

## КОНТИНУАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© А. В. Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,  
199178 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 10 ноября 1995 г.)

Предлагаемая континуальная теория с единых позиций описывает процесс зарождения и роста тонких пленок во всей области пересыщений (далеко от спинодали, вблизи спинодали и внутри области спинодали). Начальная стадия конденсации новой фазы представлена как процесс релаксации поля параметра порядка, каковым в данной системе является поверхностная концентрация адатомов. Если параметр метастабильности мал, то уравнение релаксации имеет зародышеподобное решение типа бегущей волны. Оно описывает рост и растворение зародышей новой фазы. Показано, что в этом случае континуальная теория переходит в классическую капиллярную теорию с учетом поправки в свободной энергии на конечную толщину границы зародыша. Установлено взаимно однозначное соответствие между параметрами обеих теорий. Если параметр метастабильности близок к своему критическому значению (область вблизи спинодали), то профиль поля параметра порядка сильно изменяется и флуктуации критического зародыша затрагивают не только границу зародыша, но и весь зародыш целиком. В этом случае эволюция зародышей определяется максимальным собственным значением и отвечающей ему собственной функцией соответствующего дифференциального оператора, учитывающего моду Голдстоуна. Данная мода образуется вследствие того, что критический зародыш спонтанно нарушает глобальную симметрию однородного начального состояния. Образование зародышей новой фазы представлено как случайный процесс в пространстве амплитуд единственной неустойчивой моды. Если пересыщение так велико, что система адатомов является нестабильной, то конденсация пленок описывается в рамках теории спинодального распада.

Процесс конденсации новой фазы на поверхностях твердых тел представляет собой типичный фазовый переход первого рода, который, как известно, протекает либо через зародышеобразование [1], либо через спинодальный распад [2]. Кинетика зарождения и роста тонких пленок на твердых подложках обычно описывается в рамках капиллярной теории нуклеации [3-7], постулирующей, что исходное состояние системы адсорбированных частиц слабометастабильно. Если же начальное состояние адсорбата нестабильно (т.е. зародыш, состоящий из двух частиц, уже является закритическим), то в системе нарастают периодические флуктуации концентрации и начинается спинодальный распад [2]. Подобные особенности нестабильных систем полностью игнорируются в теориях типа [8], которые предполагают зародыш из

двух и более частей нераспадающимся. Поэтому утверждение о хорошем совпадении таких теорий с экспериментом вызывает большие сомнения, особенно если учесть, что характерное время изменения скорости образования новой фазы чрезвычайно мало [2]. Если исходное состояние системы адатомов слабометастабильно (критический зародыш состоит примерно из 2-4 частиц), то влияние области спинодали на фазовый переход все еще остается значительным [9-11], поскольку радиус корреляции в данной системе по порядку величины примерно совпадает с размерами зародышей на стадии зарождения. Кроме того, ввиду малости критического зародыша тепловые флуктуации затрагивают не только его границу, но и весь зародыш целиком [12], поэтому в данном случае невозможно непротиворечиво ввести межфазную энергию и площадь поверхности критического зародыша [13-19]. В данной статье разработана континуальная теория зарождения и роста тонких пленок, в которой кинетика этого процесса описана с единых позиций во всей области пересыщений. Переход из старой фазы в новую представлен как процесс релаксации параметра порядка [20,21], каковым в данном случае является концентрация адсорбированных частиц. Существование различных фаз и областей их стабильности, нестабильности и метастабильности выведено из уравнения состояния адсорбата, полученного в приближении изотропного и короткодействующего (по сравнению с характерным радиусом зародышей) потенциала.

## 1. Термодинамика и уравнение состояния системы адсорбированных частиц

Первым этапом конденсации тонких пленок обычно считается адсорбция молекул осаждаемого вещества поверхностью подложки. Общеизвестно, что осаждаемые молекулы находятся в основном лишь в узлах решетки подложки, а процесс диффузии представляет собой перескакивание адсорбированной частицы из одного узла в другой [22]. Поэтому для исследования термодинамических свойств однокомпонентного двумерного адсорбата будем использовать следующую модель. Все адатомы находятся в узлах двумерной периодической решетки, плотность которых обозначим через  $n_0$  (влияние ступеней и других неоднородностей не учитывается). Далее введем переменную  $n_j$  следующим образом:  $n_j = 1$ , если узел с номером  $j$  занят адатомом, и  $n_j = 0$  в противоположном случае. С помощью замены  $n_j \rightarrow n(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор в плоскости подложки, перейдем от дискретного описания к непрерывному. В этом случае  $nn_0$  есть не что иное, как концентрация частиц на подложке. Предположим также, что система является однородной и изотропной. Это позволяет в случае однослойного адсорбата записать большой термодинамический потенциал в следующем виде:

$$\Omega = (n_0^2/2) \iint U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + n_0 \sigma_s \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - k_B T \int \ln W_e d\mathbf{r} + \chi n_0 \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \Omega_0, \quad (1)$$

где  $U$  — потенциальная энергия взаимодействия между адатомами в поле подложки,  $\sigma_s$  — энергия взаимодействия между адатомом и подложкой,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $W_e$  — число способов размещения  $nn_0$  частиц в  $n_0$  узлах,  $\chi(t)$  — множитель Лангранжа, соответствующий закону сохранения вещества

$$n_0 \int n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = F_0(t), \quad (2)$$

$F_0$  — заданная функция времени,  $\Omega_0$  объединяет все другие вклады, обусловленные остальными степенями свободы. Выражение (1) можно упростить, переходя к переменным  $(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$  и  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  и считая потенциал  $U$  короткодействующим, а также оценивая энтропийное слагаемое с помощью формулы Стирлинга [14]

$$\Omega = n_0 k_B T \int \left[ \frac{T_c}{T} \left( \frac{R_s}{2} \right)^2 (\nabla s)^2 + E(s) \right] d\mathbf{r} + \Omega_0, \quad (3)$$

$$E(s) = \left[ -(T_c/T)s^2 + (1+s)\ln(1+s) + (1-s)\ln(1-s) - \lambda s \right] / 2, \quad (4)$$

где  $s = 2n - 1$  — параметр порядка,  $\lambda = (2k_B T_c - \sigma_s + \chi) / k_B T$  — параметр метастабильности [14],

$$k_B T_c = (-n_0/4) \int U(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} = -\pi n_0/2 \int_{l_0}^{\infty} r U(r) dr, \quad (5)$$

$$R_s = \frac{1}{2} \sqrt{\int_{l_0}^{\infty} r^3 U(r) dr / \int_{l_0}^{\infty} r U(r) dr}. \quad (6)$$

Здесь  $l_0$  — параметр решетки,  $T_c$  — величина, играющая роль критической температуры (ее физический смысл будет объяснен далее),  $R_s$  — масштабный фактор. Минимизация  $\Omega$  по  $s(\mathbf{r})$  позволяет определить критическую конфигурацию  $s_c(\mathbf{r})$ , находящуюся в равновесии с исходной фазой [23]. Кратко обсудим свойства потенциала (3) и вытекающего из него уравнения состояния двумерной популяции адатомов. Введем понятие объема  $V$ , занимаемого веществом единичной массы:  $V = 1/n$ . Тогда давление в системе адатомов равно

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = n^2 \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_T, \quad (7)$$

где  $F(n) = k_B T [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)] / n - 2k_B T_c n$  — свободная энергия вещества единичной массы. Отсюда вытекает уравнение состояния

$$\frac{P}{k_B T_c} = \frac{T}{T_c} \ln \frac{1}{1-n} - 2n^2. \quad (8)$$

При  $T < T_c$ ,  $P < P_c = (\ln 2 - 1/2)k_B T_c$  изотермы  $P(V)$  содержат характерную Ван-дер-Ваальсовскую петлю, свидетельствующую о фазовом переходе первого рода типа газ-жидкость. В реальных системах такой переход имеет место лишь в интервале  $T_l < T < T_c$  между тройной и критической точками. Поскольку потенциал (3), (4) ввиду однородности и изотропности не содержит информации о кристаллической структуре новой фазы, то данная модель (как и другие модели аналогичного типа) описывает только переход типа газ-жидкость (аморфное состояние), т.е. конденсацию аморфных пленок и первый этап конденсации кристаллических пленок, протекающей по механизму пар → жидкость → кристалл. Несмотря на сделанные упрощения, данная континуальная модель удовлетворительно описывает многие основные особенности поведения системы адатомов. Введем новые универсальные переменные  $P' = P/P_c$ ,  $V' = V/V_c = 1/2n$ ,  $T' = T/T_c$ , тогда уравнение состояния не будет зависеть от характеристик вещества

$$P' + \frac{b_0}{2V'^2} = b_0 T' \ln \frac{1}{1 - 1/2V'}, \quad (9)$$

где  $b_0 = (\ln 2 - 1/2)^{-1} \approx 5.177$ . Изотермы  $P'(V')$  при различных  $T'$  изображены на рис. 1. Похожие изотермы получаются и для других аналогичных систем [24,25], а также при моделировании методами Монте-Карло и молекулярной динамики систем твердых дисков, твердых квадратов и частиц на решетке при использовании различных потенциалов взаимодействия [26]. Применение правила Максвелла к уравнению состояния (8) или (9) дает кривую равновесия фаз

$$\frac{T}{T_c} = \frac{2(1 - 2n)}{\ln(1/n - 1)}. \quad (10)$$

Из (10) находятся равновесная концентрация газа адатомов  $n_{1e}$  и равновесная плотность аморфного состояния  $n_{2e}$ , между которыми происходит фазовый переход, соответствующий горизонтальной прямой на рис. 1. В частности, в области  $T/T_c < 0.4$  справедлива аппроксимация

$$n_{1e}(T) = \exp(-2T_c/T), \quad (11)$$

$$n_{2e}(T) = 1 - \exp(-2T_c/T). \quad (12)$$

Сопоставляя (11) с экспериментальными данными, можно оценить  $T_c$ . Например, сравнивая данные, приведенные в обзоре [27], с (11), находим, что для Au/NaCl  $T_c = 3600$  К, а для Au/KBr  $T_c = 4000$  К. Область значений  $n$  между точками максимума и минимума  $P$  является областью неустойчивых состояний, так как в этом случае  $(\partial P/\partial V)_T > 0$ . Эта область  $n_{1s} < n < n_{2s}$  называется областью спинодали. Исходное состояние, находящееся в этой области, распадается на  $n_{1e}$  и  $n_{2e}$  за счет нарастания периодических флуктуаций концентрации вещества [2]. Кривая спинодали находится из условия  $(\partial P/\partial V)_T = 0$ :

$$T/T_c = 4n(1 - n), \quad (13)$$

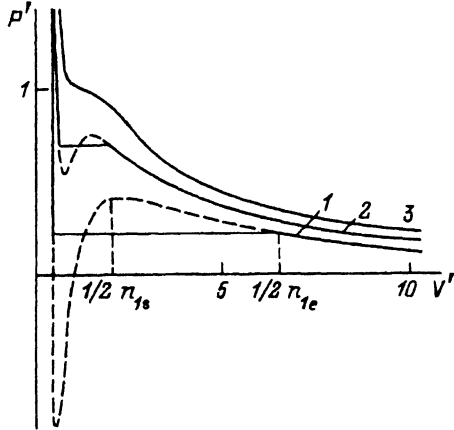


Рис. 1. Зависимости  $P'$  от  $V'$  для различных  $T'$ .  
 $T'$ : 1 — 0.7, 2 — 0.9, 3 — 1. Штриховые линии соответствуют нестабильным или метастабильным состояниям (горизонтальные линии построены по правилу Максвелла). На кривой 1 интервал от равновесной концентрации  $n_{1e}$  до концентрации  $n_{1s}$  спинодали соответствует пересыщенному газу адатомов.

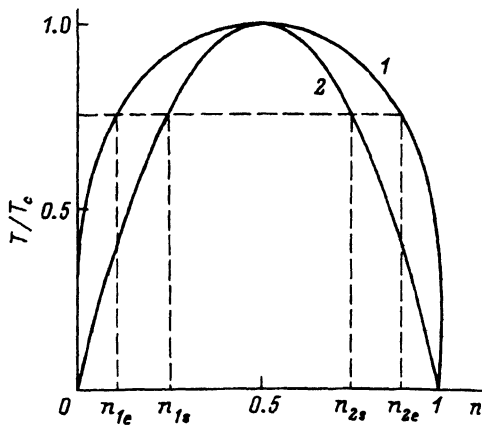


Рис. 2. Кривая равновесия фаз (1) и кривая спинодали (2), полученные из уравнений (10) и (13) соответственно. Значения  $n_{1e}$ ,  $n_{1s}$ ,  $n_{2s}$ ,  $n_{2e}$  показаны при  $T/T_c = 0.75$ .

откуда следует

$$n_{1s}(T) = (1 - \sqrt{1 - T/T_c})/2, \quad (14)$$

$$n_{2s}(T) = (1 + \sqrt{1 - T/T_c})/2. \quad (15)$$

Уравнения (10), (13) можно также вывести из условий  $(\partial E/\partial s)_T = 0$ ,  $(\partial^2 E/\partial s^2)_T = 0$  при  $\lambda = 0$ . Кривая равновесия фаз и кривая спинодали изображены на рис. 2. Область метастабильных состояний  $n_{1e} < n < n_{1s}$  соответствует пересыщенному пару, область  $n_{2s} < n < n_{2e}$  — перегретой жидкости. Именно в области  $n_{1e} < n < n_{1s}$  конденсация пленки протекает через образование зародышей, причем при  $n = n_{1s}$  критический зародыш состоит всего из одной частицы. Величина  $\xi_{\max} = n_{1s}/n_{1e} - 1$  имеет смысл максимально достижимого пересыщения в метастабильных условиях. При пересыщения больше  $\xi_{\max}$  популяция адатомов становится неустойчивой, и в ней начинается спиноподальный распад. Сделаем простейшие оценки. При  $T/T_c = 1/4$  имеем  $n_{1e} = 3.7 \cdot 10^{-4}$ ,  $n_{1s} = 3.2 \cdot 10^{-2}$ ,  $\xi_{\max} = 96$ , а при  $T/T_c = 1/10$  —  $n_{1e} = 2.1 \cdot 10^{-9}$ ,  $n_{1s} = 2.6 \cdot 10^{-2}$ ,  $\xi_{\max} = 1.2 \cdot 10^7$ . Следовательно, и равновесная концентрация адатомов, и максимальное пересыщение в реальном диапазоне температур могут изменяться очень сильно.

В завершение раздела найдем связь между параметром метастабильности и пересыщением. Очевидно, устойчивыми или метастабильными будут те однородные состояния, которые соответствуют минимуму энергии  $E(s)$ . Первые две производные этой величины имеют следующий вид:

$$E'(s) = -\frac{T_c}{T}s + \frac{1}{2} \left( \ln \frac{1+s}{1-s} - \lambda \right), \quad (16)$$

$$E''(s) = -(T_c/T) + 1/(1-s^2). \quad (17)$$

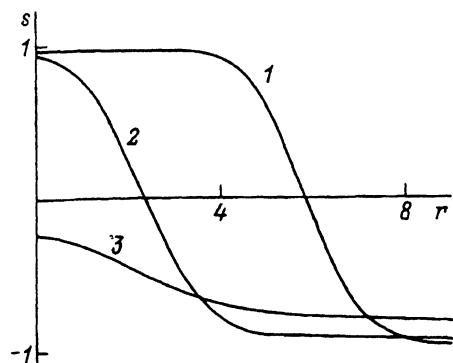


Рис. 3. Профили критических зародышей при  $T_c/T = 2$  и различных  $\lambda$ .  $\lambda$ : 1 — 0.2, 2 — 0.5, 3 — 1 ( $\lambda_c \approx 1.066$ ).

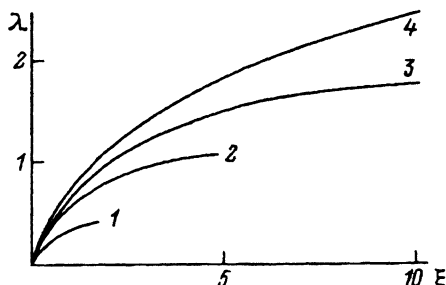


Рис. 4. Параметр метастабильности как функция при различных  $T/T_c$ .  $T/T_c$ : 1 — 1.5, 2 — 1.9, 3 — 2.3, 4 —  $\infty$  (в этом случае  $\lambda = \ln(\xi + 1)$ ). Кривые 1—3 заканчиваются в точке  $(\xi_{\max}, \lambda_c)$ .

При  $T < T_c$  в интервале

$$0 < \lambda < \lambda_c \equiv -2 \frac{T_c}{T} s_0 - \ln \frac{1 - s_0}{1 + s_0}, \quad (18)$$

где  $s_0 = -\sqrt{1 - T/T_c}$ , уравнение  $E'(s) = 0$  имеет три решения. При  $T/T_c < 0.4$  и достаточно малых положительных  $\lambda$  эти решения имеют вид

$$s_u = -\lambda(T_c/T - 1)/2, \quad (19)$$

$$s_1 = -1 + 2 \exp(\lambda - 2T_c/T), \quad (20)$$

$$s_2 = 1 - 2 \exp(-\lambda - 2T_c/T). \quad (21)$$

Состояние  $s_u$  является неустойчивым,  $s_1$  — метастабильным,  $s_2$  — устойчивым. Концентрация адатомов на подложке  $n_1$  есть не что иное, как  $n_0(1 + s_1)/2$ , т.е.

$$n_1 = \exp(\lambda - 2T_c/T). \quad (22)$$

Поэтому пересыщение в системе равно  $\xi = n_1/n_{1e} - 1 = \exp \lambda - 1$ , откуда находится связь между  $\lambda$  и  $\xi$  в слабометастабильной системе

$$\lambda = \ln(\xi + 1) \quad (23)$$

(величина  $\lambda$  имеет смысл разности химических потенциалов новой и старой фаз, выраженной в единицах  $k_B T$ ). В сильнометастабильных системах, когда  $\lambda$  приближается к  $\lambda_c$ , зависимость (23) искажается. На рис. 3 приведены профили критического зародыша (определяемые уравнением  $\delta\Omega/\delta s = 0$ ), который находится в равновесии с метастабильной популяцией адатомов при  $T_c/T = 2$  и различных  $\lambda$ . Видно, что граница зародышей имеет определенную, почти постоянную толщину.

## 2. Кинетика конденсации пленок в области слабой метастабильности

Фазовый переход в стабильное состояние с однородным параметром порядка обычно не реализуется из-за ограниченного числа адатомов. В действительности переход в новую фазу протекает через образование и рост кластеров — структур конечного размера. Согласно общей теории фазовых переходов, кинетика этого процесса в системах с несохраняющимся параметром порядка описывается релаксационным уравнением [16]

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\delta H}{\delta s} + f_*, \quad (24)$$

где  $\gamma$  — кинетический коэффициент,  $s$  — параметр порядка,  $H$  — гамильтониан системы, который в данной модели предполагается равным большому термодинамическому потенциалу,  $f_*$  — сторонняя сила, имитирующая тепловой ансамбль. Подставив в (24) функционал  $\Omega[s]$  из (3), (4), получим

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{T_c}{T} (\Delta s + 2s) - \ln \frac{1+s}{1-s} + \lambda + \frac{2f_*}{n_0 k_B T}. \quad (25)$$

Здесь время измеряется в единицах  $2/n_0 \gamma k_B T$ , длина — в единицах  $R_s$ . Уравнение (25) допускает решение трех типов в зависимости от начальных условий. Рассмотрим вначале случай, когда исходное состояние системы слабометастабильно (т.е.  $\xi$  достаточно далеко от  $\xi_{\max}$ ). Пусть для простоты  $f_* = 0$ , тогда уравнение (25) записывается следующим образом:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{T_c}{T} \frac{\partial^2 s}{\partial r^2} + V'(s) + \lambda + \frac{T_c}{T} \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial r}, \quad (26)$$

где  $V(s) = (T_c/T)s^2 - (1+s)\ln(1+s) - (1-s)\ln(1-s)$ . При  $T/T_c < 0.4$  и малых  $\lambda$  из (20), (21) получим  $s_1 = s_c + 2\lambda \exp(-2T_c/T)$ ,  $s_2 = -s_c + 2\lambda \exp(-2T_c/T)$ , где  $s_c = -1 + \exp(-2T_c/T)$ . Поэтому будем искать решение уравнения (26) в виде

$$s(r, t) = g[r_0(t) - r] + 2\lambda \exp(-2T_c/T). \quad (27)$$

Здесь  $g(x)$  — решение уравнения  $(T_c/T)g'' + V'(g) = 0$  или

$$\frac{T_c}{T} (g')^2 + V(g) = V(s_c). \quad (28)$$

С помощью метода, предложенного в [15], можно получить аппроксимацию функции  $g$ ; подставив ее в выражение (27), а его в свою очередь в (26), нетрудно получить закон роста зародышей. Опуская выкладки, приведем лишь окончательный результат

$$s(r, t) = \begin{cases} s_2, & r < r_0 - l, \\ [(s_2 - s_1)/2] \sin[\pi(r_0 - r)/2l] + (s_1 + s_2)/2, & r_0 - l \leq r \leq r_0 + l, \\ s_1, & r_0 + l < r, \end{cases} \quad (29)$$

$$\frac{dr_0}{dt} = l\lambda - \frac{T_c}{T} \frac{1}{r_0} = \frac{T_c}{T} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right), \quad (30)$$

где  $l = (5/4)(1 - T/T_c)^{-1/2}$  — полутолщина переходного слоя между новой и старой фазами ( $s_1$  и  $s_2$  находятся из (20), (21)),  $r_0$  — радиус зародыша,  $r_c = T_c/T\lambda l$  — критический радиус. Из (29), (30) видно, что эволюция зародышеподобных решений сводится лишь к движению границы зародыша, причем скорость этого движения качественно соответствует свободномолекулярному режиму роста [4]. Метод учета влияния случайной силы  $f_*$  на рост зародышей предложен в [15].

Свободная энергия образования симметричного изолированного зародыша, описываемого полем  $s$ , в рамках континуальной модели равна

$$F = \int_0^\infty \left[ \frac{T_c}{T} \frac{R_s^2}{4} \left( \frac{ds}{dr} \right)^2 + E(s) - E(s_1) \right] 2\pi r dr, \quad (31)$$

где  $F$  выражено в единицах  $k_B T$ . Очевидно, выражение (25) при  $\partial s/\partial t = 0$ ,  $f_* = 0$  является уравнением Эйлера, решение которого соответствует экстремуму функционала  $F[s(r)]$ . Подставляя (29) в (31), найдем, что для слабометастабильных систем

$$F = 2\pi r_0(\sigma/k_B T) - \lambda\pi r_0^2 - F_0, \quad (32)$$

где  $\sigma = (\pi^2/8)k_B T_c R_s^2/l$  играет роль удельной межфазной энергии,  $F_0 = (\pi + 8/\pi)\lambda l^2$  — не зависящая от  $r_0$  поправка, связанная с шириной переходной области между новой и старой фазами. Очевидно, (32) хорошо согласуется с соответствующим результатом капиллярной теории [4].

Распределение плотности адатомов  $n(r, t) = n_0[1 + s(r, t)]/2$  по поверхности подложки ищется в континуальной модели следующим образом. Считая отклонение  $s$  от  $s_1$  малым, получим  $E'(s) = (s - s_1)E''(s_1) = (1/4)[(1 + s) - (1 + s_1)] \exp(2T_c/T)$ . Отсюда подстановка (3), (4) в (24) дает

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n - \frac{n}{\tau} + J, \quad (33)$$

где  $D = k_B T \gamma n_0 R_s^2/2$  — коэффициент диффузии адатомов,  $\tau = (4/\gamma n_0 k_B T) \exp(-2T_c/T)$  — время десорбции адатомов,  $J = n_{1e}(1 + \xi)/\tau$  — скорость поступления адатомов на подложку, которая обеспечивает создание пересыщения  $\xi$ . Уравнение (33) также полностью согласуется с соответствующим уравнением капиллярной теории. Отметим, что  $\gamma$ ,  $R_s$ ,  $T_c$ ,  $\lambda$  можно однозначно выразить через  $\sigma$ ,  $D$ ,  $\tau$ ,  $\xi$  с помощью полученных выше соотношений, поэтому между параметрами континуальной и капиллярной теорий имеется взаимно однозначное соответствие.

### 3. Зарождение новой фазы в области неустойчивости

Если начальное состояние системы адатомов неустойчиво, то зарождение новой фазы идет через спиноводальный распад, описание которого обычно проводится в рамках континуальной модели. Будем считать, что на начальной стадии конденсации параметр порядка  $s(\mathbf{r}, t)$



не слишком отличается от исходного однородного состояния  $s_A$ , лежащего внутри области спинодали ( $E''(s_A) < 0$ ). Тогда эволюционное уравнение (24) можно линеаризовать по  $\chi = s - s_A$ :

$$\gamma^{-1} \partial \chi / \partial t = (k_B T_c n_0 R_s^2 / 2) \Delta \chi - k_B T n_0 E''(s_A) \chi + f_*. \quad (34)$$

Спинодальный распад представляет собой нарастание длинноволновых флуктуаций концентрации частиц, поэтому его важнейшими характеристиками являются коррелятор флуктуаций и структурный фактор [2]

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) = \langle \chi(\mathbf{r}, t) \chi(\mathbf{r}', t) \rangle, \quad (35)$$

$$S(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) C(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (36)$$

Следуя [2], будем считать силу  $f_*$   $\delta$ -коррелированной

$$\langle f_*(\mathbf{r}, t) f_*(\mathbf{r}', t') \rangle = k_B T \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (37)$$

тогда с помощью преобразования  $\chi(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$  из (34)–(37) находим

$$\partial \chi(\mathbf{q}, t) / \partial t = K(q) \chi + \gamma f_*(\mathbf{q}, t), \quad (38)$$

$$\partial S / \partial t = 2K(q) S + 2\gamma k_B T, \quad (39)$$

где фактор усиления  $K$  имеет вид

$$K(q) = -\gamma n_0 k_B T [E''(s_A) + (T_c/T)(R_s^2/2)q^2]. \quad (40)$$

Для метастабильных состояний выполняется условие  $K(q) < 0$  при всех  $q$ , поэтому все флуктуации затухают. Для неустойчивых состояний, т.е. в случае  $i_c = 1$ ,  $K(q) > 0$  при  $0 < q < q_c$ , где

$$q_c = \frac{2^{1/2}}{R_s} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c} \frac{1}{1 - s_A^2}}, \quad (41)$$

поэтому длинноволновые флуктуации будут нарастать со временем до тех пор, пока не станут существенными нелинейные члены. В теории Лангера [28], приближенно учитывающей как флуктуации, так и нелинейные члены, уравнение для  $S$  имеет вид

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -2\gamma k_B T \left\{ \left[ A(t) + n_0 (R_s^2/2) (T_c/T) q^2 \right] S - 1 \right\}, \quad (42)$$

причем  $A$  в свою очередь зависит от  $S$  самосогласованным образом. Следовательно,  $E''(s_A)$  заменяется в нелинейной теории на  $A(t)$ , что приводит к существенным поправкам на больших временах [28, 29].

#### 4. Зарождение новой фазы вблизи области неустойчивости

Если внешний источник осаждаемых частиц имеет такую мощность, что создает в метастабильной системе пересыщение  $\xi$ , близкое к  $\xi_{\max}$ , что соответствует примерно  $i_c = 2-4$ , то характер процесса зародышеобразования существенно изменяется. Во-первых, радиус корреляции в системе может превысить среднее расстояние между кластерами (при  $i_c = 1$  радиус корреляции равен бесконечности). Во-вторых, распределение докритических зародышей может не быть равновесным. В-третьих, при малых  $i_c$  сильно меняется структура критических зародышей и, следовательно, характер межфазной энергии (см., например, рис. 4). Поэтому сильнометастабильные системы нуждаются в отдельном рассмотрении [9-12].

Представим функцию  $E(s)$  в виде ряда в окрестности точки  $s_0 = -\sqrt{1 - T/T_c}$ , соответствующей границе метастабильной области ( $s_0 = 2n_{1s} - 1$ ,  $E''(s_0) = 0$ ),

$$E(s) = E(s_0) + [(\lambda_c - \lambda)/2](s - s_0) - (h_0/6)(s - s_0)^3 + \dots, \quad (43)$$

где  $h_0 = -E'''(s_0) = 2(T_c/T)^2 \sqrt{1 - T/T_c}$ ,  $\lambda_c$  — критическое значение параметра метастабильности (см. (18)). Считая пересыщение достаточно близким к  $\xi_{\max}$ , чтобы  $s$  было близко к  $s_0$ , ограничимся первыми тремя слагаемыми в (43). Введем переменную  $\varphi = (s - s_0)/s_*$ , где  $s_* = \sqrt{(\lambda_c - \lambda)/h_0}$ , и будем измерять длину в единицах  $R_* = R_s \sqrt{2(T_c/T)[h_0(\lambda_c - \lambda)]^{-1/2}}$ , а энергию — в единицах  $E_* = k_B T_c n_0 R_s^2 (\lambda_c - \lambda)/2h_0$ , тогда гамильтониан системы примет вид

$$H|\varphi\rangle = \int [(\nabla\varphi^2)/2 + 2\varphi(1 - \varphi^2/3)] dr + \text{const}. \quad (44)$$

Значение  $\varphi = -1$  описывает в этих переменных однородное равновесное состояние атомов. Измеряя время в единицах  $t_* = 2/(\gamma k_B T_c n_0 R_s^2)$ ,  $f_*$  — в единицах  $E_*/s_*$ , запишем уравнение релаксации поля параметра порядка в виде

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \Delta\varphi + 2(\varphi^2 - 1) + f_*. \quad (45)$$

Это уравнение не зависит ни от каких параметров термодинамического потенциала; следовательно, кинетика фазового перехода в окрестности спинодали описывается одинаково при любых  $E(s)$ , имеющих два симметричных минимума (изменяются лишь единицы измерения). Равновесная конфигурация  $\varphi_c$ , т.е. конфигурация, описывающая критический зародыш, находится из уравнения

$$\begin{cases} \Delta\varphi_c = 2(1 - \varphi_c^2), \\ \varphi_c'(0) = 0, \quad \varphi_c(\infty) = -1. \end{cases} \quad (46)$$

Очевидно, в изотропной системе  $\varphi_c$  сферически-симметрична. Закритические конфигурации, оказывающиеся неустойчивыми, возникают

под действием случайных флуктуаций. Если они достаточно малы, то этот процесс с большой вероятностью идет через конфигурацию  $\varphi_c$  [11]. Представим поэтому поле  $\varphi$  в виде

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \varphi_c(\tau) + \psi(\mathbf{r}, t) \quad (47)$$

и линеаризуем (45) по  $\psi$ :  $\partial\psi/\partial t = L\psi + f_*$ , где  $L = \Delta + 4\varphi_c$ . Очевидно, слагаемое  $4\varphi_c$  в операторе  $L$  отвечает моде Голдстоуна, поскольку преобразование (47) нарушает глобальную симметрию гамильтониана (44). Разложим  $\psi(\mathbf{r}, t)$  по нормированным собственным функциям  $\psi_k$  оператора  $L$

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_k a_k(t) \psi_k(\mathbf{r}), \quad (48)$$

тогда

$$a'_k = \mu_k a_k + f_k(t), \quad (49)$$

где  $\mu_k$  — собственные числа оператора  $L$ ,  $f_k$  — соответствующие гармоники силы  $f_*$ . Решая (49), получим

$$a_k(t) = C_k \exp(\mu_k t) + \exp(\mu_k t) \int_0^t f_k(t') \exp(-\mu_k t') dt'. \quad (50)$$

Здесь  $C_k$  — константы, определяемые начальным условием. Поскольку  $\varphi_c$  является наименьшей перевальной траекторией в пространстве  $\varphi(\mathbf{r})$ , оператор  $L$  имеет только одно положительное собственное значение  $\mu_0$ . Заметим, что функция  $\text{const} \cdot \varphi'_c$  в сферически-симметричном случае удовлетворяет уравнению  $L\psi = 0$ ; следовательно,  $\mu_1 = 0$ . Соответствующая гармоника описывает миграцию зародыша как целого [11, 15]. В системе отсчета, связанной с центром зародыша,  $\psi_1 = 0$ . Пренебрегая затухающими гармониками, окончательно получим

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \varphi_c(\tau) + \psi_0(\mathbf{r}) \exp(\mu_0 t) \left( C_0 + \int_0^t dt' \exp(-\mu_0 t') \int f_*(\mathbf{r}, t') \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right), \quad (51)$$

$$C_0 = \int [\varphi(\mathbf{r}, 0) - \varphi_c(\mathbf{r})] \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (52)$$

Таким образом, проблема описания начальной стадии зарождения новой фазы при  $\xi < \xi_{\max}$  сводится к задаче об отыскании критической конфигурации  $\varphi_c$ , наибольшего собственного значения  $\mu_0$  оператора  $L$  и соответствующей нормированной положительной собственной функции  $\psi_0$ .

Рассмотрим в качестве важного примера одномерный случай  $\Delta\varphi = \varphi''$ . Он реализуется, в частности, при зарождении на ступенях подложки. Критическая конфигурация находится из (46)

$$\varphi_c = -1 + 3 \text{ch}^{-2} r. \quad (53)$$

Анализ показывает, что оператор  $L = d^2/d\tau^2 + 12 \operatorname{ch}^{-2} \tau - 4$  имеет следующий спектр и набор нормированных собственных функций

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 5, & \psi_0 &= (15^{1/2}/4) \operatorname{ch}^{-3} \tau, \\ \mu_1 &= 0, & \psi_1 &= (15^{1/2}/2) \operatorname{sh} \tau \operatorname{ch}^{-3} \tau, \\ \mu_2 &= -3, & \psi_2 &= 3^{1/2} [(5/4) \operatorname{ch}^{-3} \tau - \operatorname{ch}^{-1} \tau], \\ \mu_3 &= -4, & \psi_3 &= B[(3/2) \operatorname{sh} \tau \operatorname{ch}^{-3} \tau - \operatorname{th}^3 \tau], \end{aligned} \quad (54)$$

где  $B$  — нормировочный множитель, стремящийся к нулю. Кроме этого, имеется непрерывный спектр отрицательных собственных значений  $\mu_m = -(m^2 + 4)$ . Как и следовало ожидать,  $\mu_1 = 0$ ,  $\psi_1 = \operatorname{const} \cdot \varphi'_c$ . Подставив (53), (54) в (51), (52), получим выражение, описывающее динамику сильнометастабильной газовой фазы в одномерном случае,

$$\varphi(\tau, t) = -1 + 3 \operatorname{ch}^{-2} \tau + e^{5t} \operatorname{ch}^{-3} \tau \left( C_0 + (15/16) \int_0^t d\tau e^{-5\tau} \int_{-\infty}^{\infty} f_*(x, \tau) \operatorname{ch}^{-3} x dx \right), \quad (55)$$

$$C_0 = (15^{1/2}/4) \left( \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tau, 0) \operatorname{ch}^{-3} \tau d\tau - 5\pi/8 \right). \quad (56)$$

Аналогично исследуется и двумерная система, однако точных аналитических результатов здесь получить не удастся. Воспользуемся поэтому приближенными методами. Из (46) следует, что  $\varphi_c(r)$  является функцией, для которой функционал

$$W[\varphi] = 2\pi \int_0^{\infty} \left[ (\varphi')^2/2 - 2\varphi^3/3 + 2\varphi + 4/3 \right] r dr, \quad (57)$$

имеющий смысл энергии образования зародыша, достигает минимума. Следовательно, для ее вычисления можно использовать вариационный принцип [11]. Выберем пробную функцию в виде

$$\varphi_c = -1 + q_0 r^{-1} \operatorname{th} \tau \operatorname{ch}^{-2} \tau, \quad (58)$$

где  $q_0$  — вариационный параметр. Минимизируя (57) по  $q_0$  с учетом (58), получим  $q_0 = 4.76$ ,  $W_c = W[\varphi_c] = 31.0$  (точные значения таковы:  $\varphi_c(0) + 1 = 4.78$ ,  $W_c = 31.0$ ). Зная  $\varphi_c$  с помощью приближенных методов можно найти  $\mu_0$  и  $\psi_0$ . В частности, вариационный метод с использованием пробной функции в виде  $\psi_0 = N \operatorname{ch}^{-k} \tau$ , где  $k$  — вариационный параметр,  $N$  — нормировочный множитель, дает  $\mu_0 = 6.60$ ,  $\psi_0 = 1.05 \operatorname{ch}^{-4.03} \tau$ , что достаточно хорошо совпадает с точным значением  $\mu_0 = 6.59$ . Подставляя найденные выражения в (51), (52), получим поле параметра порядка в линейном приближении

$$\begin{aligned} \varphi(\tau, t) &= -1 + 4.8 r^{-1} \operatorname{th} \tau \operatorname{ch}^{-2} \tau + \\ &+ e^{6.6t} \operatorname{ch}^{-4} \tau \left( C_0 + \int_0^t d\tau e^{-6.6\tau} \int 2\pi r f_*(r, \tau) 1.1 \operatorname{ch}^{-4} r dr \right), \end{aligned} \quad (59)$$

$$C_0 = 6.6 \left[ \int_0^{\infty} \varphi(r, 0) r \operatorname{ch}^{-4} r dr - 0.50 \right]. \quad (60)$$

Пользуясь выражением (49), описывающим динамику конфигураций, близких к критической, вычислим статистические величины, характеризующие процесс зародышеобразования в тонких пленках при высоких пересыщениях. Рассмотрим броуновское движение в одномерном фазовом пространстве, по оси которого отложено значение амплитуды  $a_0$  неустойчивой моды. Будем считать соответствующую гармонику случайной силы  $\delta$ -коррелированной по времени [11,15]

$$\langle f_*(t_1) f_*(t_2) \rangle = k_B T \delta(t_1 - t_2). \quad (61)$$

С помощью обычных методов теории вероятности нетрудно получить уравнение на распределение  $P(a_0, t)$  случайной величины  $a_0$

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial(\mu_0 a_0 P)}{\partial a_0} = \frac{k_B T}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial a_0^2}. \quad (62)$$

Решая (62) в стационарном приближении со стандартными граничными условиями, найдем поток зародышей через активационный барьер

$$I = \sqrt{k_B T \mu_0 / 4\pi} \exp(-W_c / k_B T). \quad (63)$$

Отметим, что при  $W_c < k_B T$  данная теория становится неприменимой из-за малого времени образования критической конфигурации, так как понятие однородной метастабильной фазы теряет смысл.

Необходимо подчеркнуть, что при пересыщениях  $\xi$ , близких к  $\xi_{\max}$ , связь между  $\lambda$  и  $\xi$  изменяется. Продифференцировав (43) по  $s$  и взяв полученное выражение в точке  $s = s_1$ , получим

$$\lambda_c - \lambda = h_0 (s_0 - s_1)^2 = 4h_0 n_{1e}^2 (\xi_{\max} - \xi)^2, \quad (64)$$

что существенно отличается от (23). На рис. 4 приведена зависимость  $\lambda$  от  $\xi$  при различных  $T_c/T$ . Перепишем окончательно выражение (63) в размерном виде и с учетом (64) и численных значений  $\mu_0$  и  $W_c$

$$I(\xi) = 0.128 \gamma n_0 k_B T \sqrt{n_0 R_s^2 T / T_c} \exp[-62 n_0 R_s^2 (T_c/T) n_{1e}^2 (\xi_{\max} - \xi)^2]. \quad (65)$$

Таким образом, существуют три пути релаксации пересыщенной популяции адатомов. Первый путь реализуется в слабометастабильных системах, когда пересыщение  $\xi$  существенно меньше  $\xi_{\max} = n_{1s}/n_{1e} - 1$ . В этом случае критический зародыш настолько большой ( $i_c \gg 1$ ), что его флуктуации приводят лишь к изменению координаты его границы, хотя она и имеет заметную толщину. Структура самого зародыша при этом не изменяется. В этом случае удобно пользоваться классической капиллярной моделью [4]. Второй путь релаксации имеет место при  $\xi < \xi_{\max}$ . Здесь критический зародыш содержит всего несколько частиц и настолько мал, что его флуктуации затрагивают не только границу, но и весь зародыш целиком, так как меняется  $s_c(0)$  (рис. 4).

Иными словами, во время флуктуации изменяется внутренняя структура самого критического зародыша. Скорость зародышеобразования в этом случае зависит от пересыщения следующим образом:

$$I(\xi) = I(\xi_{\max}) \exp[-\text{const}(\xi_{\max} - \xi)^2]. \quad (66)$$

И наконец, третий путь релаксации — через спиноподобный распад. Он реализуется при  $\xi \geq \xi_{\max}$ . В этом случае система неустойчива,  $i_c = 1$ , и можно сказать, что тепловые флуктуации вообще разрушают структуру критических зародышей и приводят к нарастанию периодических флуктуаций концентрации вещества. Эта периодичность является следствием того, что вблизи растущего островка новой фазы другие островки не образуются, а весь ансамбль островков является сильновзаимодействующим. Все три способа зарождения новой фазы на поверхности описываются с единых позиций континуальной теории, рассмотренной выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код № 96-03-32396).

#### Список литературы

- [1] Бойко В.Г., Могель Х.-Й., Сысоев В.М., Чалый А.В. УФН **161**, 1, 77 (1993).
- [2] Скрипов В.П., Скрипов А.В. УФН **128**, 2, 193 (1979).
- [3] Трофимов В.И., Осадченко В.А. Рост и морфология тонких пленок. М. (1993). 272 с.
- [4] Osipov A.V. Thin Solid Films **227**, 119 (1993).
- [5] Osipov A.V. Thin Solid Films **261**, 173 (1995).
- [6] Кукушкин С.А., Осипов А.В. ФТТ **35**, 6, 1492 (1993).
- [7] Кукушкин С.А., Осипов А.В. ФТТ **36**, 5, 1258 (1994).
- [8] Zinsmeister G. Thin Solid Films **7**, 1, 51 (1971).
- [9] Unger C., Klein W. Phys. Rev. **B29**, 2, 2698 (1984).
- [10] Scott P. Phys. Rev. **A42**, 12, 7447 (1990).
- [11] Паташинский А.З., Шумило Б.И. ФТТ **23**, 4, 1126 (1980).
- [12] Осипов А.В. ФХОМ, 5, 71 (1991).
- [13] Осипов А.В. Металлофизика **11**, 1, 3 (1989).
- [14] Осипов А.В. Поверхность, 8, 34 (1991).
- [15] Osipov A.V. J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1118 (1995).
- [16] Паташинский А.З., Шумило Б.И. ЖЭТФ **77**, 4, 1418 (1979).
- [17] Девятко Ю.Н., Рогожкин С.В., Мусин Р.Н., Федотов Б.А. ЖЭТФ **103**, 1, 285 (1993).
- [18] Кузовлев Ю.Е., Соболева Т.К., Филиппов А.Э. ЖЭТФ **103**, 5, 1742 (1993).
- [19] Дубровский Г.В., Козачек В.В. ЖТФ **65**, 4, 124 (1995).
- [20] Sarkies K.W., Frankel N.E. Phys. Rev. **A11**, 5, 1724 (1975).
- [21] Oxtobi D.W., Evans R. J. Chem. Phys. **89**, 12, 7521 (1989).
- [22] Жданов В.П., Павличек Я., Кнор З. Поверхность, 10, 41 (1986).
- [23] Cahn J.W., Hillard J.E. J. Chem. Phys. **28**, 2 258 (1958); Ibid. **31**, 3, 688 (1959).
- [24] Kikuchi R. J. Chem. Phys. **47**, 5, 1646 (1967).
- [25] Mittsev M.A., Potekhina N.D., Potekhin A.Y. Surf. Sci. **318**, 217 (1994).
- [26] Левек Д., Вейс Ж.-Ж., Ансен Ж.П. В кн.: Методы Монте-Карло в статистической физике. М. (1982). С. 58.
- [27] Venables A., Spiller G.D.T., Hanbücken M. Rep. Prog. Phys. **47**, 4, 399 (1984).
- [28] Langer J.S. Ann. Phys. **65**, 1-2, 53 (1971).
- [29] Митлин В.С. ЖЭТФ **97**, 5, 1826 (1989).