(t) - \frac{t_0 \rho}{t_k \xi_0} \right) \right], & \rho \leq \xi_0 \frac{t_k}{t_0} T(t), \\ 0, & \rho > \xi_0 \frac{t_k}{t_0} T(t), \end{cases} \quad (27)$$

$$T = \frac{t}{t_k} - \frac{1}{\Gamma} \int_0^T x^k \varphi_k(x) dx, \quad t_k = \frac{t_0}{\xi_0} \left[\frac{n_e \xi_0}{(k+1)\Gamma I(\xi_0)\tau_r} \right]^{1/(k+1)}. \quad (28)$$

Из (27) следует, что максимальный размер островков ρ_{\max} в момент времени t равен $\xi_0 t_k T(t)/t_0$, откуда $T = (t_0/t_k \xi_0) \rho_{\max}$. Это равенство можно использовать в качестве определения перенормированного времени. На рис. 1–4 приведены зависимости от времени основных характеристик фазового перехода, найденные из (24)–(28). Полученные результаты хорошо согласуются с результатами феноменологической кинетической модели [4] (отличие порядка 20%), однако они являются более точными и более корректными. Например, в рамках феноменологической модели знаменатель в выражении (25) следует положить равным единице, поскольку он дает зависимость от t гораздо более слабую, чем экспонента от $H(\xi(t))$. Тем не менее в теории возмущений он вычисляется строго, поскольку на больших временах он изменяет асимптотику функции $I(t)$. После того как определены ψ_1, g_k, ω_1 , можно в принципе вычислить ψ_2, g_2, ω_2 и т. д.

Покажем теперь, как теория возмущений позволяет аналитически описать более сложный случай — многомерный фазовый переход первого рода. При этом в качестве примера вновь будет использоваться процесс конденсации пленки (из многокомпонентного пара).

2. Кинетика зарождения пленки из многокомпонентного пара

Будем считать, что все кластеры имеют одинаковую форму и что скорость роста стабильных островков новой фазы определяется их размером, причем механизм роста одинаков для всех компонентов. Предположим также, что концентрация частиц каждого компонента пара, находящегося в равновесии с кластером, много меньше плотности адатомов соответствующего сорта на подложке, что справедливо при достаточно больших интенсивностях внешних источников частиц. В этом случае зависимость равновесной концентрации от состава учитывается только через скорость зародышеобразования $I(\{\xi_j\})$ [13,14], где $\xi_j = (n_j/n_{ej}) - 1$ — аналог пересыщения по j -му компоненту, n_j — поверхностная концентрация частиц j -го компонента, n_{ej} — концентрация адатомов j -го компонента, находящихся в равновесии с островком из чистого компонента с номером j . Здесь и далее индекс j означает принадлежность к j -му компоненту ($j = 1, 2, 3, \dots, l$; l — число компонентов пара). Тогда основная система уравнений кинетики фазового превращения имеет вид [13]

$$\frac{\xi_{0j}}{\xi_j} - 1 = \frac{(k+1)\tau_{rj}}{n_{ej}t_{0j}} \int_0^\infty \rho^k g(\rho, t) d\rho \quad (j = 1, 2, \dots, l), \quad (29)$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \left(\sum_{j=1}^l \frac{\xi_j}{t_{0j}} \right) \frac{\partial g}{\partial \rho} = 0, \quad g(0, t) = \frac{I(\{\xi_j\})}{\sum (\xi_j/t_{0j})}, \quad g(\rho, 0) = 0. \quad (30)$$

Рис. 1. Зависимость вспомогательной функции φ_k от x (совпадающая с зависимостью концентрации островков новой фазы от перенормированного времени).
 1 — $k = 0$ ($\varphi_0(x) = \ln(x+1)$), 2 — $k = 1/2$ ($\varphi_{1/2}(\infty) = 1.529$), 3 — $k = 1$ ($\varphi_1(\infty) = 1.136$), 4 — $k = 2$ ($\varphi_2(\infty) = 0.9831$).

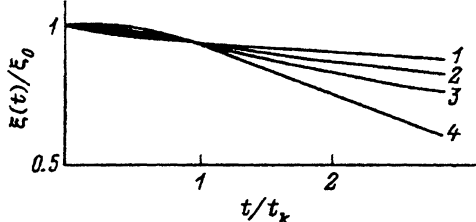
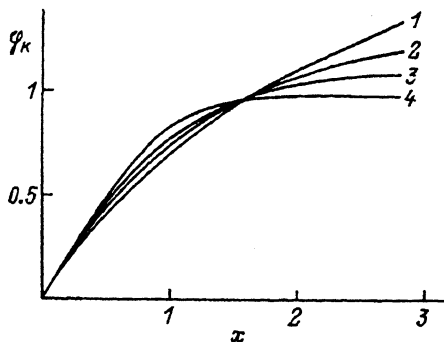


Рис. 2. Зависимость пересыщения от времени при $\Gamma = 10$.
 k : 1 — 0, 2 — 1/2, 3 — 1, 4 — 2.

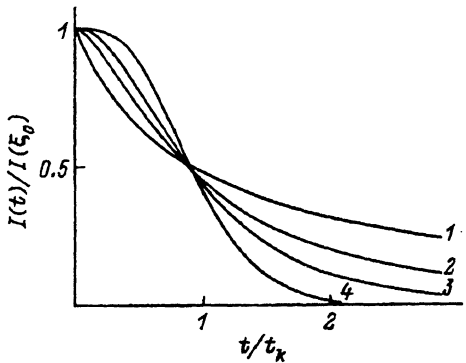


Рис. 3. Зависимость скорости зародышеобразования от времени при $\Gamma = 10$:
 k : 1 — 0, 2 — 1/2, 3 — 1, 4 — 2.

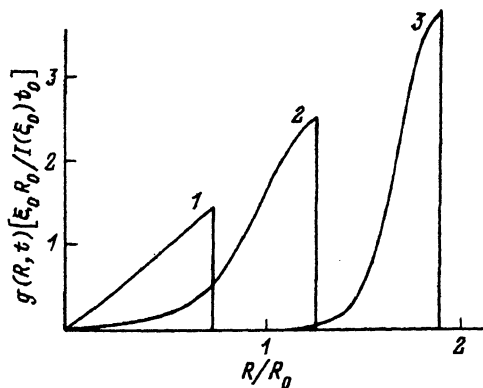


Рис. 4. Зависимость функции распределения островков новой фазы по радиусу R от времени при $\Gamma = 10$, $k = 2$.
 t/t_k : 1 — 0.5, 2 — 1.5, 3 — 3. Считается, что островки имеют куполообразную форму с $\rho' = (R/R_0)^2$, $R_0 = \sqrt{t_0/t_k \xi_0 \omega^{1/3}}$ (ω — объем, занимаемый одной частицей в новой фазе).

Пусть

$$t_0 = \frac{1}{l} \sum_{j=1}^l t_{0j}, \quad \xi_0 = t_0 \sum_{j=1}^l \frac{\xi_{0j}}{t_{0j}}, \quad (31)$$

$$\varepsilon = \frac{l}{\sum_{j=1}^l [\xi_{0j}(-\partial H/\partial \xi_j)_{\xi_j=\xi_{0j}}]}, \quad (32)$$

тогда, используя новые переменные

$$x = \frac{\xi_0 t/t_0 - \rho}{\varepsilon}, \quad \tau = \frac{t}{t_0} - \varepsilon \omega_1(\tau) - \varepsilon^2 \omega_2(\tau) - \dots \quad (33)$$

и разложения в ряды по степеням ε

$$\xi_j(\tau) = \xi_{0j} [1 + \varepsilon \psi_{1j} + \varepsilon^2 \psi_{2j} + \dots]^{-1}, \quad (34)$$

$$g(x, \tau) = -\varepsilon g_1(x, \tau) - \varepsilon^2 g_2(x, \tau) - \dots, \quad (35)$$

$$H(\{\xi_j\}) = H(\{\xi_{0j}\}) + \sum_{j=1}^l \beta_j \psi_{1j} + \varepsilon \sum_{j=1}^l (\Omega_j \psi_{1j}^2 - \beta_j \psi_{2j}) + \dots, \quad (36)$$

где $\beta_j = \varepsilon \xi_{0j}(-\partial H/\partial \xi_j)_{\xi_j=\xi_{0j}}$ (заметим, что $\sum \beta_j = l$), по аналогии с однокомпонентным случаем в первом порядке по ε получим

$$\psi_{1j}(\tau) = \frac{(k+1)\tau_{rj}\xi_0^k}{n_{ej}t_{0j}} \tau^k \int_{-\infty}^{b_0(\tau)} g_1(x, \tau) dx, \quad (37)$$

$$\frac{\partial g_1}{\partial \tau} + \left(t_0 \sum_{j=1}^l \frac{\xi_{0j}}{t_{0j}} \psi_{1j} \right) \frac{\partial g_1}{\partial x} = 0, \quad g_1(b_0(\tau), \tau) = \frac{I_0 t_0}{\xi_0} e^{-\sum \beta_j \psi_{1j}}, \quad (38)$$

где $I_0 = I(\{\xi_{0j}\})$. Методика вычисления I_0 в многокомпонентном случае предложена, например, в [13,14]. Вековые слагаемые в разложении (35) исчезнут, если положить

$$\omega_1(\tau) = \frac{t_0}{\xi_0} \sum_{j=1}^l \left(\frac{\xi_{0j}}{t_{0j}} \int_0^\tau \psi_{1j}(\tau') d\tau' \right) \quad (39)$$

и т. д. Интегрируя уравнение (38) по x от $-\infty$ до $b_0(\tau)$ с учетом граничного условия и (37), получим

$$\frac{dN}{d\tau} = I_0 t_0 \exp \left[-\frac{k+1}{\varepsilon} \left(\sum_{j=1}^l \frac{\beta_j \tau_{rj}}{n_{ej} t_{0j}} \right) \xi_0^k \tau^k N \right]. \quad (40)$$

Выразив отсюда N через φ_k и подставив результат в (37), найдем N и ψ_{1j} , после чего нетрудно вычислить I, g, T, ξ . Приведем окончательные выражения в первом порядке по ε

$$\xi_j(t) = \frac{\xi_{0j}}{1 + \varepsilon A_j T^k(t) \varphi_k(T(t))}, \quad A_j = \frac{\tau_{rj}/n_{ej} t_{0j}}{\sum (\beta_j \tau_{rj}/n_{ej} t_{0j})}, \quad (41)$$

$$I(t) = I_0 \frac{\xi_j(t)}{\xi_{j0}} \exp \left[-\frac{1}{\varepsilon} \sum_{j=1}^l \beta_j \frac{\xi_{j0} - \xi_j(t)}{\xi_j(t)} \right], \quad (42)$$

$$N(t) = I_0 t_k \varphi_k(T(t)), \quad (43)$$

$$g(\rho, t) = \begin{cases} \frac{I_0 t_0}{\xi_0} \exp \left[-\left(T(t) - \frac{t_0 \rho}{t_k \xi_0}\right)^k \varphi_k \left(T(t) - \frac{t_0 \rho}{t_k \xi_0}\right) \right], & \rho \leq \xi_0 \frac{t_k}{t_0} T(t), \\ 0, & \rho > \xi_0 \frac{t_k}{t_0} T(t), \end{cases} \quad (44)$$

$$T = \frac{t}{t_k} - \varepsilon \frac{t_0}{\xi_0} \sum_{j=1}^l A_j \frac{\xi_{0j}}{t_{0j}} \int_0^T x^k \varphi_k(x) dx, \quad (45)$$

$$t_k = \frac{t_0}{\xi_0} \left[\frac{\varepsilon \xi_0}{(k+1) I_0 t_0 \sum (\beta_j \tau_{rj} / n_{ej} t_{0j})} \right]^{1/(k+1)}. \quad (46)$$

Как и следовало ожидать, из вида выражений (41)–(46) вытекает, что конечный результат инвариантен по отношению к конкретному выбору величин ξ_0 , t_0 , ε . Использование метода малого параметра позволило расцепить бесконечную систему уравнений (29), (30) и свести ее к одному дифференциальному уравнению первого порядка (40). С помощью теории возмущений аналогично описываются и другие разновидности фазовых превращений первого рода, например образование зародышей новой фазы на центрах зарождения, жидкоподобная коалесценция и т. д.

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

Список литературы

- [1] Langer J.S. *Ann. Phys.* **41**, 1, 108 (1967).
- [2] Abraham F.F. *Homogeneous nucleation theory*. Acad. Press. N. Y. (1974). 264 p.
- [3] Stoyanov S., Kashchiev D. *Curr. Top. Mater. Sci.* **7**, 69 (1981).
- [4] Osipov A.V. *Thin Solid Films* **227**, 111 (1993).
- [5] Zinsmeister G. *Thin Solid Films* **7**, 1, 51 (1971).
- [6] Михайлова Ю.В., Максимов Л.А. *ЖЭТФ* **59**, 10, 1368 (1970).
- [7] Venables J.A. *Phil. Mag.* **27**, 3, 697 (1973).
- [8] Turski L.A., Langer J.S. *Phys. Rev.* **A22**, 5, 2189 (1980).
- [9] Куни Ф.М., Новожилова Т.Ю., Терентьев И.А. *ТМФ* **68**, 2, 276 (1986).
- [10] Осипов А.В. *ФТТ* **36**, 5, 1213 (1994).
- [11] Найфе А.Х. *Методы возмущений*. М. (1976). 455 с.
- [12] Кукушкин С.А., Осипов А.В. *ЖТФ* **65**, 6, 169 (1995).
- [13] Осипов А.В. *Металлофизика* **13**, 8, 26 (1991).
- [14] Kukushkin S.A., Osipov A.V. *J. Phys. Chem. Sol.* **56**, 6, 831 (1995).