

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

Д. ХИРС, Г. ПАУНА

Испарение и конденсация



ИЗДАТЕЛЬСТВО МЕТАЛЛУРГИИ 1966

PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, VOLUME 11
(INCORPORATING PROGRESS IN METAL PHYSICS)

EDITOR: BRUCE CHALMERS

CONDENSATION AND EVAPORATION

Nucleation and Growth Kinetics

BY
J. P. HIRTH
and
G. M. POUND

PERGAMON PRESS
OXFORD • LONDON • PARIS • FRANKFURT •
1963

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

Т. II

Д. ХИРС, Г. ПАУНД

ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ

Перевод с английского

Ю. А. САПОЖНИКОВА

Под редакцией

Ан. Н. НЕСМЕЯНОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО • МЕТАЛЛУРГИЯ • 1966

АННОТАЦИЯ

Подробно освещены проблемы испарения и конденсации. Рассмотрены механизм испарения жидкостей, совершенных и несовершенных кристаллов, а также процессы кипения и кавитации в жидкостях и образования пустот в твердых веществах при повышенных температурах. Теоретические положения иллюстрируются обширным экспериментальным материалом, полученным в основном на металлах.

Книга рассчитана на научных работников, специализирующихся в области исследования процессов испарения и конденсации в высоком вакууме и измерения термодинамических констант, а также на инженеров, занимающихся получением чистых веществ

Редактор издательства *Н. И. Бахтияров* Технический редактор *Г. М. Эньякова*
Сдано в производство 29/XII 1965 г. Подписано в печать 12/V 1966 г.

Бумага 60×90¹/₁₆ 6,13 бум. л. 12,25 печ. л.
Уч.-изд. л. 12,16 Изд. № 4533
Тираж 3500 экз. Заказ 1505 Цена 1 р. 08 к.
Темплан 1966 г., п. 152

Издательство «Металлургия», Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Московская типография № 21 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, 88, Угрешская, 12.

От редактора русского перевода

Процессы испарения и конденсации играют важную роль в таких областях современной техники, как вакуумная металлургия, получение сверхчистых веществ и т. п. Знание теплот испарения позволяет рассчитывать сложные высокотемпературные процессы, сопровождаемые превращениями *конденсированная фаза — пар*. Детальное описание процессов, происходящих на поверхности совершенных и несовершенных кристаллов, представляет большой интерес с точки зрения физики твердого тела.

Настоящая книга написана известными в данной области американскими специалистами, выпущена в 1963 г. и является полным современным обзором теоретических и экспериментальных работ по испарению и конденсации.

В книге рассматривается образование зародышей в паровой фазе и на поверхности конденсированной фазы, испарение и конденсация жидкостей, совершенных и несовершенных кристаллов, кипение и кавитация в жидкостях, образование пустот в твердых телах.

Авторы детально описывают ступенчатый механизм испарения кристаллов, тщательно анализируют причины, по которым коэффициент конденсации может отличаться от единицы. Одной из этих причин в случае моноатомного пара может быть, например, влияние примесей. Поэтому к результатам многих классических работ, выполненных на материалах невысокой чистоты и в вакууме 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. (когда количество молекул остаточного газа, попадающих на поверхность исследуемого вещества, достаточно, чтобы заполнить приблизительно один монослой в секунду), следует относиться критически.

Книга написана лаконично, несколько трудным языком. Материал книги послужил авторам основой для создания курса лекций по теории фазовых превращений и может быть рекомендован аспирантам и студентам старших курсов при работе над соответствующими разделами. Большой интерес эта книга представляет для научных работников и инженеров, работающих в области физики твердого тела, вакуумной металлургии и т. п.

Предисловие

Настоящая книга посвящена анализу фазовых превращений с участием паровой фазы, рассматривает кинетику образования и роста зародышей, достаточно полно отражает теорию и экспериментальные данные в этой области. Сделана попытка установить области, где теория не согласуется с экспериментальными данными и где дальнейшее исследование было бы полезным. Эта книга может быть справочным пособием для специалистов и студентов старших курсов, изучающих кинетику фазовых превращений. Многое из материалов этой книги авторы использовали как основу для такого курса в соответствующих учебных заведениях.

Мы надеемся, что со временем будет создана квантово-механическая теория этих превращений, включающая поверхностные состояния, внутриаомные силы, квантовую механику необратимых процессов и т. д. В этой работе мы следуем по существу классическому описанию рассматриваемых здесь процессов, хотя в некоторых случаях мы обсуждаем ограниченность такого описания.

Основные общие понятия, которыми мы пользуемся,— это кинетическая теория газов [1]; описание поверхности как совокупности атомных или молекулярных блоков [2, 3, 4]; принцип микроскопической обратимости [5]; статистическая термодинамика и правила теории абсолютных скоростей реакций [6].

При описании результатов экспериментов данные часто оказываются недостаточно полными для однозначной интерпретации. В таких случаях нам иногда приходилось делать предположения, но мы пытались ясно выделить эти предположения.

В книге будут рассмотрены следующие вопросы: термическая аккомодация и связь термической аккомодации с вероятностью того, что молекула, падающая на поверхность, будет адсорбирована; гомогенное и гетерогенное образование зародышей конденсированных фаз в паре; гетерогенное образование зародышей на поверхности; рост и испарение жидкостей и совершенных кристаллов; рост и испарение несовершенных кристаллов; образование зародышей при кипении и кавитации в жидкостях и, наконец, образование пустот в твердых веществах.

1. КОЭФФИЦИЕНТЫ КОНДЕНСАЦИИ, ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ АККОМОДАЦИИ

1. ВВЕДЕНИЕ

При изучении роста конденсированных фаз из пара основное внимание уделяется взаимодействию падающей молекулы с поверхностью конденсированной фазы. Вероятность того, что падающая молекула будет адсорбирована, придет в термическое равновесие с поверхностью и будет хотя бы временно удержана ею, выражается полным коэффициентом конденсации α_c . Аналогично коэффициент испарения α_v описывает испарение конденсированных фаз. Исторически эти величины были связаны друг с другом, а также с коэффициентом термической аккомодации и косвенным образом со степенью выполнения закона косинуса для диффузного отражения. Цель настоящего раздела — выяснить истинную связь между этими величинами и, в частности, показать степень, с которой данные по термической аккомодации и углам испускания молекул могут быть использованы для предсказания величин коэффициентов конденсации и испарения.

2. КОНДЕНСАЦИЯ И ИСПАРЕНИЕ

Согласно кинетической теории газов [1], число молекул данного вида, падающих в единицу времени на поверхность, которая находится в равновесии с паровой фазой, равно

$$J_{c_g} = p/(2\pi mkT)^{1/2}, \quad (I.1)$$

где p —давление пара вещества;

m —масса молекул;

k —постоянная Больцмана;

T —абсолютная температура.

В условиях равновесия скорость испарения I_{v_g} равна скорости конденсации I_{c_g} и результирующая скорость испарения должна быть равна нулю. В неравновесных условиях I_{v_g} равна равновесной скорости испарения при температуре T и не зависит от скорости конденсации. В этом случае скорость конденсации от-

личается от равновесной, т. е. выполняется идеальное уравнение конденсации Герца [7] и Кнудсена [8]:

$$J_c = (p - p_e)/(2\pi mkT)^{1/2}, \quad (1.2)$$

где p_e —равновесное давление пара при температуре поверхности T ;

p —эквивалентное давление пара при температуре поверхности T , которое обеспечивает скорость конденсации, определенную в экспериментальных условиях.

Таким образом, если температура падающих на поверхность молекул пара соответствует $T' > T$, то p определяется как доля, равная $(T/T')^{1/2}$ истинного давления. В данном случае удобнее определить давление через скорости испарения и конденсации, чем через изменение момента.

Отклонения от идеального уравнения (1.2) учитывают, вводя коэффициент, который называется по-разному: коэффициентом конденсации, коэффициентом испарения и коэффициентом аккомодации. Как будет показано в дальнейшем, этот коэффициент зависит от того, происходит испарение или конденсация. Термин «коэффициент аккомодации» относят обычно к коэффициенту термической аккомодации, который не имеет прямого отношения к данному уравнению.

Для случаев, когда $p < p_e$ и происходит неравновесное испарение, полный коэффициент испарения α_v определяется из выражения для скорости неравновесного испарения

$$J_v = \alpha_v(p_e - p)/(2\pi mkT)^{1/2}. \quad (1.3)$$

Полный коэффициент конденсации для случаев, когда $p > p_e$, определяется из аналогичного выражения:

$$J_c = \alpha_c(p - p_e)/(2\pi mkT)^{1/2}. \quad (1.4)$$

Во многих случаях более чем одно ограничение¹ способствует тому, что величина α_c или α_v становится меньше единицы. Поэтому для отдельного ограничения мы определяем специфический коэффициент, например α_{c_1} , α_{c_2} и т. д. Таким образом, полный коэффициент конденсации (или испарения) может состоять из нескольких специфических коэффициентов. Для некоторых ограничений (но не для всех) α_{c_i} может быть равен α_{v_i} . Действительные величины α_{c_1} и α_{v_1} относятся по нашей терминологии к энергетике взаимодействия молекул с поверхностью и вероятности упругого отражения. Величина $(1 - \alpha_{c_1})$ —это доля молекул, которые ударяются о поверхность и возвращаются в пар из-за упругой отдачи при соударении. Очевидно, $\alpha_{c_1} = \alpha_{v_1}$; если при равновесии упруго отражается доля молекул $(1 - \alpha_{c_1})$, коэффициент α_{c_1} равен доле

¹ Под ограничениями подразумеваются естественные препятствия рассматриваемым процессам.

скорости испарения, связанной с действительным испарением, и α_{v_1} —доле равновесной скорости конденсации, которую можно представить себе при испарении в вакууме¹. Обзоры статей, посвященных взаимодействию молекул с поверхностью, написаны Месси и Бархопом [11], Девьеном [12], Шеффером [13], Герцфельдтом [14] и Эрлихом [15].

3. ТЕРМИЧЕСКАЯ АККОМОДАЦИЯ

а. Определение термической аккомодации

Понятие термической аккомодации было введено Кнудсенom [9] для описания степени приближения к равновесию между поверхностью и молекулами, попадающими на поверхность и покидающими ее.

Если T_I и T_R —средние температуры, равные $mv^2/3k$, где m —масса молекул и v —средняя скорость соответственно падающих и отраженных молекул, T_S —температура поверхности, то термическая аккомодация характеризуется коэффициентом термической аккомодации²

$$\alpha_T = (T_I - T_R)/(T_I - T_S) \quad (I.5)$$

Коэффициент аккомодации через энергии падающих и отраженных молекул определяем аналогично:

$$\alpha_T = (E_I - E_R)/(E_I - E_S). \quad (I.6)$$

Понятие термической аккомодации лишь косвенно связано с процессами конденсации. Однако рассмотрение термической аккомодации интересно в том отношении, что гипотетически неполная термическая аккомодация молекул, соударяющихся с поверхностью, может быть связана с отражением молекул и, следовательно, с коэффициентом конденсации меньшим единицы. Возможны два случая термической аккомодации, когда поверхность выдерживается в равновесной паровой фазе и когда направленный пучок молекул проектируется на поверхность. Последний случай, который более важен, так как большинство экспериментов по термической аккомодации выполнено с направленным молекулярным пучком, иллюстрирует рис. 1, показывающий взаимодействие молекулы с поверхностью. Нормально падающая молекула с начальной кинетической энергией E_I приближается к поверхности, ускоряется, соударяется с поверхностью и отражается. Существуют две возможности для адсорбции: во-первых, если

¹ Пренебрегая другими ограничениями.

² В гл. II будет коротко рассмотрен другой вид термической аккомодации, связанный с рассеянием теплоты конденсации в малых агрегатах молекул.

величина энергии, большая, чем E_I , отдана поверхности при соударении (что бывает, когда молекула переходит в связанное состояние, как показано на рис. 1), молекула не сохранит достаточной энергии для того, чтобы отскочить, и будет осциллировать в потенциальной яме; во-вторых, даже без потери энергии, если пере-

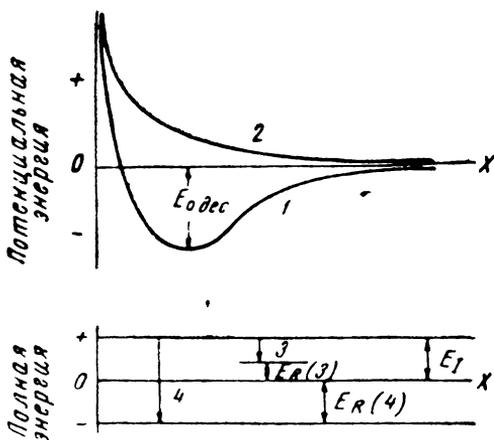


Рис. 1. Остаточная потенциальная энергия взаимодействия как функция нормального расстояния X молекулы от поверхности в случае притяжения на больших расстояниях и отталкивания на малых расстояниях (1), отталкивания и на больших и на малых расстояниях (2) и полная энергия взаимодействия как функция X , показывающая переход (3) на низший энергетический уровень, который тем не менее позволяет молекуле отскочить, и переход (4) в связанное состояние (E_I — кинетическая энергия падающей молекулы, E_R — энергия, сохраненная при отрыве). Переход в связанное состояние возможен в случае 1, но не в случае 2

Простой тип взаимодействия, выведенный в общих чертах, изображен кривой 1 (рис. 1). Лэнгмюр [37] показал, что время соударения падающей молекулы достаточно для того, чтобы большая часть ее энергии была термически рассеяна. Поэтому он заключил, что в случае больших сил притяжения все падающие молекулы приходят в равновесие с поверхностью. Кабрера [38] и Цванциг [39] установили неадекватность однофононной активационной модели Леннарда-Джонса [35] для объяснения взаимодействия в присутствии больших сил притяжения. Они отметили трудности в рассмотрении многофононного процесса и вместо этого использовали классическое приближение. Их модель — одномерная полубесконечная цепь упруго-связанных масс, о которую

перенос момента к компоненте скорости, параллельной поверхности, может снижать нормальную компоненту E более чем на E_I . Когда молекула все же снова переходит в паровую фазу, считают, что она отразилась поверхностью.

6. Теория

Обмен энергиями и вероятность перехода в случае, когда падающая молекула взаимодействует с поверхностью только за счет сил Ван-дер-Ваальса, детально рассмотрены Леннард-Джонсом и Девоншайром [35], Зенером [36] и другими, чьи работы собраны в обзоре Месси и Бархопа [11]. Более интересна в приложении к образованию зародышей и росту кристаллов проблема обмена энергией и вероятности перехода в случае, когда присутствуют большие силы притяжения поверхности.

ударяются атомы газа с потенциалом взаимодействия $V(r)$. Используя решение Шредингера [40] для движения такой цепи и предполагая, что движение атома в параболической потенциальной яме является функцией перемещения от конца цепи, обрывающейся у предела действия поверхностных сил, Кабрера [38] показал, что атом передает решетке энергию достаточноную, чтобы быть захваченным, если энергия падающего атома равна или меньше, чем $25E_{\text{адс}} (E_{\text{адс}} — \text{потенциальная энергия десорбции})$. Цванциг [39] проверил результаты Кабреры, и рассмотрев другие возможные потенциалы взаимодействия, получил сходные результаты. Эта классическая модель может быть не применима к падающим частицам очень низкой энергии, которые должны взаимодействовать только с фононами, имеющими большую длину волны. Плотность их очень мала и можно ожидать отражения, связанного с малой вероятностью фононного возбуждения.

Для металлов с монокристаллической паровой фазой $E_{\text{адс}} = 84—168 \text{ кДж} (20—80 \text{ ккал})$, т. е. энергия десорбции достаточно высока. Следовательно, адсорбция должна происходить в соответствии с вышеописанной моделью вплоть до температур атомного пучка, близких к миллиону градусов, что осуществить практически не представляется возможным. Только для сильно загрязненного адсорбата, имеющего заметно меньший уровень $E_{\text{адс}}$, возможно отражение падающего атома.

Для неметаллов или для металлов с многоатомными молекулами в паре энтальпии или энтропии активации конденсации могут быть значительными, что исключает взаимодействие, изображенное кривой 1 на рис. 1. Однако при условии равновесия поверхности и пара использование критерия Милликена [41] показало, что α_T приближается к единице по мере приближения к равновесным условиям. В неравновесных условиях энергия активации адсорбции, как постулировал Миямото [42], ведет к тому, что отражаются падающие атомы с низшей энергией и коэффициент термической аккомодации отличен от единицы¹. Так, на рис. 2 падающая молекула с энергией, меньшей, чем E^* , отражается обратно в пар с энергией, равной ее начальной кинетической энергии. Часть падающих атомов, которые взаимодействуют с поверхностью и затем повторно испаряются, должны иметь кинетическую энергию E^* , превышающую ожидаемую для равновесия пара с поверхностью. Следовательно, при свободном испарении в последнем случае испаряющиеся молекулы должны иметь кажущуюся «температуру» выше, чем температура поверхности. Эк-

¹ Фукс [43] отвергает эту возможность на том основании, что энергии испаряющихся атомов обычно соответствуют температуре поверхности. Однако ограниченные экспериментальные сведения недостаточны, чтобы исключить возможность энергии активации конденсации.

ввалент коэффициента термической аккомодации для свободного испарения

$$\alpha'_T = T_v/T_S \quad (1.7)$$

где T_v —средняя температура испаряющихся молекул.

В этом выражении величина α'_T связана с α_T и с формой кривой потенциальной энергии на рис. 1. Величина $\alpha'_T = 1$ подразумевает, что активационный барьер испарения отсутствует и, следовательно, α_T не может отличаться от единицы, так как отражаются падающие молекулы, которые не могут преодолеть барьер энтропийной активации для конденсации. Однако энтропийные ограничения приводят к $\alpha_T < 1$ даже при $\alpha'_T = 1$. Энтропия активации для конденсации ассоциируется обычно с заметной зависимостью потенциала взаимодействия от ориентации падающей молекулы,

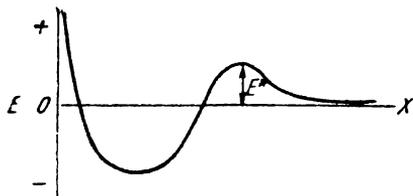


Рис. 2. Остаточная потенциальная энергия взаимодействия молекулы как функция нормального расстояния X от поверхности

так что при неподходящей ориентации молекула может испытать только действие сил отталкивания и отразиться с $\alpha_T < 1$. Вернемся к рис. 1. Предположим, что половина падающих молекул ориентирована так, что испытывает действие потенциала 1, в то время как другая половина при своей ориентации испытывает действие потенциала 2. В этом случае вторая половина должна отражаться и коэффициент α_T должен быть меньше единицы¹. Наконец, существует вероятность, что адсорбированная молекула может повторно испариться до того, как придет в термическое равновесие с поверхностью. Такое явление называют квазиадсорбцией.

После наступления термического равновесия время «оседлой жизни» молекул должно быть равно²

$$\tau_S = (h/kT) [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1} \exp(\Delta G_{\text{дес}}^*/kT), \quad (1.8)$$

где ν —частота колебаний атомов на поверхности.

Однако до наступления термического равновесия частота, с которой молекулы покидают поверхность, должна превышать величину, обратную τ_S на $\exp(A/ktT)$, где A —относится ко времени релаксации термического равновесия τ_r . Следовательно, большого значения τ_S недостаточно для предположения, что коэффициент термической аккомодации равен единице, но больших значений τ_S и τ_r достаточно.

Для случая больших сил притяжения Леннард-Джонс [44], используя бесконечную модель Шредингера [40], и Макфи [45],

¹ Этот случай будет подробно обсужден в гл. IV.

² Вывод этого уравнения рассмотрен в гл. IV, 1.

используя модель Кабреры с полубесконечной цепью, оценили $\tau_r \leq 2/\nu_0$, где ν_0 —дебаевская частота. Таким образом, выполняется условие для термического равновесия. Леннард-Джонс и Стрехен [46] рассчитали, что $\tau_r \approx 1/\nu_0$ даже для слабых сил притяжения связей Ван-дер-Ваальса. Сирс и Кан [47] рассмотрели последовательность больших τ_r . Леннард-Джонс и Макфи считают, что модель, которую они исследовали, не является важной, по крайней мере, для случая больших энергий связи.

С учетом уравнения (1.8) коэффициент поверхностной диффузии адсорбированной молекулы на поверхности равен

$$D_S = a^2 (kT/h) [1 - \exp(-h\nu/kT)] \exp(-\Delta G_{п.д.}^*/kT), \quad (1.9)$$

где a —длина свободного пробега молекулы на поверхности; $\Delta G_{п.д.}^*$ —свободная энергия активации поверхностной диффузии.

Согласно уравнению Эйнштейна, адсорбированная молекула проходит среднее расстояние до повторного испарения

$$\bar{X} = (2D_S\tau_S)^{1/2} = 2^{1/2}a \exp[(\Delta G_{дес}^* - \Delta G_{п.д.}^*)/2kT]. \quad (1.10)$$

В итоге для атомов металлов, падающих на чистую металлическую поверхность из моноатомных паров, или вообще для молекул, падающих на поверхность с большими силами притяжения и без энтропии активации для конденсации, α_T должен равняться единице. В других случаях α_T может отличаться от единицы и может даже иметь кажущуюся величину больше единицы.

в. Экспериментальные данные

Величину $\alpha_T < 1$ наблюдали для различных легких газов на кристаллических поверхностях [11, 13, 48]. Однако доказано, что в присутствии больших сил притяжения $\alpha_T = 1$.

Для свободного испарения Штерн [49] на примере серебра и Ротберг и другие [50] на примере монокристаллов хлорида натрия, фторида лития, йодида цезия и бромида цезия нашли максвелловское распределение скоростей, соответствующее температуре источника, что указывает на $\alpha_T = 1$ *. Олти и Маккей [51] из опытов по испарению воды определили, что $\alpha_T = 1$, даже когда коэффициент испарения α_v был равен 0,036.

Изучая столкновения атомов натрия с поверхностями окиси магния и фторида лития, Эллетт и Коэн [52] обнаружили, что пучок отраженных¹ молекул подчиняется максвелловскому распределению скоростей и $\alpha_T = 1$. Макфи [45] экспериментом в высоком вакууме подтвердил это для случая пучка атомов калия, падаю-

* Когда есть барьер активации испарения, следует ожидать максвелловское распределение скоростей, но $\alpha_T > 1$.

¹ Под словом «отраженный» здесь не обязательно подразумевается упругое отражение.

щего на медь. Он также установил, что соблюдается максвелловское распределение скоростей и, вероятно, $\alpha_T=1$ для атомов калия, золота и окиси магния, падающих на вольфрам. Пучок же атомов калия, отраженный от фторида лития, не имеет максвелловского распределения и $\alpha_T \approx 0,7$. Это, очевидно, объясняется химическим взаимодействием калия с поверхностью фторида лития при высоких температурах поверхности. Отмечая, что его данные расходятся с данными Эллета и Коэна [52] и Тэйлора [22] по проверке закона косинуса¹, Макфи предположил, что адсорбция примесей в их экспериментах может приводить к полной термической аккомодации.

Косвенным доказательством того, что $\alpha_T=1$, служат эксперименты Хьюза [53] по измерению эмиссионных токов, с помощью которых он показал, что $\tau_S \approx 10^{-3}$ сек, т. е. гораздо больше, чем $1/v$, в случае, когда атомы рубидия адсорбируются на вольфраме при 700—900° К. Фраунфельдер с сотрудниками определили энергию связи и величину τ_S для атомов серебра, падающих на поверхность молибдена и никеля, используя метод радиоактивных индикаторов и высокий вакуум: 10^{-5} — 10^{-6} н/м² (10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст.). Результаты их экспериментов показали, что коэффициент прилипания серебра для обеих поверхностей не зависит от температуры, и, значит, $\alpha_c = \alpha_T = 1$.

Наблюдения отравления острия в эмиссионном микроскопе [15] подтверждают, что механизм взаимодействия острия с остаточным газом сводится к адсорбции, поверхностной диффузии и повторному испарению. Наконец, все случаи, цитируемые в последующих разделах, где коэффициент конденсации $\alpha_c=1$, явно требуют $\alpha_T=1$.

Итак, можно считать доказанным, что для молекулы, падающей на поверхность, в случае больших сил связи $\alpha_T=1$. Падающие молекулы адсорбируются на поверхности, приходят в термическое равновесие с нею и покидают ее только при повторном испарении. Случаи, в которых можно ожидать большой энтропии активации, приводят к $\alpha_T < 1$, но отражение в них не достаточно широко изучено. Роль адсорбции примесей еще не выяснена. Относительно специфического коэффициента конденсации α_{c_1} прежде всего сделан вывод, что α_T , равный единице, не обязательно соответствует $\alpha_{c_1}=1$, но α_{c_1} , равный единице, требует $\alpha_T=1$. Далее, выражение $\alpha_T=0$ означает, что падающие молекулы упруго отскакивают, так что α_{c_1} тоже должен быть равен нулю.

4. ЗАКОН КОСИНУСА

а. Теория

Пространственное распределение молекул, испускаемых (испаряемых или отражаемых) поверхностью, является другой характеристикой взаимодействия молекул с поверхностью. Отраже-

¹ Будет обсуждено в дальнейшем.

ние молекулярного пучка называется зеркальным, если угол падения θ_I равен углу испускания θ_R и направления падения и отражения лежат в одной плоскости, нормальной к поверхности. Отражение называется диффузным, если интенсивность испускаемых молекул является функцией угла испускания θ_R в соответствии с законом косинуса [10]*.

Закон косинуса может быть выведен из элементарной кинетической теории газов [1]; он эквивалентен закону Ламберта в оптике. Диффузное испускание может происходить в случае если, падающие молекулы приходят в термическое равновесие с поверхностью, происходит аккомодация момента или, в результате рассеяния, связанного с шероховатостью поверхности. При полной аккомодации момента горизонтальная составляющая момента отраженных или повторно испаренных молекул не зависит от горизонтальной составляющей момента падающей молекулы. Для зеркально отраженной молекулы компоненты момента, параллельные поверхности, до и после отражения равны¹.

Для рассеяния на шероховатых поверхностях должно выполняться следующее условие:

$$h_I \cos \theta_I > \lambda_I \quad (1,11)$$

где h_I —средняя высота шероховатостей;

λ_I —длина волны де Бройля для молекул падающего пучка.

* Длина волны де Бройля для водорода (при комнатной температуре $\sim 1 \text{ \AA}$) и для других материалов меняется обратно пропорционально корню квадратному из произведения массы молекулы на температуру. Механически полированные поверхности имеют неровности порядка 10^{-5} см , а нарушения поверхностей сколов имеют высоту моно- или полимолекулярных ступеней порядка от 2 до $20 \times 10^{-8} \text{ см}$. Только начиная с усов или пластинок [16] появляются совершенные поверхности низких индексов, но даже такие совершенные поверхности «загрублены» колебаниями атомов поверхности. Следовательно, согласно уравнению (1.11), можно ожидать диффузного отражения для всех газов, кроме лег-

* Закон косинуса устанавливает, что поток испаряющихся молекул $J(r, \theta_R)$ при расстоянии r от дифференциального источника испарения прямо пропорционален $\cos \theta_R$:

$$J(r, \theta_R) = J_0 (dA/\pi r^2) \cos \theta_R,$$

где dA — элемент поверхности источника;

θ_R — угол между направлением движения молекулы от источника и нормалью к поверхности.

Нарушение закона косинуса возможно только в эксперименте с направленным пучком. В случае, если поверхность находится в равновесной паровой фазе, закон косинуса всегда соблюдается для полного потока испускаемого поверхностью, т. е. для суммы потоков отраженных и повторно испаренных молекул.

¹ Отметим, что полная аккомодация момента не делает необходимым термическое равновесие ($\alpha_p = 1$).

чайших, при температуре пучка 300°K и выше и даже для легчайших газов при $\theta_1 \ll \pi/2$.

Геде [17] и Кнудсен [10, 18] установили, что распределение энергий и направлений молекул, покидающих стационарную поверхность и вступающих в равновесную паровую фазу, не может отличаться от распределения падающих молекул без нарушения второго закона термодинамики.

Милликен [19], следуя Геде, отметил, что, поскольку распределение падающих молекул было максвелловским, закон косинуса должен вытекать из второго закона термодинамики. Его пример изображен на рис. 3. Если поверхность B шероховатая и да-

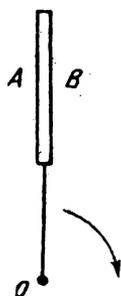


Рис. 3. Схема Милликена для доказательства закона косинуса

ет диффузное или косинусное отражение, а поверхность A гладкая и отражает молекулы, например, в направлении, нормальном к поверхности, должен получаться результирующий момент. Это приведет к вращению вокруг оси O и, следовательно, к нарушению второго закона термодинамики. Следуя предположению Милликена, Эпштейн [20] показал, что закон косинуса должен соблюдаться в случае, когда поверхность находится в равновесии с паром и отражение может происходить по закону косинусов при зеркальном отражении, диффузном отражении или диффузном отражении с аккомодацией. В настоящее время считают, что случай диффузного отражения с аккомодацией не отличим от адсорбции и повторного испарения.

Кнудсен [18] постулировал, что закон косинуса наблюдается также при свободном испарении. Если отсутствуют поверхностные ограничения, то, применив аргументы Эпштейна и принцип микроскопической обратимости [5], можно предположить выполнение закона косинуса при свободном испарении. Появляющаяся с поверхностными ограничениями энтропия активации в процессе испарения исключает возможность применения аргументов Эпштейна, и возможны отклонения от закона косинуса. Например, если поверхность сильно поляризована, полярные молекулы могут поступать из равновесного пара как в соответствии с кривой 1 (рис. 1), так и в соответствии с кривой 2 в зависимости от их ориентации. Они могут отражаться в случае 2 и адсорбироваться в случае 1, и при свободном испарении должна наблюдаться

только компонента, соответствующая случаю 1. Поскольку вид кривой потенциальной энергии зависит от направления, возможно; что для этой компоненты закон косинуса может не соблюдаться.

Таким образом, закон косинуса должен выполняться для поверхности, находящейся в равновесии с паровой фазой, и нарушение закона косинуса возможно только в экспериментах с направленным пучком. Для направленного молекулярного пучка, за исключением легчайших газов, благодаря рассеянию на шероховатостях поверхности закон косинуса должен выполняться при больших углах падения и низких температурах. Этот вывод не зависит от того, отражаются ли молекулы или адсорбируются и вновь испаряются. Из вышесказанного вытекает, что совпадение с законом косинуса не является критерием того, что происходит аккомодация энергии или момента падающего молекулярного пучка, а также того, что специфический коэффициент конденсации α_c равен единице. Однако зеркальное отражение предполагает $\alpha_T < 1$ и доказывает, что $\alpha_{c1} < 1$. Наконец, закон косинуса справедлив для свободного испарения простых твердых или жидких веществ, которые имеют монокристаллическую паровую фазу и, следовательно, вряд ли испаряются с заметной энтропией активации. Невыполнение закона косинуса при свободном испарении показывает, что α_T и α_{c1} меньше единицы.

б. Экспериментальные данные

Используя прибор, изображенный на рис. 4, Кнудсен [10] для ртути и Вуд [21] для ртути и кадмия показали, что закон косинуса выполняется при повторном испарении атомов этих метал-

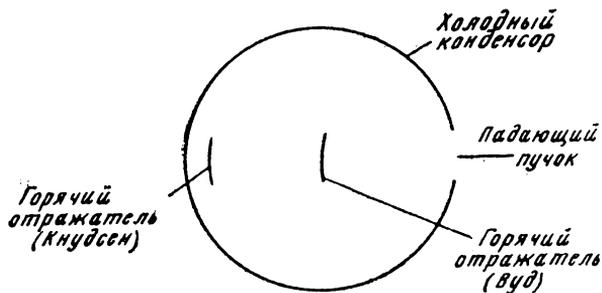


Рис. 4. Схема экспериментов Кнудсена и Вуда для доказательства закона косинуса

лов после соударения со стеклом. Тэйлор [22] позднее установил действие закона косинуса для атомных пучков калия, лития и цезия, падающих на поверхность фторида лития и хлорида нат-

рия. В экспериментах Кнудсена [10] и Вуда [21]—их работы являются классическими в этой области—шероховатости поверхности могли обеспечить действие закона косинуса. Кроме того, стеклянный отражатель и холодный конденсатор были, вероятно, загрязнены адсорбированным газом. Даже в работе Тэйлора при меньшем загрязнении было возможно некоторое рассеяние из-за поверхностных шероховатостей. Бассетт и другие [15], исследовавшие поверхность галогенидов щелочных металлов, показали, что даже поверхности сколов имеют шероховатости в виде мономолекулярных ступеней над отдельными участками поверхности.

При попадании гелия на поверхность фторида лития [24, 25], а водорода и гелия на поверхность хлористого натрия [26] установлены заметные отклонения от закона косинуса в сторону зеркального отражения. Как следует из уравнения (I.11), зеркальное отражение наиболее резко выражено при больших углах падения и при низких температурах поверхности. Кроме того, Джозефи [27] наблюдал зеркальное отражение ртути, падающей на поверхность скола фторида лития и хлорида натрия, в условиях, когда для ртути $\lambda_r \approx 10^{-2}$ нм (0,1 Å), и, следовательно, можно было ожидать поверхностного рассеяния. Подобные результаты были получены [28—32] для отражения цинка, кадмия, мышьяка, свинца, сурьмы и таллия от поверхности кристаллов галогенидов щелочных металлов.

Хенкокс [28] нашел, что для того, чтобы обнаружить зеркальное отражение от поверхности скола фторида лития, необходимо после экспозиции на воздухе эту поверхность обезгазить при 450 °С. В данном случае на соблюдение закона косинуса влияют адсорбированные пленки. Хотя топографию поверхности в этих экспериментах не исследовали, нужно предположить, что заметные площади поверхностей были свободны от мономолекулярных ступеней, наблюдавшихся Бассеттом и другими [15].

Харлбат [33] проверил действие закона косинуса на молекулярных пучках воздуха, азота и аргона, падающих на тефлон, стекло, алюминий и сталь. Влияние поверхности было исследовано на пучках азота, где закон косинуса оказался в силе для алюминиевой и стальной поверхностей, но не для стеклянной. Харлбат наблюдал также частичное зеркальное отражение воздуха, азота и аргона от тефлона и оптически полированного стекла и пришел к выводу, что степень зеркального отражения повышается с ростом угла падения. Свои эксперименты Харлбат проводил в высоком вакууме на обезгаженных поверхностях.

На процессы взаимодействия с поверхностью может влиять энергия падающих частиц, относящихся к верхней области энергетического спектра, что видно из результатов экспериментов по распылению [34]. Эксперименты показали, что высокоэнергетические падающие ионы отражаются в направлениях, параллельных направлениям низких индексов поверхности. Однако энер-

гии в этих экспериментах были гораздо выше тепловых ($2,4 \cdot 10^{-12}$ дж, или 150 эв, против $\sim 1,6 \cdot 10^{-18}$ дж, или 0,01 эв, для тепловых пучков). Зеркальное отражение нейтральных молекул из высокоэнергетической части теплового спектра не исследовалось.

Наконец, Кнудсен [18] показал, что закон косинуса выполняется при свободном испарении серы, цинка и серебра. В случае испарения серы он предполагал наличие отклонения от закона косинуса, но чувствительность его метода измерения интенсивности пучка как функции θ_R не превышала $\pm 50\%$. Не было проведено экспериментов по свободному испарению в высоком вакууме ориентированных монокристаллов из материалов с большими энтропиями активации испарения, что должно было способствовать отклонению от закона косинуса.

Таким образом, имеются доказательства зеркального отражения от поверхностей сколов галогенидов щелочных металлов и от полированных тефлона и стекла, но соответствие между результатами работ различных авторов и между теорией и экспериментом плохое. В настоящее время невозможно проверить предположение о том, сопровождается ли частичная термическая аккомодация зеркальное отражение, а также поставить эксперимент, в котором зеркальное отражение и немаксвелловское распределение скоростей наблюдались бы одновременно.

Наблюдаемое диффузное отражение от других поверхностей может быть связано с термической аккомодацией, аккомодацией момента без термической аккомодации или рассеянием на шероховатостях поверхности. Даже доказательства действенности концепции рассеяния на шероховатостях поверхности противоречивы. Существуют доказательства, что поверхностные шероховатости, кристаллическая структура поверхности, температура поверхности, чистота, угол падения пучка и температура пучка влияют на степень, с которой выполняется закон косинуса.

Экспериментов по проверке выполнения закона косинуса при свободном испарении мало и из них трудно сделать определенные выводы.

5. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ КОНДЕНСАЦИИ, ИСПАРЕНИЯ, ТЕРМИЧЕСКОЙ АККОМОДАЦИИ И ДРУГИМИ ФАКТОРАМИ

Возможны различные типы взаимодействия падающей молекулы с поверхностью. Существуют сорок пять возможных комбинаций из пяти факторов: специфического коэффициента конденсации α_c , коэффициента термической аккомодации α_T , степени соответствия закону косинуса для диффузного отражения X , степени аккомодации момента M и степени A , с которой закон косинуса должен проявляться только из-за поверхностных шероховатостей (степень, с которой проявляется данное свойство, пред-

ставлена единицей f или нулем, что соответствует полной, частичной или нулевой степени проявления):

- I. $\alpha_T = 0; \alpha_{c_1} = 0.$
- а. $X = 0; M = 0; A = 0.$
 - б. $X = f.$
 1. $M = f; A = 0$ или $f.$
 2. $A = f; M = 0$ или $f.$
 - в. $X = 1.$
 1. $M = 1; A = 0, f$ или $1.$
 2. $A = 1; M = 0, f$ или $1.$
- II. $\alpha_T = f; \alpha_{c_1} = 0$ или $f.$
- а. $X = 0; M = 0; A = 0.$
 - б. $X = f.$
 1. $M = f; A = 0$ или $f.$
 2. $A = f; M = 0$ или $f.$
 - в. $X = 1.$
 1. $M = 1. A = 0, f$ или 1
 2. $A = 1; M = 0, f$ или $1.$
- III. $\alpha_T = 1, \alpha_{c_1} = 0, f$ или $1.$
- а. $X = 0; M = 0; A = 0.$
 - б. $X = f.$
 1. $M = f; A = 0$ или $f.$
 2. $A = f; M = 0$ или $f.$
 - в. $X = 1.$
 1. $M = 1; A = 0, f$ или $1.$
 2. $A = 1; M = 0, f$ или $1.$

Так, например, случай II, в, 1 представляет частичную термическую аккомодацию, причем α_{c_1} может быть равно нулю, если падающие молекулы отскакивают в пар, но теряют неупруго часть энергии во время столкновения или меньше единицы, если часть молекул отскакивает в пар, а другие адсорбируются на поверхности. Закон косинуса выполняется ($X=1$) благодаря полной аккомодации момента ($M=1$) независимо от степени шероховатости поверхности ($A=0, f$ или 1).

Возможны случаи, когда $\alpha_T=1$ и $\alpha_{c_1}=0$, если энергия связи молекулы с поверхностью мала по сравнению с kT . В данном случае, если молекула придет в термическое равновесие с поверх-

ностью, она вновь испарится при ее первом колебании на поверхности, т. е. произойдет кажущееся отражение.

Сформулируем связь между различными факторами, рассматриваемыми в данной главе:

1. $\alpha_c = \prod_i \alpha_{c_i}$ и $\alpha_v = \prod_i \alpha_{v_i}$, вообще говоря, не равны. Однако для некоторых частных ограничений α_{c_i} может быть равно α_{v_i} , например для ограничения упругого отражения, где $\alpha_{c_i} = \alpha_{v_i}$. Теоретическое уравнение для α_{c_1} еще не получено, а количественные выражения для других α_{c_i} и α_{v_i} выведены в разделах, посвященных процессам конденсации и испарения.

2. $\alpha_T = 1$ в случае больших сил связи, когда падающие молекулы адсорбируются на поверхности, приходят в термическое равновесие с ней и покидают ее только при повторном испарении, т. е. когда $\alpha_{c_1} = 1$.

3. Коэффициент термической аккомодации α_T , равный единице, не обязательно подразумевает, что $\alpha_{c_1} = 1$, но специфический коэффициент конденсации, равный единице, требует, чтобы $\alpha_T = 1$. Далее, выражение $\alpha_T = 0$ показывает, что падающие молекулы упруго отскакивают, а потому α_{c_1} должно быть равно нулю.

4. Совпадение с законом косинуса для диффузного рассеяния не есть критерий того, что происходит термическая аккомодация или аккомодация момента падающего молекулярного пучка, а также, что $\alpha_{c_1} = 1$. Зеркальное же отражение предполагает, что $\alpha_T < 1$, и доказывает, что $\alpha_{c_1} < 1$. Несовпадение с законом косинуса при свободном испарении доказывает, что и α_T и α_{c_1} не равны единице.

II. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

1. ВВЕДЕНИЕ

Теме образования зародышей при фазовых превращениях посвящен ряд работ [55—65], причем работы [56—60, 62—64] освещают вопрос образования зародышей в паровой фазе. Большинство из указанных обзоров посвящено гомогенному¹ образованию зародышей в парах—частному случаю в общей теории образования зародышей. Однако большинство из имеющихся данных по критическому пересыщению указывает на гетерогенный характер образования зародышей на стабильных молекулярных агрегатах вокруг ионов. В связи с этим в данной главе будут рассмотрены обе эти теории, а также соответствие их экспериментальным данным.

2. ТЕОРИЯ ГОМОГЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ

а. Теория гомогенного зарождения капель в однокомпонентных парах

Теории образования зародышей в стационарном состоянии

Теория Фольмера — Вебера — Беккера — Дёринга. Теории образования зародышей в стационарном состоянии рассматривают рост агрегатов из пересыщенного пара, состоящего из отдельных молекул в результате бимолекулярных реакций, каждая из которых приводит к увеличению агрегата на одну молекулу². Зародыши растут с повышением свободной энергии до достижения критического размера, после чего их рост сопровождается уменьшением свободной энергии.

¹ Гомогенное образование зародышей в паре происходит без катализа ионами газов, газообразными реакционноспособными химическими примесями или взвешенными твердыми и жидкими частицами, которые способствуют гетерогенному образованию зародышей.

² Как отмечено Фольмером и Вебером [66] и Кайшевым и Странским [67], столкновения между агрегатами весьма маловероятны и, следовательно, агрегаты молекул (капельки) должны образовываться в паре последовательным добавлением мономерных молекул.

Скорость образования зародышей после достижения критического размера равна произведению концентрации ядер критических размеров на частоту, с которой они присоединяют одну молекулу. Стационарное состояние достигается как бы с помощью «демона Максвелла», который «берет» агрегаты с размерами, превышающими критические, и разъединяет их на отдельные молекулы. Следствия и применимость этой модели будут исследованы в дальнейшем. Рассмотрим изменение свободной энергии при образовании агрегатов критических размеров.

Допуская макроскопическое предположение о свойствах агрегатов, отмеченное выше, поверхностное и объемное изменения в гиббсовской свободной энергии образования сферического агрегата молекул (который рассматривается как зародыш стабильной жидкой фазы) могут быть представлены соответственно как

$$\Delta G^0 = 4\pi r^2 \sigma + 4\pi r^3 \Delta G_v / 3, \quad (\text{II.1})$$

где r —радиус зародыша;

σ —удельная междуфазовая свободная энергия, и

$$\Delta G_v = -(kT/\Omega) \ln(p/p_e), \quad (\text{II.2})$$

где p —давление пересыщенного пара;

p_e —равновесное давление пара;

Ω —молекулярный объем.

Из графика уравнения (II.1), показанного на рис. 5, видно, что свободная энергия образования зародыша растет с увеличением r , достигая максимума ΔG^* при r^* —критическом радиусе ядра. Агрегаты, радиус которых меньше, чем r^* , считают нестабильными зародышами, в то время как бóльшие агрегаты — стабильными зародышами жидкой фазы. Находя максимум уравнения (II.1) относительно r , получаем соотношение Гиббса—Томсона

$$r^* = -2\sigma/\Delta G_v \quad (\text{II.3})$$

и выражение

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3\Delta G_v^2, \quad (\text{II.4})$$

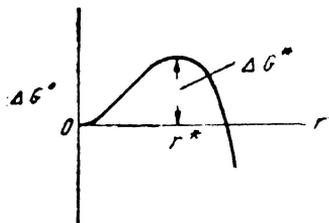


Рис. 5. График уравнения (II.1)

впервые выведенное Гиббсом в применении только к большим каплям.

Зависимость числа молекул в агрегате от радиуса r имеет вид

$$i = 4\pi r^3 / 3\Omega. \quad (\text{II.5})$$

Запишем условие для ядра критического размера:

$$(\partial \Delta G^0 / \partial r) = (\partial \Delta G^0 / \partial i) = (\mu_c - \mu_v) = 0, \quad (\text{II.6})$$

где μ_c и μ_v —химические потенциалы молекул соответственно в ядре и в паре.

В ядре критического размера и в насыщенном паре химические потенциалы молекул равны, хотя образование зародышей протекает с локальным повышением свободной энергии, как показано на рис. 5. Это последнее обстоятельство возможно только в результате статистических флуктуаций, включающих ограниченное число молекул.

Концентрация отдельных молекул должна быть гораздо выше, чем сумма концентраций всех других классов частиц¹, так что константа равновесия для агрегата, содержащего i молекул имеет следующий вид:

$$[n_i/(n_1 + \sum_2^i n_i)]/[n_1/(n_1 + \sum_2^i n_i)]^i = (n_i/n_1), \quad (\text{II.7})$$

где n_i — концентрация агрегатов, содержащих i молекул; $n_1 = (p/kT)$ — концентрация мономера.

Метастабильная равновесная концентрация ядер критических размеров, выраженная через изотерму реакции Вант Гоффа, получится тогда равной [66]

$$n_i^* = n_1 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{II.8})$$

На основе представлений физико-химической кинетики о действительной концентрации активированных состояний в метастабильном равновесии Фольмер и Вебер [66] получили выражение для кинетики образования зародышей через скорость молекулярных столкновений при данной равновесной концентрации ядер критических размеров:

$$J = A^* \omega n_i^*. \quad (\text{II.9})$$

Если $A^* = 4\pi r^{*2}$ и частота столкновений

$$\omega = \alpha_c p / (2\pi m k T)^{1/2}, \text{ то} \\ J = \alpha_c (4\pi r^{*2}) [p / (2\pi m k T)^{1/2}] n_1 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{II.10})$$

Беккер и Дёринг [70] и Зельдович [71—73] уточнили этот вывод, рассчитав действительную концентрацию в стационарном состоянии и градиент концентрации зародышей критических размеров, оценив тем самым потерю ядер критических размеров в результате роста их до сверхкритических размеров (начало роста макроскопических капель) и в результате разрушения с потерей молекул (появление зародышей субкритических размеров). Они предположили также, что коэффициент конденсации α_c для моле-

¹ Это условие и уравнение (II.7) являются очень хорошими приближениями для образования зародышей в паре. При образовании зародышей в конденсированных системах $\sum_2^i n_i$ не может быть пренебрежимо малой по сравнению с n_1 , как подтверждается в работе Сандкуиста и Ориани [69].

куд, сталкивающихся с агрегатом, может быть меньше единицы. В своих выводах для предполагаемого равновесия, которое ведет к уравнению (II.8), они получили решение для ряда бимолекулярных реакций типа



где B_i представляют i -тый молекулярный агрегат. Решение этого ряда уравнений [70—73] дает так называемый неравновесный фактор, равный

$$Z = (\Delta G^*/3\pi kT i^{*2})^{1/2} = \Omega \Delta G_0^2/8\pi\sigma (\sigma kT)^{1/2}, \quad (\text{II.12})$$

где i^* —число молекул в зародыше критического размера¹.

В обычных экспериментальных условиях Z имеет величину порядка 10^{-2} .

Согласно выражению Беккера—Дёринга, для скорости гомогенного образования капель из пара имеем

$$J = \alpha_c Z (4\pi r^{*2}) [p/(2\pi m kT)^{1/2}] n_1 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{II.13})$$

Интересно отметить, что уравнение (II.13) является одним из многих физико-химических выражений, которое точно учитывает снижение концентраций активированных состояний ниже равновесной для нескольких сотен последовательных реакций.

Фольмер [4] ввел еще один член: $\exp(\Delta H_{\text{исп}}/kT)$, включающий молекулярную энтальпию испарения, в выражение скорости. Он имеет величину порядка 10^6 . Однако с точки зрения более полного вывода уравнения (II.13) Зельдовичем [70—73] введение такого члена неоправдано. Далее, Фольмер определил величину α_c , используя требование диссипации энергии конденсации. Он исходил из того, что если эта энергия не переходит от маленьких зародышей за период молекулярного колебания, то должно наблюдаться разрушение зародышей. Согласно этому очень приближенному выводу, $\alpha_c \approx 10^{-6}$, и поэтому он исключил α_c и $\exp(\Delta H_{\text{исп}}/kT)$ из уравнения (II.13). По-видимому, это неоправдано, и $\exp(\Delta H_{\text{исп}}/kT)$ должен быть опущен, а α_c оставлен в уравнении.

Развитие теории образования зародышей в стационарном состоянии. Уравнение (II.13) содержит свободную энергию образования зародышей, описываемую уравнением (II.4), включающим такие параметры макроскопической термодинамики, как плотность жидкостей, поверхностное натяжение и давление пара, хотя фактически зародыши критических размеров содержат всего несколько молекул. Действительно, в соответствии с уравнением (II.3), $r^* \approx 1$ нм (10Å), и число молекул в критическом зародыше порядка 50 в обычных экспериментальных условиях.

¹ Несколько более сложное выражение для Z было дано Барнардом [74]. В ряде стандартных работ по образованию зародышей уравнение (II.12) выведено неточно.

Уравнение (II.13) решили многие авторы [75—83], применяя для этого статистическую механику к термодинамике малых агрегатов. Важная задача состоит в том, чтобы применить стандартную теорию капиллярности к свободным поверхностям большой кривизны, что связано с трудностью в локализации поверхности натяжения.

Классическая теория, описанная выше, предполагает, что поверхность натяжения аналогична поверхности разрыва плотности при радиусе зародыша r . Используя квазиклассическое приближение, Толмен [76] пришел к выводу, что в маленьких каплях поверхность натяжения находится ниже поверхности разрыва плотности, и предсказал снижение поверхностного натяжения при большой кривизне. Эти результаты были подтверждены на основе статистической механики поверхностей низкой кривизны Кирквудом и Буффом [77]. Они получили следующее выражение для поверхностного натяжения:

$$\sigma = \sigma_0 / [1 + (2\delta'/r)], \quad (\text{II.14})$$

где σ_0 —поверхностное натяжение при нулевой кривизне;
 δ' —перемещение поверхности натяжения ниже поверхности разрыва плотности, имеющее величину, соизмеримую с размером молекулы.

Если уравнение (II.14) применить к каплям величиной с критические зародыши, то уменьшение поверхностного натяжения составит 20%. Буфф [78] доказал также, что уравнение (II.14) неприменимо при такой высокой кривизне и, таким образом, настоящая теория не соответствует реальной задаче.

Райсс [79] попытался избежать этих трудностей. Он предположил существование резкой поверхности разрыва и, применяя концепции макроскопической термодинамики к кинетике образования зародышей, решал проблему образования агрегатов в рамках статистической механики. Согласно его модели, система пара разделяется на пространственные ячейки так, что каждая ячейка содержит число молекул, необходимое для образования критических зародышей. Исходя из этого и рассчитывается вероятность образования критических зародышей. Но эта модель не позволяет молекулам пара переходить от ячейки к ячейке и, следовательно, предсказывает слишком низкую скорость образования зародышей. Кроме того, модель изолированных ячеек слишком сложна математически. (Райсс, частное сообщение).

Новый, перспективный способ описания активированных состояний при образовании зародышей связан с термодинамикой неомогенных систем. Основы этого способа были развиты Каном и Хильярдом [81], Хартом [82] и Каном [83], которые вывели выражение для свободной энергии неоднородной системы и применили его к расчету натяжения между двумя сосуществующими фазами. В этом методе свободная энергия дается как функция про-

изводных плотности и состава. Уравнение для плоской поверхности раздела между двумя фазами в равновесии имеет вид

$$\sigma = \int (\Delta f' + K g^2) dx, \quad (\text{II.15})$$

где $\Delta f'$ —свободная энергия материала местной плотности или состава в отсутствие градиента;

g —градиент плотности или состава в направлении x — нормальном к поверхности раздела;

K —константа, которая определяется в основном межмолекулярными силами в данной системе.

Общее выражение для гиббсовской свободной энергии образования зародышей критических размеров в текучих системах выглядит следующим образом:

$$\Delta G^* = \int (\Delta f' + K g^2) dV. \quad (\text{II.16})$$

Этот интеграл был оценен для образования зародышей в однокомпонентных и бинарных несжимаемых текучих системах [84], но не для данного случая, включающего сжимаемую жидкость, а поэтому при сравнении этой теории с экспериментом необходимо точно учитывать межмолекулярные силы. Кроме того, основное предположение этой теории, что градиенты плотности и состава невелики, вряд ли подходит для поверхности раздела ядро—пар в большинстве экспериментальных условий.

Уравнение Беккера—Дёринга (II.13), применявшееся почти универсально для анализа экспериментов по образованию капель, вместе с согласующимися с ним данными Фольмера и Флуда [85] по критическому пересыщению в течение многих лет составляло основу знаний об образовании зародышей. Однако в последние годы благодаря статистической механике удалось внести важные поправки в выражения для свободной энергии образования зародышей и ядер критических размеров¹ [65]. Наименее важная из поправок—это учет изменения свободной энергии при отделении группы из i молекул от большого ансамбля по формуле

$$\Delta G_S^i \cong kT \ln (2\pi i)/2 + Ts, \quad (\text{II.17})$$

где s —молекулярная энтропия жидкости.

Две более важные поправки необходимо внести при рассмотрении абсолютной энтропии зародышей или ядер в паровой фазе. Уравнение (II.4) дает свободную энергию образования ядра критического размера в состоянии покоя. Истинная свободная энергия должна включать поступательную и вращательную компоненты

¹ Карни [86] показал, что классическое уравнение (9) не учитывает изменения свободной энергии, необходимого для сжатия ядер от стандартного давления p_e до p . Этот небольшой поправочный член включен в вывод Лоте-Паунда.

при данных p и T . Поступательная компонента для зародыша или ядра дается как

$$\Delta G_t = -kT \ln [(2\pi m_i kT)^{3/2} \Omega_i / h^3], \quad (\text{II.18})$$

где m_i —масса молекул;
 $\Omega_i = (kT/p)$ —молекулярный объем зародыша в паре при p и T .

Вращательная компонента равна

$$\Delta G_r = -kT \ln [(2kT)^{3/2} (\pi I^3)^{1/2} / h_1^3], \quad (\text{II.19})$$

здесь I —момент инерции сферической капли, а $h_1 = h/2\pi$. Аналогичное выражение, относящееся к абсолютной вращательной энтропии молекул в жидкости, возможно и для гомогенного образования кристаллитов из жидкостей.

Уравнения (II.1), (II.17), (II.18) и (II.19) после их суммирования дают гиббсовскую свободную энергию образования зародыша в паре¹:

$$\Delta G' = \Delta G^\circ + \Delta G_s + \Delta G_t + \Delta G_r, \quad (\text{II.20})$$

Можно определить максимум этого выражения относительно размеров зародыша с получением радиуса r^* и свободной энергии образования зародыша критического размера $\Delta G^{*'}$. Однако последние три члена не зависят от размеров², так что удовлетворяется выражение

$$\Delta G^{*'} = \Delta G^* + \Delta G_s + \Delta G_t + \Delta G_r, \quad (\text{II.21})$$

которое должно заменить ΔG^* в уравнении (II.13). А поскольку только первый член заметно зависит от пересыщения, удобно перенести три последних члена в предэкспоненциальный член, и тогда уравнение (II.13) примет вид:

$$J = \alpha_c Z' \Gamma (4\pi r^{*2}) [p / (2\pi m kT)^{1/2}] n_1 \exp(-\Delta G^* / kT), \quad (\text{II.22})$$

где Γ —поправочный фактор Лоте-Паунда, равный

$$\Gamma = (IkT)^{3/2} (kT/p) (i^* / \pi^2) (2\pi m kT)^{3/2} \exp(-s/k) / h_1^6. \quad (\text{II.23})$$

В данном случае неравновесный фактор $Z' \cong (\Delta G^{*1} / 3\pi kT i^{*2})$ [ср. с уравнением (II.12)] имеет величину порядка 10^{-2} .

В случае гомогенного [88—91] зарождения капель из паров воды при 300 °К число молекул в ядре критического размера $i \cong 100$, $m = 3,0 \times 10^{-21}$ г, $I = 8,6 \times 10^{-36}$ г·см², $p = 7,6$ кн/м² (0,075 атм) и $\Omega_i = 5,5 \cdot 10^{-19}$ см³. В этом случае $\Delta G_s \cong 8kT$, $\Delta G_t = -24,4kT$, $\Delta G_r = -20,8kT$ и дают общий квантовый статистический вклад

¹ Можно представить, что затухающие колебания поверхности тоже могут влиять на $\Delta G'$ [87]. Эти члены появятся в поверхностной свободной энергии и следовательно, повлияют на степень, с которой выполняется предположение, что макроскопические величины могут приписываться поверхности зародыша.

² Другими словами, отношение Гиббса-Томсона (II. 3) еще выполняется с хорошей точностью.

в ΔG^* , равный $-37,2$ кТ. Это соответствует повышению концентрации ядер критических размеров в метастабильном равновесии и, следовательно, повышению скорости зародышеобразования на фактор $\Gamma=10^{17}$.

Теории образования зародышей в нестационарном состоянии

В дальнейшем будет показано, что последние теоретические работы показали несоответствие между теорией, описываемой уравнением (II.22), и данными измерений критического пересыщения, проведенных в камере Вильсона. Теоретическая оценка степени критического пересыщения оказалась гораздо ниже (в 1,3 раза). Можно предположить, что надежность уравнения (II-4) по отношению к ΔG^* при описании образования зародышей критических размеров обусловлена допущением о применимости макроскопической термодинамики к микроскопическим объектам, которое принимают при выводе.

Классическая теория очень хорошо описывает гомогенное зарождение пузырьков при кипении. Естественно предположить, что большинство противоречий в случае образования капель из пара может быть связано с неполной термической аккомодацией в процессах образования агрегатов при $\alpha_c < 1$.

В частности, предполагается, что для достижения пересыщения требуется время порядка 0,1 сек, в то время как в большинстве камер Вильсона пересыщение, возможно, наступает значительно быстрее.

Для проверки этого предположения Зельдович [92], Кантровиц [93], Пробстейн [94], Коллинз [95], Вакешима [96], Торнбалл [97], Фриш [98] и Картни [64] оценили время, необходимое для создания стационарного количества зародышей при данном пересыщении. Все поправки к свободной энергии образования зародыша, которыми ранее пренебрегали, были введены Лоте и Паундом. Первые пять авторов приблизительно представили систему уравнений (II.11) дифференциальным уравнением для временной зависимости и нашли, что индукционный период для установления стационарного состояния равен

$$\tau_k \cong 2\pi kT / A^* \omega (\partial^2 \Delta G' / \partial i^2)_{i=i^*} \approx i^{*2} / [\alpha_c (4\pi r^{*2}) \rho / (2\pi m kT)^{1/2}]. \quad (\text{II.24})$$

В обычных экспериментальных условиях и при коэффициенте конденсации $\alpha_c \approx 1$ предполагают, что порядки величины τ_k составляет 10^{-7} сек. Следовательно, период достижения стационарного количества зародышей может оказаться незначительным.

Фриш [98] использовал дифференциальное уравнение в частных производных для описания временной зависимости n_i и получил результат, эквивалентный уравнению (II.24) для случая, когда агрегаты большие, чем мономер, существуют в начальный

момент. Фриш, однако, рассчитал, что должно быть большое время запаздывания, если первоначально присутствует только мономер. Картни [64] подверг критике вывод Фриша и, повторив расчеты, получил, что τ_K приближается к величине, даваемой уравнением (II.24), если $\alpha_c \approx 1$. Картни отметил, что при любой скорости результаты Фишера и других [99] предполагают существование некоторого количества агрегатов в насыщенном паре, и, следовательно, уравнение (II.24)

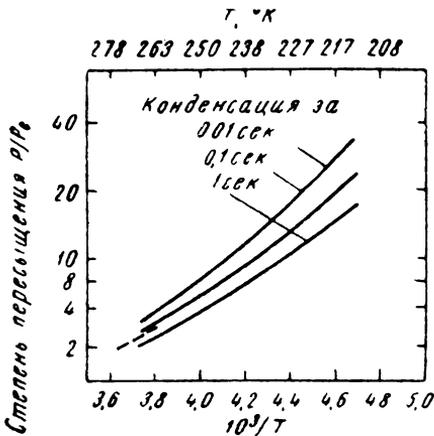


Рис. 6. Сравнение экспериментальных результатов Картни [64] (сплошные линии) с данными, полученными из уравнения Беккера — Дёринга (II.13) для конденсации воды (пунктирная линия)

рировали возможность неполной термической аккомодации, которая может влиять на вид уравнения (II.24), снижая α_c (гл. I). Кроме того, неполная термическая аккомодация может быть более важной для малых агрегатов, чем для больших, как обсуждалось Лоте и Паундом [65]. В этом случае α_c должен зависеть от размера агрегата и решение уравнения для кинетики образования агрегатов будет очень громоздким, если зависимость α_c от i неизвестна. Вероятно, вопрос о временной зависимости размеров агрегата должен быть обобщен с рассмотрением одновременных и независимых процессов диффузии теплоты испарения (аккомодации) и диффузии агрегатов между классами их размеров. Сейчас можно только заключить, что уравнения типа (II.24) с собственной частотой столкновений, заменяющей $p/(2\pi mkT)^{1/2}$, пригодны для определения времени запаздывания образования зародышей в конденсированных фазах, в которых вероятна термическая аккомодация. Если индукционный период найден, то уравнение (II.22) может быть модифицировано с помощью добавочного фактора $\psi(t)$, причем $\psi(t) = 1$ для $t > \tau_K$ и $\psi(t) < 1$ для $t < \tau_K$.

должно выполняться даже согласно Фришу [98].

Картни [64] получил также временную зависимость уравнения (II.11), решив с помощью счетно-решающей машины 100 дифференциальных уравнений для временной зависимости концентрации зародышей размеров от $i=1$ до $i=100$. Его результаты для воды показаны на рис. 6. Он принял, что $\alpha_c \approx 1$ для мономера, сталкивающегося с агрегатом. Результаты Картни качественно согласуются с уравнением (II.13).

Однако все указанные выше авторы рассматривали вопрос о временной зависимости размеров агрегата с точки зрения картины столкновения и игно-

термической аккомодации, которая может влиять на вид уравнения (II.24), снижая α_c (гл. I). Кроме того, неполная термическая аккомодация может быть более важной для малых агрегатов, чем для больших, как обсуждалось Лоте и Паундом [65]. В этом случае α_c должен зависеть от размера агрегата и решение уравнения для кинетики образования агрегатов будет очень громоздким, если зависимость α_c от i неизвестна. Вероятно, вопрос о временной зависимости размеров агрегата должен быть обобщен с рассмотрением одновременных и независимых процессов диффузии теплоты испарения (аккомодации) и диффузии агрегатов между классами их размеров. Сейчас можно только заключить, что уравнения типа (II.24) с собственной частотой столкновений, заменяющей $p/(2\pi mkT)^{1/2}$, пригодны для определения времени запаздывания образования зародышей в конденсированных фазах, в которых вероятна термическая аккомодация. Если индукционный период найден, то уравнение (II.22) может быть модифицировано с помощью добавочного фактора $\psi(t)$, причем $\psi(t) = 1$ для $t > \tau_K$ и $\psi(t) < 1$ для $t < \tau_K$.

б. Замечание по теории гомогенного зарождения капель в однокомпонентных парах

Новое теоретическое исследование [65], включающее статистические поправки к свободной энергии образования зародышей, отрицает давно установленное совпадение между теорией и данными измерения критического пересыщения в камерах Вильсона. Теперь уравнение (II.22) заменило первоначальное соотношение Беккера—Дёринга (II.13). Расхождение между теорией и экспериментом может быть приписано неполной термической аккомодации на малых агрегатах и общему допущению, заключающемуся в том, что макроскопические термодинамические свойства приписывают микроскопическим системам. В случае успеха вывод о неполной термической аккомодации может привести к зависимости коэффициента конденсации, значительно меньшего единицы, от размера агрегата, что согласуется с результатами наблюдений.

в. Теория гомогенного зарождения кристаллов в однокомпонентных парах

При зарождении капель в связи с изотропностью поверхностного натяжения можно предположить, согласно классической теории, что зародыши и ядра сферичны и что их химический потенциал полностью определяется одним непрерывным параметром — или радиусом кривизны, или числом молекул в зародыше. Кроме того, в связи с высокой подвижностью молекул в жидкости рассматривают единственный молекулярный процесс—адсорбцию молекул поверхностью агрегата.

При зарождении кристаллитов удельная свободная поверхностная энергия обычно анизотропна. Следовательно, агрегаты не сферичны и в случае, по крайней мере, больших кристаллов метастабильная равновесная форма¹ описывается теоремой Гиббса—Вульфа [100—102]. Свободная энергия кристалла, связанная с поверхностью, равна

$$G_A = \int \sigma dA. \quad (\text{II.25})$$

Для малых кристаллических ядер вклад изломов, ступеней, краев и углов должен быть значительным. Как было впервые отмечено Гиббсом, химический потенциал маленького ограниченного кристалла не должен быть непрерывной функцией числа содержащихся в нем молекул. Например, заполнение ребер или плоскостей атомами резко уменьшает химический потенциал, в то время как покрытие ребра или плоскости должно его повышать. При зарождении кристаллов подвижность молекул в твердом веществе относительно низка и механизм добавления молекул к граням кристаллов состоит из адсорбции, зарождения двумерных дисков, поверхностной диффузии и прирастания к ступени, как описано

¹ Для умеренных пересыщений.

в гл. IV, 3. Соответственно по меньшей мере четыре молекулярных процесса должны быть рассмотрены при зарождении кристаллов из пара в случаях, когда зародыши и ядра имеют грани.

Этот случай приближенно исследовали Странский и Кайшев [103, 104], которые рассматривали зарождение двумерных дисков как единственный медленный молекулярный процесс на поверхности кубического зародыша. Их результат аналогичен приближенному уравнению (II.10) для зарождения капелек.

Более точный кинетический вывод был выполнен Беккером и Дёрингом [4, 70], которые рассмотрели кубическую гомополярную решетку и представили свободную энергию зародыша через взаимодействие ближайших соседей¹, избавившись, таким образом, от необходимости определения формы агрегатов и свободной энергии по теореме Гиббса—Вульфа. Беккер и Дёринг, не рассматривали ни ограничения, связанного со способом добавления молекул, ни процесса перестройки в оптимальную форму за счет поверхностной миграции, но рассмотрели все возможные формы и переходы между ними. Они смогли решить эту очень сложную задачу с помощью отношений, выведенных в теории электрических схем для проволочных сеток. Их уравнение для скорости образования зародышей включает неравновесный фактор и аналогично уравнению (II.13) для скорости зарождения капель.

Обоим выводам свойственны трудности, обусловленные приписываемым макроскопическим термодинамическим свойствам малым агрегатам. К тому же кинетический вывод Странского и Кайшева представляет собой только частный вывод, так как они пренебрегли неравновесным фактором. Возможно также, что сингулярно ограниченные поверхности, которые они рассматривали, станут вицинальными (см. гл. IV, 3) в случае пересыщения. Вывод Беккера и Дёринга содержит все недостатки, связанные с учетом влияния только ближайших соседей.

В данном случае имеют место практически такие же статистические поправки к свободной энергии образования зародышей, как и в случае зарождения капелек. Величина коэффициента конденсации α_c также неопределенна и оговорки соответственно такие же, как и при анализе уравнения (II.22) для капель.

г. Теория гомогенного зарождения капель в бинарных парах

Детальный кинетический анализ, подобный выводу уравнения (II.13) для однокомпонентных систем, отсутствует. Однако, если

¹ Скапским [105] и Тарнбаллом [62] было показано, что классическое выражение для гиббсовской свободной энергии образования капельных зародышей (II.1) в случае ядер критического размера идентично с выведенным из модели ближайших соседей, если

$$\sigma = -(z_l - z_s)\epsilon' / 2\Omega^{2/3}, \quad (\text{II.26})$$

где z_e — молекулярное координационное число внутри жидкости; z_s — молекулярное координационное число в плоской поверхности раздела *жидкость — пар*; ϵ' — энергия связи. Это выражение действительно только при 0 °К.

игнорировать неравновесный фактор, легко можно получить уравнение, аналогичное (II.10), для скорости зарождения в однокомпонентных системах. Флуд [4, 106] показал, что при обычных предположениях гиббсовскую свободную энергию образования ядер критических размеров в бинарных парах дает уравнение (II.4), в котором σ —поверхностное натяжение, ΔG_v —объемное изменение свободной энергии конденсации для жидкого раствора «ядерного» состава¹. Если c —молярная доля первого компонента в ядре критического размера и Ω —средний молекулярный объем «ядерного» раствора, то

$$\Delta G_v = -(kT/\bar{\Omega}) [c \ln(p_1/p_{1e}) + (1-c) \ln(p_2/p_{2e})], \quad (\text{II.27})$$

где p —парциальное давление компонента в пересыщенном паре; p_e —равновесное давление этого компонента над раствором ядерного состава.

Строение ядер критических размеров легко определить из условия, что химический потенциал каждого компонента должен быть таким же, как в пересыщенном паре. Следовательно, $(\partial \Delta G^0/\partial r) = 0$ и $(\partial \Delta G^0/\partial c) = 0$ —необходимое условие для уравнений (II.4) и (II.27).

Выражение для скорости зародышеобразования идентично по форме с уравнением (II.10) для зарождения капель в однокомпонентных парах. В это выражение входит статистическая поправка к свободной энергии образования ядер, а величина коэффициента конденсации α_c также неопределенна.

3. ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕНННОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ

а. Теория зарождения капель на ионах газов в однокомпонентных парах

Этот очень важный случай впервые исследовал Томсон [4, 107], который показал, что молекулы пара образуют стабильные агрегаты около всех газовых ионов. Гиббсовская свободная энергия образования однозарядных проводящих сферических капель из нейтрального объема жидкости равна

$$\Delta G^c = 4\pi r^2 \sigma + e^2/2r. \quad (\text{II.28})$$

После дифференцирования по числу молекул в капле получаем разность химических потенциалов

$$\mu - \mu_0 = kT \ln(p/p_e) = 2\sigma\Omega/r - e^2\Omega/8\pi r^4. \quad (\text{II.29})$$

Эта функция имеет максимум при определенной величине r (рис. 7)— для воды при 265 °К и пересекает абсциссу в точке $r = 0,4$ нм (4Å). Это значит, что даже при нулевом пересыщении ион окружен

¹ Раствора, состоящего из ядер критического размера.

стабильной оболочкой из молекул пара. Ветвь слева от максимума (рис. 7) дает радиус r_1 этих стабильных капель как функцию (p/p_e) . Разумеется, для зарождения макроскопических капель требуется конечная степень пересыщения $(p/p_e) > 1$. Ветвь справа от максимума дает радиус r^* для ядра критического размера при значительном пересыщении.

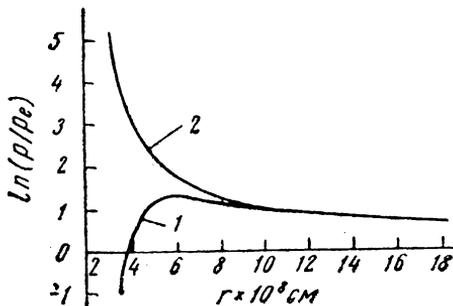


Рис. 7. Размеры зародыша при метастабильном равновесии как функция пересыщения для заряженных 1 и незаряженных 2 агрегатов (водяные пары, 265°К — по Фольмеру [4])

Фольмер [4] применил в данном случае тот же анализ и те же предположения, как и при выводе уравнения (II.13) для скорости гомогенного зарождения капель. Он предположил, что сферические агрегаты непроводящи и имеют диэлектрическую постоянную ϵ . Его выражение для гиббсовской

свободной энергии образования ядра критического размера имеет вид

$$\Delta G^* = \left[\frac{4}{3} \pi \sigma (r^{*2} - r_1^2) - 2e^2 (1 - 1/\epsilon) (1/r_1 - 1/r^*) \right], \quad (\text{II.30})$$

а полное уравнение для скорости зародышеобразования

$$J = \alpha_c Z (4\pi r^{*2}) p / (2\pi m k T)^{1/2} n_c \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (\text{II.31})$$

где n_c — концентрация ионов;

Z — неравновесный фактор:

$$Z = \{ [4\pi \sigma r^{*2} - (1 - 1/\epsilon) e^2 / r^*] / 9\pi i^{*2} k T \}^{1/2}. \quad (\text{II.32})$$

Из сравнения этих формул с уравнениями (II.12) и (II.13) для гомогенного зарождения капель в паре видно, что значения Z приблизительно равны в каждом случае и порядок их близок к 10^{-2} . Концентрация заряженных агрегатов n_c обычно гораздо меньше, чем концентрация молекул пара n , и величина ΔG^* в случае заряженных агрегатов меньше.

Уравнению (II.31) присущи все недостатки уравнения (II.13): применение макроскопических термодинамических свойств к микроскопическим агрегатам и неопределенность в коэффициенте конденсации α_c . При применении макроскопической термодинамики к микроскопическим системам возникают и другие осложнения: диэлектрическая постоянная заметно снижается с увеличением размеров капли, т. е. с увеличением электрического поля центрального иона, что не совсем понятно [108]. Но в данном слу-

чае можно пренебречь квантовыми статистическими поправками ΔG_S , ΔG_f и ΔG_r (II.20) к свободной энергии образования, поскольку они мало зависят от размеров агрегата.

б. Теория зарождения капель на инородных частицах¹ субкритического размера в однокомпонентных парах

Исходя из обычных макроскопических представлений Паунд и Ламер [109] вывели уравнение для гиббсовской свободной энергии образования агрегата критического размера около сферической инородной частицы субъядерного размера. Если σ_1 —поверхностное натяжение частицы радиуса r_0 и σ_2 —межфазовое натяжение между частицей и конденсированной жидкостью, то

$$\Delta G^* = 4\pi r_0^2 (\sigma_2 - \sigma_1) - (4/3)\pi r_0^3 \Delta G_v + 16\pi\sigma^3/3\Delta G_v^2. \quad (\text{II.33})$$

Таким же образом Райсс [110] и Флетчер [111] вывели уравнение для ΔG^* в случае зарождения капли на поверхности большой положительной кривизны. Статистическая поправка здесь также незначительна.

в. Теория зарождения капель на реакционноспособных примесях

Известно [4], что такие вещества, как SO_3 , P_2O_5 , HNO_3 , HCl и др., присутствующие как примеси в парах воды, вызывают зарождение капелек и образование тумана даже в том случае, если пар ненасыщен относительно чистой воды. Это явление связано с тем, что при сильно заниженном давлении пара воды p_e эти примеси повышают отрицательную величину: $\Delta G_v = (-kT/\Omega)\ln(p/p_e)$. Однако детальная теория скоростей таких важных процессов отсутствует.

Загрязнения пара [4], которые не смешиваются с конденсированной жидкостью, такие как эфир или хлороформ в воде, повышают скорость образования зародышей, снижая поверхностное натяжение в результате адсорбции.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ОБРАЗОВАНИЮ ЗАРОДЫШЕЙ В ПАРЕ

а. Общее

Зарождение конденсированных фаз в паре происходит при определенном пересыщении, которое для однокомпонентных систем часто выражается как отношение парциального давления пара к равновесному давлению пара конденсированной фазы (p/p_e). Полученное пересыщение не должно снижаться в результате диф-

¹ Не смешивающихся с конденсированной жидкостью.

фузии зародышей к стенкам камеры. Для этого пар нужно охладить с большой скоростью, что может быть осуществлено быстрым расширением смеси пара и инертного газа-носителя. Необходимо, чтобы расширение было обратимым и адиабатическим, позволяющим рассчитывать конечную температуру по формуле

$$T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{[(C_p/C_v)-1]}, \quad (\text{II.34})$$

где C_p и C_v —молярные теплоемкости газовой смеси соответственно при постоянном давлении и объеме.

Быстрый процесс продолжительностью порядка 0,1 сек и при этом термодинамически обратимый редко встречается в макроскопической системе. Тем не менее существуют многочисленные доказательства¹ [113] того, что расширение есть процесс и обратимый, и адиабатический при умеренно низких степенях расширения ($V_2/V_1=1,3-1,4$), соответствующих снижению температуры на 20—30 °С.

Маковер [113] экспериментально установил, что уравнение (II.34) пригодно для умеренного расширения воздуха. Флуд¹ [4] использовал осциллограф для записи температуры, измеряемой термометром сопротивления, при расширении сухого воздуха в контейнере емкостью $\sim 10^{-3}$ м³ (1 л). При изменении продолжительности расширения от 0,01 до 0,2 сек конечная температура оставалась постоянной. Флуд заключил, что расширение с такой скоростью по существу обратимо. Он также изучил влияние степени расширения на адиабатичность. В случае малых степеней расширения ($V_2/V_1 \approx 1,2$) продолжительность сохранения конечной температуры ~ 1 сек. Однако, если степень расширения больше 1,4, длительность сохранения конечной температуры—величина очень малая. Таким образом, при $V_2/V_1 > 1,4$ процесс расширения не адиабатичен, если протекает в камерах обычных размеров (10^{-3} м³, или 1 л).

Когда установлено, что расширение и обратимо, и адиабатично, пересыщение пара при конечной температуре может быть рассчитано из парциального давления пара при начальной температуре, степени расширения и давления пара конденсата при конечной температуре.

Для проверки теории зародышеобразования необходимо измерить действительное число капель N , образованных в течение периода Δt при данной конечной температуре и определить J как отношение N к Δt . Но величина Δt мала и ее трудно прецизионно измерить или рассчитать. Кроме того, в течение периода времени, который одного порядка с Δt , система после расширения находится в температурном интервале немного выше T_2 . Осложняет проверку также то, что период роста ядер невелик по сравнению с Δt и пар непрерывно обедняется в процессе зародыше-

¹ Флуд. Докторская диссертация, Берлин (1933).

образования. Наконец, теплота конденсации может заметно поднять температуру газа при образовании капельки воды диаметром $0,01$ см. Освободившегося тепла достаточно, чтобы поднять температуру 1 см³ воздуха на 1 °С. Пересыщение же непостоянно и неизвестно в течение короткого периода до конца расширения. По этой причине достаточно точно измерить действительную частоту зародышеобразования при выделении из пара невозможно.

Но благодаря тому, что зависимость скорости зародышеобразования от пересыщения в различных кинетических выражениях велика, можно определить критическое пересыщение, ниже которого скорость образования зародышей ничтожна, а выше которого очень велика. Это предположение подтверждают экспериментальные исследования. Изменения пересыщения, требуемые для заметного изменения зародышеобразования, обычно выше точности эксперимента. По этим причинам наиболее важные данные по зародышеобразованию в паре представлены как степени критического пересыщения $(p/p_e)_{кр}$, причем $\ln J = 0$.

Фольмер и Флуд [4, 85] установили, что не для всех паров применим метод расширения. Степень пересыщения, полученная в поршневой камере Вильсона при расширении насыщенного пара от T_1 до конечной температуры T_2 , дается выражением

$$\ln(p/p_e) = (\Delta H_{исп}/R) \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} - \frac{C_p/C_v}{(C_p/C_v) - 1} \ln(T_1/T_2). \quad (II.35)$$

С другой стороны, как будет показано далее, из уравнений (II.2) и (II.13) следует, что

$$\ln(p/p_e)_{кр} = L (\sigma/T_2)^{3/2}, \quad (II.36)$$

где $L \approx \text{const}$. Во многих случаях кривые этих уравнений пересекаются и, следовательно, даже произвольно высокое расширение не приведет к конденсации. Высокое поверхностное натяжение жидких металлов ($\sigma = 1$ дж/м, или 10^3 эрг/см²) исключает изучение их паров с помощью камеры Вильсона.

Другие общие экспериментальные исследования посвящены выяснению роли газовых ионов в зарождении капелек. Как было описано ранее, молекулы пара образуют с простыми ионами стабильные заряженные агрегаты заметных размеров. Хазен [115] и Поллерман и Странский [116] измерили подвижность этих агрегатов и нашли, что она гораздо меньше, чем для простых ионов в сухом газе-носителе. Заряженные агрегаты непрерывно образуются в газе-носителе под действием космических лучей и естественной радиоактивности. Скорость образования в воздухе составляет несколько пар ионов на кубический сантиметр в секунду и дает стационарную концентрацию порядка 1000 пар ионов в см³. Следовательно, весьма затруднительно предполагать, что при данном приложенном электрическом поле объем камеры Вильсона свободен от ионов.

Камера Вильсона может быть с поршнем или диафрагмой или это может быть просто стеклянный сосуд, который может открываться в вакуумный резервуар. Большинство данных по критическому пересыщению было получено с камерами Вильсона этих типов [117, 118]. Однако некоторые исследователи применяли метод струи пара [120, 121]. Для изучения фазовых превращений, в частности при определении критического переохлаждения для затвердевания жидкостей [123], использовали диффузионную камеру Вильсона [122].

б. Экспериментальные данные по гомогенному зарождению капель в однокомпонентных парах

Наиболее важные измерения критического пересыщения при гомогенном зарождении капелек выполнены Вильсоном [88—90, 112] и Пауэллом [91], которые исследовали систему *водяной пар—воздух* с помощью поршневых камер Вильсона. В этих работах частички пыли удаляли из воздуха несколькими повторными расширениями. В некоторых из своих последних экспериментов Вильсон изучал влияние ионов газов, используя рентгеновские лучи для их образования и электрическое поле для уменьшения их концентрации. Для конечной температуры 268 °К он установил, что критическая степень пересыщения $(p/p_e)_{кр}$ для зарождения капелек воды на отрицательных ионах, первая «точка росы», равна 4,1. Соответствующая критическая степень пересыщения для зародышеобразования на положительных ионах, вторая «точка росы», оказалась ~ 6 . Для конечной температуры 255 °К Вильсон определил, что критическая степень пересыщения для зарождения плотного тумана водяных капелек равна 8,0. Он идентифицировал эту «точку тумана» как порог для начала гомогенного зарождения капелек.

Пауэлл, используя критерий точки тумана для гомогенного зародышеобразования, провел измерения для водяного пара в широком интервале температур. Собранные им данные представлены на рис. 8. Из рисунка видно, что ни абсолютная величина $(p/p_e)_{кр}$ ни ее температурная зависимость не соответствуют уравнению Беккера—Дёринга (II.13) с $J=1$ и $\alpha_c=1$, т. е. уравнение (II.13) в состоянии только полуколичественно описывать данные.

Поскольку предэкспоненциальный член относительно независим от температуры и пересыщения, можно написать уравнение (II.13) для критических условий:

$$J_{кр} = \alpha_c B \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (II.37)$$

а из уравнения (II-2) имеем

$$\ln(p/p_e)_{кр} = L(\sigma/T)^{3/2}, \quad (II.38)$$

в котором

$$L = [16\pi\Omega^2/3k^3 \ln(\alpha_c B/J_{кр})]^{1/2}. \quad (II.39)$$

Таким образом, для данных экспериментальных условий $J_{кр}$ не может быть больше единицы. Согласно Фарли [62, 124], если α_c не зависит от пересыщения, L должно быть почти постоянной величиной, и фактор $(T/\sigma)^{3/2} \cdot \ln(p/p_e)_{кр}$ должен изменяться незначительно. Так, для воды этот фактор приблизительно постоянен и

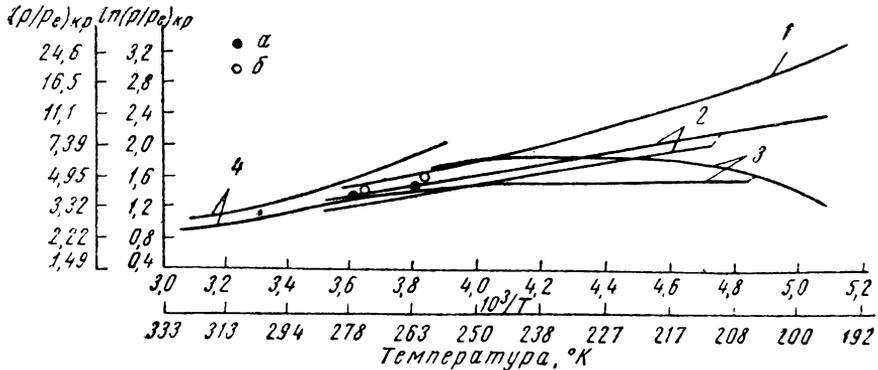


Рис. 8. Данные по критическому пересыщению для паров воды:
 1—уравнение Беккера—Деринга с J и $\alpha_c = 1$; 2—Сандер и Дамкёлер; 3—Мадонна и др.;
 4—Вильсон-Пауэлл: а—данные Фольмера и Флуда при отсутствии поля; б—данные Фольмера и Флуда при действии поля

равен $11 \pm 10\%$ при температурах около 70°C . Поскольку уравнение (II.13) неполно, интерпретация этого результата трудна. Благодаря тому, что статистические поправки $\overline{\Delta G}_g = \Delta G_s + \Delta G_t + \Delta G_r$ (II.20) в ΔG^* не зависят от температуры, результаты Фарли должны согласовываться с модифицированным уравнением (II.22), если константа определена как

$$L = 16\pi\Omega^2/3k^3 \ln(\alpha_c B) \cdot [1 - (\overline{\Delta G}_g/kT \ln \alpha_c B)]^{1/2}. \quad (\text{II.40})$$

Несоответствие между теорией и экспериментом обуславливалось величиной поверхностного натяжения. В случае воды измеренное поверхностное натяжение σ необходимо увеличивать на 13%. Однако, как обсуждалось в разделе по теории гомогенного образования зародышей, есть другие аспекты, в которых уравнение Беккера—Деринга (II.13) неполно и, следовательно, эта методика может быть также неадекватной. Данных по критическому пересыщению других паров, которые могут рассматриваться как относящиеся к гомогенному зародышеобразованию, немного. Кларк и Роденбуш [126] использовали гелий вместо воздуха для изучения зарождения капелек в парах воды и парах бензола. Они предпочли в качестве критерия критического пересыщения начало заметного выделения капелек образованию тумана и установили, что для воды наблюдаемая критическая степень пересыщения равна 7 при 266°K (т. е. незначительно меньше, чем вильсоновский пре-

дел образования тумана). Очевидно, концентрация ионов в чистом паре гелий-водной смеси была слишком низка, чтобы поднять предел зародышеобразования на ионах почти до предела появления тумана в соответствии с уравнением (II.31). Однако этот результат трудно понять, так как смесь содержала около одного молекулярного процента паров воды и первый потенциал ионизации молекулы воды почти равен первому потенциалу ионизации молекулы кислорода, т. е. $12,6 \text{ в}^*$. Критическая степень пересыщения для бензола оказалась равной 8 при 250°К и соответствовала скорости, которая примерно в 10^6 раз больше полученной из уравнения (II.13) с $J=1$ и $\alpha_c=1$. Это наблюдение, вероятно, относится к гетерогенному образованию зародышей при пониженных концентрациях ионов газов.

О'Конски и Хигуши [120] измеряли скорость образования капелек в стационарном состоянии методом турбулентной струи, описываемым выражением

$$I = \int J(p/p_e, T) dv', \quad (\text{II.41})$$

где интеграл берется по всему объему v' струи, в которой образуются зародыши. Они определили отдельно коэффициент и экспоненциальные множители уравнения (II.13).

Результаты [121], полученные для дибутилфталата, близки к теории Беккера—Дёринга. Полное соответствие эксперимента с теорией было получено только для н-октадекана и серы, в то время как для триэтиленгликоля соответствие было плохим. Таким образом, данные Хигуши и О'Конски весьма противоречивы. К тому же они не установили роли газовых ионов в процессе образования зародышей, хотя при такой концентрации капелек ($1-10^3 \text{ в см}^3$) было возможно гетерогенное зародышеобразование на ионах газов.

Эвардс и Вудбери [127] измерили критическую степень пересыщения для зарождения капелек из паров чистого гелия, применив метод расширения. Их результаты значительно ниже данных, полученных из уравнения (II.13) с $\alpha_c=1$ и $J=1$. Здесь также, вероятно, происходило гетерогенное образование зародышей на ионах или даже на частицах пыли.

в. Экспериментальные данные по гомогенному зарождению кристаллов в однокомпонентных парах

Сандер и Дамкелер [128] обнаружили, что в точке росы паров воды в воздухе вместо сферических капель образуются игольчатые кристаллы льда при конечной температуре -61°С и критической степени пересыщения $\sim 8^{**}$, а также что влияние электри-

* В этой связи отмечено, что снижение в сотни раз концентрации ионов n_c незначительно повышает $(p/p_e)_{\text{кр}}$.

** Относительно воды.

ческого поля при более низкой температуре исчезает. Мадонна и другие [129] такие же эффекты наблюдали для паров воды в азоте с той лишь разницей, что переход от зарождения капель к зарождению кристаллов происходит при -65°C и критической степени пересыщения ~ 5 . Данные обобщены на рис. 8.

Образование игольчатых кристаллов льда они объясняют следующим образом. Ионы или заряженные агрегаты молекул воды субъядерных размеров не способствуют гетерогенному зарождению кристаллов льда и, ниже -65°C гомогенное зарождение кристаллов льда в парах воды вероятнее, чем гетерогенное зарождение капелек воды на ионах.

Заряженные агрегаты молекул воды не имеют структуры решетки, сходной со структурой льда, тогда как выделяющиеся при конечных температурах ниже -41°C сферические частицы являются шариками льда, поскольку установлено что эта температура — критическая для быстрого гомогенного зарождения льда из переохлажденной воды [130].

Мейбэнк и Мейсон [131] предпочли интерпретировать эти результаты скорее как изменение механизма роста охлажденных капель при -65°C , чем как изменение механизма образования зародышей.

Интересно отметить, что для чистого третичного бутилового спирта (температура замерзания -25°C) не наблюдалось изменения характера зародышеобразования вплоть до конечной температуры -75°C [132].

Что касается экспериментальных данных по гомогенному зарождению кристаллов в паре, пригодных для количественного сравнения с теорией, то их очень мало.

г. Экспериментальные данные по гомогенному зарождению капелек в бинарных парах

Единственными данными по образованию капелек в бинарных парах, о которых можно сказать, что они относятся к гомогенному зародышеобразованию, являются данные Нидельса [133], который использовал метод Вильсона и критерий образования тумана для исследования двух смесей этанола и воды в воздухе. Но его результаты пока не представляется возможным сравнить с теоретическими решениями или с другими данными.

д. Экспериментальные данные по гетерогенному зарождению капелек на ионах в однокомпонентных парах

Фольмер [4] и его школа считали, что предел образования тумана в камере Вильсона неадекватен критерию начала гомогенного зарождения капелек из паров, так как выделение на ионах должно повышать кажущееся критическое пересыщение для гомогенного зарождения в результате снижения концентрации пара и повышения истинной температуры над рассчитанной конечной

температурой. В качестве правильного критерия они предлагали уменьшение скорости образования капелек в присутствии электрического поля, позволяющего удалять все ионы и заряженные агрегаты. Другими словами, они измеряли точку росы в присутствии электрического поля. Как видно из табл. 1, значения кри-

Таблица 1

Сравнение измеренных и рассчитанных степеней критического пересыщения
(по данным Фольмера и Флуда [85])

Вещество	Число молекул в стабильном ядре	Радиус ядра		Величина $(\rho/\rho_e)_{кр}$	
		нм	° А	рассчитанная	измеренная
Вода, 275,2° К	80,0	0,89	8,9	4,2	4,2±0,1
Вода, 261,0° К	72,0	0,8	8,0	5,0	5,0
Метанол, 270,0° К	32,0	0,79	7,9	1,8	3,0
Этанол, 273,0° К	128,0	1,42	14,2	2,3	2,3
Пропанол, 270,0 °К	115,0	1,5	15,0	3,2	3,0
Изопропиловый спирт, 265,0° К . .	119,0	1,52	15,2	2,9	2,8
Бутиловый спирт, 270° К	72,0	1,36	13,6	4,5	4,6
Нитрометан, 252,0° К	66,0	1,1	11,0	6,2	6,0
Уксусноэтиловый эфир, 242,0° К .	40,0	1,14	11,4	10,4	8,6—12,3

тического пересыщения, для воды и ряда органических паров согласуются с уравнением Беккера—Деринга для гомогенного зарождения капелек при $\alpha_c = 1$ и $J = 1$. В течение нескольких лет это соответствие принимали как доказательство правильности теории гомогенного образования зародышей.

В настоящее время известно, что уравнение (II.13) очень неполно, поэтому к этому количественному совпадению следует относиться как к чисто случайному. Кроме того, есть веская причина предполагать, что данные Фольмера и Флуда [85] представляют гетерогенное зародышеобразование на ионах.

Так, Сандер и Дамкёлер [128], Мадонна и другие [129], используя критерий Фольмера, измерили критическую степень пересыщения паров воды в широком интервале температур. Эти результаты представлены на рис. 8, где верхняя кривая каждой серии наблюдений представляет данные, полученные в присутствии электрического поля, а нижние кривые описывают данные, полученные в отсутствие поля. Видно, что две кривые каждой серии наблюдений параллельны, т. е. на температурную зависимость критического пересыщения почти не влияет электрическое поле, в то время как верхняя кривая должна иметь заметную крутой наклон, обусловленный высокой энергией активации гомогенного зародышеобразования¹. Данный случай объясняется тем, что для обеих кривых зародышеобразование происходит на ио-

¹ Отметим, что это различие действительно найдено в результатах Гибса — Пауэлла, показанных на рис. 8.

нах или заряженных агрегатах. Несовпадение кривых можно приписать низкой концентрации заряженных агрегатов в присутствии электрического поля.

Следует отметить, что расстояние по ординате между двумя кривыми больше в данных Мадонны и других, чем в данных Сандера и Дамкёлера. Это, по-видимому, вызвано тем, что удаление ионов было более успешным в первой работе¹. Таким образом, более эффективное удаление заряженных агрегатов более тесно сближает точку росы Фольмера с вильсоновской точкой появления тумана.

Точка росы Фольмера характеризуется концентрацией капелек порядка 1 см^{-3} . Концентрация ионов \bar{n}_c в стационарном состоянии в воздухе в отсутствие поля составляет 10^3 пар на 1 см^3 , следовательно, при наложении электрического поля концентрация ионов снижается только в тысячу раз. Из уравнения (II-31) вытекает, что концентрация ионов должна быть снижена примерно в 10^6 раз, чтобы критическое пересыщение для зародышеобразования на ионах приблизилось к пересыщению для гомогенного зародышеобразования. Отсюда возникает предположение, что зародышеобразование в точке росы Фольмера обусловлено ионами.

Кроме того, скорость образования ионов в воздухе за счет естественной радиации высокой энергии \dot{n}_c равна $\sim 10 \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$. Если конечная температура достигается за время Δt (порядка $0,1 \text{ сек}$), а \bar{n}_c есть концентрация ионов в поле в стационарном состоянии, то ожидаемый максимум концентрации капелек равен $n_m = \bar{n}_c + \dot{n}_c \Delta t$. Период, в течение которого могут быть образованы капельки для \bar{n}_c , равен Δt , в то время как соответствующий период для $\dot{n}_c \Delta t$ приблизительно равен τ — обратной скорости заряженных агрегатов x в приложенном поле. Теперь, если представить уравнение (II-31) как $J = n_c (\partial J / \partial n_c)$, наблюдаемая концентрация капелек должна быть равна

$$N \approx (\partial J / \partial n_c) \Delta t (\bar{n}_c + \dot{n}_c \tau) \quad (\text{II.42})$$

для $\tau < \Delta t$. В отсутствие поля концентрация n_c в стационарном состоянии гораздо больше, чем $\dot{n}_c \Delta t$, и

$$N \approx n_{c0} (\partial J / \partial n_c) \Delta t. \quad (\text{II.43})$$

Следовательно, при форсированном Δt увеличение $(\partial J / \partial n_c)$ для достижения определенной величины N при наложении поля

¹ Различие между двумя группами результатов, по-видимому, не связано с тем, что Мадонна и др. использовали азот вместо воздуха в качестве газосчитателя. Возможные причины этого различия обсуждены в работе [129]. Отмечено согласие с пределом для отрицательных ионов при высоких температурах.

равно $n_{c_0}/(\bar{n}_c + \dot{n}_c \tau) \approx n_{c_0}/\dot{n}_c \tau$ при обычных экспериментальных условиях. Для обычных величин приложенного поля \dot{x} может быть порядка 10^3 см/сек. Поэтому увеличение $(\partial J/\partial n_c)$ в 10^6 раз может быть обусловлено наложением поля и, следовательно, наблюдения можно интерпретировать как конденсацию на ионах. Из этого примера очевидно также, что ионы никогда полностью не удаляются приложенными электрическими полями и лишь при очень большой напряженности поля точка росы Фольмера может приблизиться к точке тумана Вильсона.

По этим причинам следует отвергнуть фольмеровскую критику точки тумана Вильсона как критерия гомогенного зародышеобразования. Скорее следует отвергнуть фольмеровскую точку росы как критерий гомогенного зародышеобразования, а не образования зародышей на заряженных агрегатах. Результаты подобного исследования зародышеобразования в органических парах представлены в табл. 2. Эти данные следует отнести к гетерогенному зародышеобразованию на ионах.

Таблица 2

Данные по критическому пересыщению для образования капель в системе этанол-вода в воздухе при действии электрического поля

Этанол в жидкой смеси, % (моль.)	Конечная температура °К	Этанол в составе ядер, % (моль.)	Величина $S_{кр}$	
			экспериментальная	теоретическая
0,0	263,7	0,0	4,85	4,85
3,86	272,8	0,8	2,64	3,3
11,5	275,6	3,7	1,97	2,45
35,3	280,4	8,5	1,75	1,92
67,1	277,0	25,0	1,62	1,70
77,9	274,9	61,0	1,77	1,97
90,3	273,8	82,0	2,07	2,16
100,0	273,2	100,0	2,34	2,30

Величины, рассчитанные по уравнению (II.31) для гетерогенного зарождения капелек на ионах, согласуются с данными табл. 2. Таким же образом данные, приведенные на рис. 8 и относящиеся к зародышеобразованию на ионах (за исключением данных Вильсона—Пауэлла для точки росы), могут быть описаны уравнением (II.31). Однако ввиду многочисленности переменных параметров в данном теоретическом приближении такое сочетание кривых нельзя назвать удачным. Например, предел зародышеобразования на отрицательных ионах для воды, равный 4,1, при 0°C описывается уравнением (II.31) с $\alpha_c=1$, $J=1$, $n_c=10^3$ см⁻³ и диэлектрической постоянной $E=1,85$ (против $E=80$ для массы воды).

Наконец, рассмотрим различие в каталитической активности зарождения капелек на ионах противоположных знаков. Из работы Вильсона критическая степень пересыщения для зарождения

капелек воды при нормальной концентрации отрицательных ионов в воздухе равна 4,1 при 0 °С, в то время как для положительных ионов она близка к 6. Леби [134] и Шаррер [135] исследовали различные пары в воздухе и пришли к выводу, что для большинства органических паров более благоприятна конденсация на положительных ионах. Из исследованных паров только вода и хлороформ конденсировались более быстро на отрицательных ионах. Бензол и CCl_4 занимают промежуточное положение. Эти различия качественно можно объяснить предположением, что на поверхности агрегатов образуется двойной электрический слой [136]. Если знак поля, обусловленного двойным электрическим слоем, такой же, как и знак иона, то свободная энергия образования критических ядер снижается.



Рис. 9. Критическая степень пересыщения для зарождения капелек при действии электрического поля в системе этанол — вода в воздухе. (Измерения проведены с использованием критерия точки росы Фольмера; Кривая соответствует теории гомогенного зародышеобразования, точки — результатам Флуда [106])

е. Экспериментальные данные по зарождению капелек на ионах в бинарных парах

Используя фольмеровский критерий точки росы для гомогенного зародышеобразования, которая является точкой росы в присутствии электрического поля, Флуд [106] измерил критическую степень пересыщения для системы этанол — вода в воздухе для ряда составов. По причинам, изложенным выше, следует классифицировать эти данные так же, как соответствующие гетерогенной конденсации при пониженной концентрации ионов. Его экспериментальные данные хорошо согласуются с ранней теорией гомогенного образования зародышей для бинарных паров, что видно из рис. 9 и табл. 2. Однако эти результаты тоже сомнительны, так как факторы, модифицирующие уравнение (II.13), применимы и в этом случае.

ж. Экспериментальные данные по зарождению капелек или кристаллов на инородных частицах субкритических размеров

Количественные измерения такого типа не известны. Однако имеется обширная литература по зародышеобразованию на инородных частицах сверхкритических размеров в камерах Вильсо-

на¹. Это будет обсуждаться в разделе по гетерогенному зародышеобразованию на поверхностях, так как развитая теория более подходит к данному случаю.

3. Экспериментальные данные по зарождению капелек на реакционноспособных примесях

Исследования в данной области являются по существу качественными, а поэтому анализ их не представляет интереса. Можно, однако, отметить интересное явление, наблюдавшееся при изучении смеси *пар—газ* в камере Вильсона, которую облучали ультрафиолетовым светом. Ультрафиолетовый свет, очевидно, образовывал множество центров конденсации, большинство из которых еще не было идентифицировано [137].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выражение для свободной энергии образования зародышей при гомогенном зародышеобразовании нуждается в статистических поправках [65]. Сумма этих поправок (II.20) велика, отрицательна и повышает скорость зародышеобразования, предсказанную уравнением Беккера—Дёринга, примерно в 10^{17} раз. Это приводит к несоответствию с данными по критическому пересыщению, полученными из экспериментов в камере Вильсона (примерно в 1,3 раза).

Однако то, что полученные значения критического пересыщения могут быть согласованы с физическими свойствами жидкостей, подтверждает справедливость уравнений (II.4), (II.13), и (II.22). Вероятно, эту проблему можно решить, если рассматривать неполную термическую аккомодацию при образовании зародышей. Это в свою очередь может привести к эффективному коэффициенту конденсации α_c , значительно меньшему единицы.

Попытки развить более прецизионное теоретическое выражение для гомогенного зародышеобразования с отказом от общих предположений, присущих приписыванию макроскопических термодинамических свойств агрегатам, включающим только несколько молекул, могут дать положительный результат.

Очевидно, точка тумана Вильсона—единственный надежный критерий для критического пересыщения при гомогенном зарождении капелек из пара, а критические степени пересыщения, найденные Вильсоном и Пауэллом [91] для водяного пара в воздухе,—фактически единственные количественные данные, относящиеся к гомогенному зародышеобразованию.

¹ В этой связи привлекает внимание очень интересная работа Ламера с сотрудниками [272, 274], которые использовали принципы, обсужденные здесь для образования монодисперсных аэрозолей переохлажденных капелек жидкой серы.

Большинство данных, полученных в камере Вильсона, включая данные Фольмера и Флуда [4, 85], следует отнести к гетерогенному образованию зародышей на ионах или заряженных агрегатах. К сожалению, уравнение (II.31)—теоретическое выражение для скорости гетерогенного зародышеобразования на ионах—содержит слишком много переменных параметров для количественного сравнения с опытными данными.

III. ГЕТЕРОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ

1. ВВЕДЕНИЕ

Основные идеи, относящиеся к зародышеобразованию в паровой фазе, будут теперь развиты и применены к гетерогенному образованию зародышей на поверхностях. Будут рассмотрены теория образования зародышей на гладких чистых поверхностях, шероховатых чистых поверхностях и загрязненных поверхностях, а также результаты экспериментальных исследований и их сравнение с теорией. Работы по данной теме написаны Девьеном [12], Паундом [63], Эрихом [15], Хирсом [87], Дацем и Тэйлором [33],

2. ТЕОРИЯ

а. Гетерогенное зарождение куполообразных ядер сферической симметрии на гладких чистых поверхностях

Зародышеобразование при постоянном количестве адатомов

Классический вывод. Молекулы или атомы, падающие на поверхность, с которой они имеют большие силы связи, должны прилипнуть и прийти в термическое равновесие с поверхностью. Время релаксации, в течение которого число атомов, испаряющихся из метастабильного количества адсорбированных атомов (адатомов), n_S становится равным числу атомов, падающих на поверхность в единицу времени, по значению близко к времени постоянного местонахождения адатома на поверхности τ_S (I.8). Во многих случаях величина τ_S мала по сравнению со временем наблюдения в экспериментах по зародышеобразованию, так что n_S можно считать постоянным¹. В этих условиях [139] падающий поток (I.1) должен равняться потоку испаряющихся молекул, т. е.

$$p/(2\pi mkT)^{1/2} = (n_S/\tau_S) = n_S \bar{\omega} \exp(-\Delta G_{\text{dec}}^*/kT), \quad (\text{III.1})$$

¹ Эта концентрация адатомов в стационарном состоянии существует только до тех пор, пока не начнут образовываться стабильные ядра. По мере образования стабильных растущих ядер количество адатомов быстро уменьшается.

где p —эквивалентное давление пара при температуре поверхности T , которое обеспечивает поток падающих молекул, соответствующий экспериментальным условиям; $n_S(1/\tau_S)$ —поток испаряющихся молекул;

$1/\tau_S$ —частота испарения атомов¹;

$\Delta G_{\text{дес}}^*$ —свободная энергия активации десорбции атомов.

Из уравнения (III.1) следует, что, если мономер доминирует и в паре и в адсорбированном состоянии,

$$(p/p_e) = (n_S/n_{Se}). \quad (\text{III.2})$$

Как и ранее, предполагаем, что зародыши различных размеров на поверхности находятся в метастабильном равновесии с адатомами. В частности, концентрация ядер критического размера в первом приближении² равна

$$n^* = n_S \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (\text{III.3})$$

где ΔG^* —свободная энергия образования зародыша без учета определенных статистических поправок.

Если ядро имеет изотропную свободную поверхностную энергию σ_{c-v} , оно должно иметь форму шарового сегмента, как показано на рис. 10. Равновесный контактный угол θ относится к σ_{c-x}

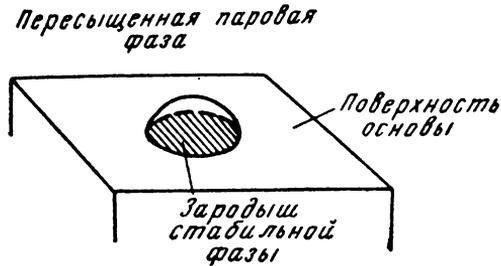


Рис. 10. Схематическое изображение куполообразного зародыша

и σ_{c-x} —удельным межфазовым свободным энергиям соответственно поверхность—пар и конденсат—поверхность. Из уравнения Янга [141] имеем

$$\sigma_{c-v} = \sigma_{c-x} + \sigma_{c-v} \cdot \cos \theta^*. \quad (\text{III.4})$$

¹ Уравнения (I. 8) и (III. 1) следуют из вывода теории абсолютных скоростей Верт — Зенера [140]. Таким образом $\bar{\omega} = (kT/n) \cdot [1 - \exp(-h\nu/kT)]$ и при температурах больших, чем температура Дебая $\bar{\omega} \approx \nu$ эйнштейновской частоте. Некоторые обоснования использования этого выражения для $\bar{\omega}$ даны в гл. IV, 1.

² Статистический поправочный фактор [65], аналогичный уравнению (II. 23) будет дан в дальнейшем.

* Это соотношение было строго выведено Гиббсом [68].

Согласно рис. 10, свободная энергия образования зародыша, содержащего i атомов, равна

$$\Delta G = \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{c-x} - \sigma_{x-v}) + 4\pi r^2 \Phi_1(\theta) \sigma_{c-v} + (4\pi/3)r^3 \Phi_2(\theta) \Delta G_v, \quad (\text{III.5})$$

где r —радиус сферы;

ΔG_v дается уравнением (II.2), и Φ_1 и Φ_2 —соответствующие геометрические функции θ .

Найдя максимум уравнения (III.5) относительно r , получим свободную энергию образования зародыша критического размера:

$$\Delta G^* = (16\pi\sigma_{c-v}^3/3\Delta G_v^2) \Phi_3(\theta); \quad \Phi_3(\theta) = (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2/4. \quad (\text{III.6})$$

Следовательно, если равновесный контактный угол $\theta=0$, т. е. поверхность полностью смачивается конденсатом, $\Delta G^*=0$ и зародышеобразование происходит очень быстро. Если $\theta=180^\circ$, т. е. поверхность не смачивается, $\Phi_3(\theta)=1$ и уравнение (III.6) переходит в (II.4)—выражение для гомогенного зародышеобразования. Это предельный случай, в котором поверхность обладает ничтожной каталитической силой для зародышеобразования. $\Phi_3(\theta)$ как функция от θ изображена на рис. 11.

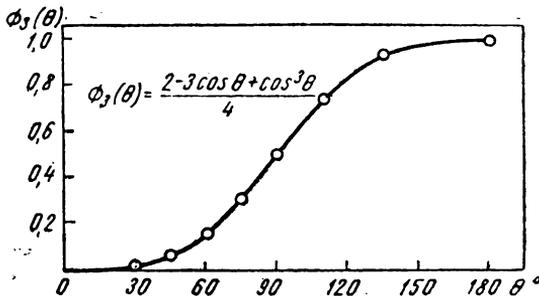


Рис. 11. $\Phi_3(\theta)$ в зависимости от величины контактного угла

Уравнения (III.5) и (III.6) не учитывают поправки на линейное натяжение у периферии купола $2\pi r^* \varepsilon_1 \sin \theta$ к свободной энергии образования зародыша или ядра. В случае малых ядер ($r^* \approx 10^{-7}$ см) эта поправка может быть одного порядка с поверхностным членом. Далее, если линейное натяжение значительно, равновесная форма не будет шаровым сегментом, и уравнение (III.4) окажется непригодным. Однако это осложнение можно игнорировать из-за недостаточной точности эксперимента. Другими словами, существующие данные могут быть описаны любой формулой и поэтому из них выбрана более простая. Однако усовершенствование методики эксперимента обнаружит целесообразность более детального анализа.

Скорость гетерогенного зародышеобразования на поверхности равна

$$J = Z \omega n^*, \quad (\text{III.7})$$

где ω —частота, с которой отдельные атомы присоединяются к ядру критического размера, чтобы превратить его в стабильное растущее ядро;

Z —неравновесный фактор [ср. с (II.12)]. Этот процесс может протекать либо при прямом переходе атомов из пара [60], либо в результате поверхностной диффузии адатомов [142]. Паунд и другие [142] показали, что последний процесс быстрее в $\{\exp[\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д}}^*]/kT\}$ раз, где $\Delta G_{\text{п.д}}^*$ —свободная энергия активации поверхностной диффузии. Следовательно, процесс поверхностной диффузии должен преобладать.

Частота ω равна произведению $n_s 2\pi r^* a \sin\theta$ —вероятности того, что адатом находится вблизи ядра критического размера, на $\overline{\exp(-\Delta G_{\text{п.д}}^*/kT)}$ —частоту, с которой смежный адатом может соединиться с ядром¹.

Здесь r^* —радиус и a —длина диффузионного скачка. Неравновесный фактор равен

$$Z = (\Delta G^*/3\pi kT i^{*2})^{1/2}. \quad (\text{III.10})$$

Подставляя выражения для ω и Z в уравнение (III.7) и упростив его [142], получим

$$J = C'_1 p^2 \exp[(2\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д}}^* - \Delta G^*)/kT], \quad (\text{III.11})$$

где²

$$C'_1 = [a \sin\theta \cdot \ln(p/p_e)/8\pi\overline{\omega}m] [3/\Phi_3(\theta) \sigma_{c-v} kT]^{1/2}.$$

Теперь скорость образования зародышей так зависит от ΔG_v , члена, входящего в ΔG^* уравнения (III.11) [см. (III.6)], что прак-

¹ Пока произведение частоты скачков поверхностной диффузии на длину диффузионного пробега a меньше, чем $(2kT/m)^{1/2}$, адсорбированные атомы можно считать локализованными [143], так что диффузия происходит дискретными скачками. Это условие существенно снижает требование

$$\Delta G_{\text{п.д}}^* > kT, \quad (\text{III.8})$$

которое должно выполняться для твердого вещества. Для случая жидкого конденсата это условие не может выполняться. Тогда более правильно считать адсорбированные атомы (или молекулы) совершающими поступательные движения в двумерном газе и частота ω должна быть произведением $2\pi r^* \sin\theta$ — периферии критического ядра и $(n_s/\pi)(\pi kT/2m)^{1/2}$ — частоты столкновений в двумерном газе, т. е.

$$\omega = 2r^* n_s \sin\theta (\pi kT/2m)^{1/2}. \quad (\text{III.9})$$

² Для данной системы C'_1 приблизительно постоянно в интервале P и T и обычно предполагается величиной порядка $10^7 - 10^8 \text{ см}^2 \text{ дин}^{-2} \text{ сек}^{-1}$.

тически критическая величина $\Delta G_{v_{кр}} = -(kT/\Omega) \ln(p/p_e)_{кр}$, где $\ln J = 0^*$). Выше этого критического пересыщения $J \approx \infty$, а ниже $J \approx 0$. После подстановки $\ln J = 0$ в уравнение (III.11) и преобразования получим

$$(1/\Delta G_{v_{кр}})^2 = \left[\frac{3}{16 \pi \sigma_{e-v}^3 \Phi_3(\theta)} \right] [kT (\ln C_1' + 2 \ln p) + 2\Delta G_{дес}^* - \Delta G_{п.д.}^*]. \quad (III.12)$$

Следовательно, если измеряется $\Delta G_{v_{кр}}$, график $(1/\Delta G_{v_{кр}})^2$ как функции $kT(\ln C_1' + 2 \ln p)$ должен быть прямой линией. В этом случае величина $\sigma_{e-v}^3 \Phi_3(\theta)$ может быть определена из наклона, а $2\Delta G_{дес}^* - \Delta G_{п.д.}^*$ — из пересечения прямой с осью.

Результаты новейших исследований. Уравнение (III.12) очень приближенно. Оно не учитывает статистических поправок к свободной энергии образования ядра критического размера, которые были введены Лоте и Паундом [65]. При обосновании требования свободной энергии ΔG_t (II.18) для сообщения энергии критическим капелькам при гомогенном образовании зародышей в паре возникли осложнения с распределением ядер между ячейками фазового пространства. Аналогичная проблема существует и при объяснении образования зародышей на поверхности. Когда адсорбированные молекулы или агрегаты локализованы [143], эти осложнения связаны с распределением адсорбированных молекул и кристаллических зародышей среди n_0 мест на твердой поверхности решетки¹. Принимая стандартное состояние зародышей как чистое и равное по концентрации адсорбированному мономеру, следует отметить, что концентрация адсорбированного мономера значительно превышает концентрацию мест, занятых агрегатами всех размеров. Согласно статистике Ферми—Дирака, число отклонений равно

$$W = n_0! / n_S! (n_0 - n_S)!, \quad (III.13)$$

и поправка к свободной энергии образования ядра критического размера составляет

$$\Delta G_q = (kT/n_S) \{n_0 \ln[(n_0 - n_S)/n_0] + n_S \ln [n_S/(n_0 - n_S)]\}. \quad (III.14)$$

Обычно

$$\Delta G_q = -kT \ln (n_0/n_S), \quad (III.15)$$

* Критическая величина J — существенно заметная величина — может быть определена экспериментально для экспериментов, в которых ядра наблюдаются оптически, это соответствует $J \approx 1$ ядро/см² сек, или $\ln J \approx 0$. Для других случаев критическая величина может быть отличной; например, когда образование зародышей наблюдают с помощью эмиссионного микроскопа, $J \approx 10$ ядер/см². сек.

¹ Этот вывод статистической поправки воспроизводит оригинальное предложение Лоте и Паунда [65]. Вывод, использующий другой подход, но дающий такой же результат, включен в статью Хирса [87], которая основана на работе Лоте и Паунда [65] и на статистическом выводе Фаулера и Гутгенхайма [143].

где n_0/n_S —фактор повышения равновесной концентрации ядер, величина которого колеблется в пределах от 10 до 10^6 . Как и в случае гомогенного зарождения капелек из паров, n_S исчезает¹ из выражения для равновесной концентрации критических ядер, т. е.

$$n^* = n_0 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{III. 16})$$

Вращательная поправка к свободной энергии образования зародышей на поверхности для локализованной адсорбции агрегатов всех размеров отсутствует. Не возникает также проблемы сохранения степеней свободы, так как второй член уравнения (II.17) для свободной энергии «отделения» равен нулю. Тем не менее первый член еще остается и, следовательно, поправка на свободную энергию отделения становится равной

$$\Delta G_S = kT \cdot \ln(2\pi i)/2. \quad (\text{III. 17})$$

Поскольку величина i обычно очень мала, этим членом можно пренебречь, и тогда истинная свободная энергия образования ядра критического размера может быть представлена в виде

$$\Delta G^{*'} = \Delta G^* + \Delta G_g. \quad (\text{III. 18})$$

Применяя эту статистическую поправку к уравнению (III.11), получаем²

$$J = C_1 p \exp[(\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^* - \Delta G^*)/kT]. \quad (\text{III. 19})$$

Здесь

$$C_1 = (\Delta G^{*'}/4\pi kT i^{*2})^{1/2} \cdot 2\pi r^* \cdot a \cdot \sin \theta n_0 / (2\pi m kT)^{1/2}.$$

Уравнение (III.12) тогда принимает вид

$$(1/\Delta G_{v_{\text{кр}}})^2 = \left[\frac{3}{16\pi\sigma_{c-v}^3 \Phi_3(\theta)} \right] [kT(\ln C_1 + \ln p) + \Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^*]. \quad (\text{III. 20})$$

График $(1/\Delta G_{v_{\text{кр}}})^2$ от $kT(\ln C_1 + \ln p)$ дает прямую линию с наклоном $3/16\pi\sigma_{c-v}^3 \Phi_3(\theta)$ и отрезком ординаты $3(\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^*)/16\pi\sigma_{c-v}^3 \Phi_3(\theta)$. В дальнейшем будет показано, что уравнение (III.20) лучше соответствует экспериментальным данным по зарождению кристаллов, чем уравнение (III.12).

Следует указать на то, что значение термической аккомодации при добавлении атомов к развивающемуся зародышу здесь менее существенно, чем в случае зародышеобразования в паровой фазе. Разность энергий между адсорбированным и кристаллическим состоянием меньше, чем между паром и кристаллическим состоянием. Твердая поверхность служит эффективным терми-

¹ ΔG_g входит в показатель экспоненты.

² Для данной системы значение C_1 приблизительно постоянно в интервале P и T и обычно предполагается величиной $\sim 10^{17}$ дин⁻¹ сек⁻¹.

ческим поглотителем для теплоты конденсации. Наконец, период этих экспериментов достаточно велик, так что можно предположить, что зародыши распределены стационарно.

Второй случай возникает, если условие (III.8) не применимо и зародыши ведут себя как двумерный газ, что возможно при образовании жидких или твердых зародышей, слабо связанных с поверхностью. Теперь, если ядра критических размеров в двумерном газе движутся более или менее свободно, активизируются вращательные и поступательные степени свободы. Таким образом, вместо уравнений (III.6) или (III.18) получаем, аналогично уравнению (II.21), выражение для истинной свободной энергии образования ядра критического размера:

$$\Delta G^{*'} = \Delta G^* + \Delta G_t + \Delta G_r' + \Delta G_s', \quad (\text{III.21})$$

в котором

$$\Delta G_t = -kT \ln[(2\pi m_i kT)/n_s h^2] \quad (\text{III.22})$$

и

$$\Delta G_r = -kT \ln[(8\pi^3 I kT)^{1/2}/h], \quad (\text{III.23})$$

где I —момент инерции для одной вращательной степени свободы.

Используя эти поправки и частотный фактор уравнения (III.9), получаем вместо уравнения (III.19)

$$J = C_1'' p \exp[(\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G^*)/kT]. \quad (\text{III.24})$$

Здесь

$$C_1'' = (\Delta G^{*'} / 4\pi kT i^{*2})^{1/2} 4\pi^2 r^{*2} \sin \theta_i^* kT (2\pi I kT)^{1/2} h^3 v. \quad (\text{III.25})$$

А вместо уравнения (III.20) имеем¹

$$(1/\Delta G_{v_{\text{кр}}})^2 [3/16 \pi \sigma_{c-v}^2 \Phi_3(\theta)] [kT (\ln C_1'' + \ln p) + \Delta G_{\text{дес}}^*]^*. \quad (\text{III.26})$$

Проверка этого уравнения включает график зависимости

$$(1/\Delta G_{v_{\text{кр}}})^2 \text{ от } kT(\ln C_1'' + \ln p).$$

Как и ранее, возникает сомнение в применимости макроскопических термодинамических свойств к малым агрегатам атомов, таким как ядро критического размера. Поэтому следует соблюдать осторожность, идентифицируя величины θ и θ_{c-v} , полученные из данных по критическому пересыщению с помощью уравнения (III.20) или (III.26), с термодинамическими величинами, найденными для макроскопических фаз.

Для данного случая гетерогенного зародышеобразования можно применить термодинамику негомогенных систем [81—83], как при выводе уравнений (II.15) и (II.16). Но необходимо учитывать, что главное предположение о низком градиенте плотности может быть неточным для поверхности раздела *кристалл—пар*.

* Предполагается полная термическая аккомодация.

Зависимость концентрации адатомов от времени

Когда адатомы сильно связаны с поверхностью основы, например серебро на вольфраме, $\Delta G_{\text{дес}}^*$ велика и время «оседлой жизни» τ_S при низких температурах очень велико. Соответственно период релаксации для уравнивания потоков повторно испаряющихся и падающих молекул велик по сравнению со временем наблюдения в обычном эксперименте¹. Тем не менее, как отметили Мозед и Паунд [145], можно предположить, что между зародышами и адатомами устанавливается метастабильное равновесие. Однако число адатомов не должно превышать величины, соответствующей уравнению (III.1), и равно n'_S —числу конденсированных атомов за время t причем

$$n'_S = tp / (2\pi mkT)^{1/2}. \quad (\text{III.27})$$

Согласно уравнению (III.1), число адатомов, находящихся в равновесии с паром конденсата, равно

$$n_{S_e} = [p_e / (2\pi mkT)^{1/2}] / \bar{\omega} \exp(-\Delta G_{\text{дес}}^* / kT).$$

Степень пересыщения в этом случае равна

$$(n'_S / n_{S_e}) < (n_S / n_{S_e}) = (p / p_e) \quad (\text{III.28})$$

и

$$\Delta G'_v = -(kT / \Omega) \ln(n'_S / n_{S_e}). \quad (\text{III.29})$$

Уравнение (III.19) для скорости образования зародышей принимает вид:

$$J = C_2 n'_S \exp[-(\Delta G_{\text{п.д.}}^* + \Delta G^*) / kT], \quad (\text{III.30})$$

где

$$C_2 = (\Delta G^{*'} / 4\pi kTi^{*2})^{1/2} \cdot 2\pi r^* a \sin \theta \cdot \bar{\omega} n_0, \quad (\text{III.31})$$

и, конечно, вместо ΔG_v подставляется $\Delta G'_v$ из уравнения (III.29).

Если энергия связи адатома с поверхностью основы мала, то α_c может быть меньше единицы, и тогда уравнение (III.1) не дает концентрацию адатомов. В этом случае концентрация адатомов n''_S равна интегралу чистого потока прилипающих молекул за время t . Когда этот эффект значителен, степень пересыщения даст выражение

$$(n''_S / n_{S_e}) < (n_S / n_{S_e}). \quad (\text{III.32})$$

Эта задача имеет только частные решения.

¹ Действительно, для потока повторно испаряющихся молекул это кажется физически невозможным (в некоторых случаях даже при таком же потоке падающих молекул).

Натяжение решетки и структура поверхности раздела

Торнбалл и Фоннегут [60, 146] предположили, что поверхность раздела конденсат—основа когерентна¹ и, следовательно, ядро упруго напряжено. Однако чаще всего зародыши образуются или на плоскостях высоких индексов, содержащих многочисленные моноатомные ступени, или вблизи несовершенств решетки, таких как граница зерна или дислокация. Поэтому трудно представить любую степень когерентности между конденсатом и основой². Далее, можно предположить, что свободная энергия поверхности раздела ядро—пар изотропна; это вытекает из модели сферического купола для ядра. В таком случае вероятно, что свободная энергия поверхности раздела ядро—основа может тоже относительно мало зависеть от ориентации поверхности раздела при отсутствии заметного влияния несоответствия решеток.

Если зародышеобразование когерентно или полукogerентно, конфигурация поверхности раздела с минимумом энергии для ядра критического размера может быть определена [60] при нахождении минимума суммы энергии натяжения ядра и межфазовой свободной энергии полукogerентной поверхности раздела σ_{c-x} [147, 148]. Энергию натяжения ядра необходимо принять³ равной постоянной, помноженной на квадрат двустороннего натяжения, т. е. $C_3 e^2$.

Удельная межфазовая свободная энергия может быть представлена выражением

$$\sigma'_{c-x} = \sigma_{c-x}^0 + C_4 (\delta' - e), \quad (\text{III.33})$$

где C_4 —константа, σ_{c-x}^0 характеризует тип связи⁴ и $\delta' = \Delta a/a$ —относительное несоответствие решеточных расстояний на поверхности раздела ядро—поверхность. Применив σ'_{c-x} вместо σ_{c-x} и $(\Delta G_v + C_3 v^2)$ вместо ΔG_v , получаем аналог уравнения (III.6):

$$\Delta G^* = [16\pi\sigma_{c-x}^2 \Phi_3(\theta')/3(\Delta G_v + C_3 e^2)^2], \quad (\text{III.34})$$

в котором θ' —контактный угол при $\sigma_{c-x} = \sigma'_{c-x}$ в уравнении (III.4); δ' —верхний предел e .

¹ Когерентная поверхность раздела определяется как поверхность раздела, в которой атомы совершенно точно подходят один к одному. Обычно такие плоскости для общих граничащих фаз — плоскости низких индексов. Полукogerентная поверхность раздела — это поверхность раздела, в которой над большей частью поверхности контакта атомы точно подходят один к одному, но которая содержит некоторые межфазовые дислокации [147, 148].

² Когерентность может быть более вероятна при дискообразном зародышеобразовании, чем при образовании куполообразных зародышей.

³ Это только приближение в случае образования куполообразных зародышей, где двустороннее натяжение можно предполагать изменяющимися от e у поверхности раздела до нуля у верха купола.

⁴ Химический член может зависеть от ориентации поверхности. Например, Флетчер [149] указал, что полярная поверхность может ориентировать диполи H_2O и, следовательно, уменьшать энтропию и повышать свободную энергию образования льда.

Если $|\Delta G_v|_{кр} \gg C_3 \delta'^2$, ядро образуется когерентно и при этом $e \approx \delta'$ и $\sigma'_{c-x} \approx \sigma_{c-x}^0$. Когда же $C_3 \delta'^2 \gg |\Delta G_v|_{кр}$, ядро образуется некогерентно и $e \approx 0$, а $\sigma'_{c-x} = \sigma_{c-x}^0 + C_4 \delta'$. Для промежуточных случаев должен быть найден минимум ΔG^* относительно e . Эта задача решена Торнбаллом и Фоннегутом [60, 146].

Как отмечалось выше, ориентация поверхности влияет на процесс образования зародышей. Если поверхность имеет анизотропную свободную поверхностную энергию, значение σ_{x-v} для поверхности низких индексов должно быть меньше, чем для поверхности высоких индексов, а $(\sigma_{x-v} - \sigma_{c-x})$ — больше для поверхности высоких индексов. Таким образом, согласно уравнениям (III.4) и (III.6), поверхность высоких индексов более эффективный катализатор гетерогенного зародышеобразования.

Влияние поверхностных несовершенств подложки

Моноатомная ступень, разделяющая две плоскости низких индексов на поверхности, должна быть более эффективным катализатором, чем плоскости. Поскольку площадь поверхности *конденсат-пар* и контактный угол θ не влияют на процессы роста, если куполообразное ядро образуется на моноатомной ступени,

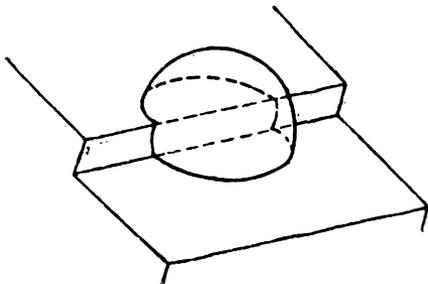


Рис. 12. Куполообразный зародыш на моноатомной ступени, разделяющей две области низких индексов

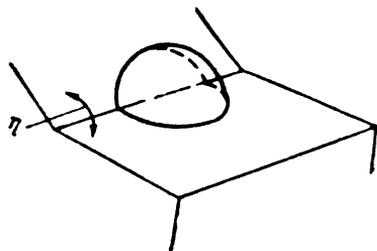


Рис. 13. Куполообразный зародыш в месте пересечения двух плоскостей

как изображено на рис. 12, свободная энергия образования зародыша, содержащего i атомов (III.5), уменьшится на величину

$$\delta \Delta G^0 = 2r(\epsilon_{x-v} - \epsilon_{x-c}) \sin \theta = 2hr(\sigma_{x-v} - \sigma_{x-c}) \sin \theta. \quad (\text{III.35})$$

Здесь ϵ — энергии краев моноатомных ступеней; h — высота ступеней. Таким образом, свободная энергия образования ядра меньше при его образовании на моноатомной ступени, а следовательно, эта ступень является более эффективным каталитическим местом для образования зародышей.

Торнбалл [150], изучая превращения *жидкость—твердое вещество*, обнаружил, что на твердом веществе, сохранявшемся в цилиндрических микрополостях поверхности основы, после перегрева расплава при последующем переохлаждении образуются ядра. Это частный случай общей идеи, что микрополость на поверхности обеспечивает большую площадь на единицу объема зародыша или ядра, в которой поверхность раздела *основа—пар* замещена поверхностью раздела *основа—конденсат*. Следовательно, для определенных величин соответствующих межфазовых свободных энергий σ свободная энергия образования ядра в таком месте меньше, чем на плоской поверхности, и микрополость является более вероятным местом зародышеобразования.

Шакраверти и Паунд [151] исследовали кинетику образования зародышей для случая, когда место входа молекулы—щель, образованная двумя плоскостями макроскопической ступени, встречающимися под углом η (рис. 13). Свободная энергия образования критического зародыша на макроскопической ступени, для которой $\eta = \pi/2$, описывается выражением

$$\Delta G_L^* = (16\pi\sigma_{c-v}^3/3\Delta G_v^2) \Phi_4(\theta), \quad (\text{III.36})$$

в котором сложная функция контактного угла

$$\begin{aligned} \Phi_4(\theta) = & \frac{1}{4} \{ (\sin \theta - \cos \theta) + (2/\pi) \cos^2 \theta (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta)^{1/2} + \\ & + (2/\pi) \cos \theta \cdot \sin^2 \theta \sin^{-1} \cot \theta - \cos \theta \cdot \sin^2 \theta - \\ & - \frac{r^* \sin \theta}{\pi r^* \cos \theta} \int_{r^* \cos \theta}^{r^*} \sin^{-1} [r^* \cos \theta / (r^{*2} - y^2)^{1/2}] dy \}, \quad (\text{III.37}) \end{aligned}$$

где $r^* = -2\sigma_{c-v}/\Delta G_v$ —радиус кривизны ядра критического размера; y —переменная интегрирования.

Шакраверти и Паунд отмечают, что когда межфазовая свободная энергия изотропна, метастабильная равновесная форма ядра—сферическая, а контактный угол должен быть постоянным для всех сечений поверхности ядра с поверхностью основы (если игнорировать линейное натяжение). Для $\eta = \pi/2$ и $\theta \leq 45^\circ$ рост агрегата происходит нестабильно при степени пересыщения больше единицы и ΔG_L^* из выражения для скорости зародышеобразования исчезает, а остаток по существу равен скорости зародышеобразования на гладкой поверхности [(III.20) или (III.30)]. Отношение скорости образования зародышей на макроскопической ступени к скорости зародышеобразования на плоской поверхности можно представить в следующем виде:

$$\ln(J_L/J) = (16\pi\sigma_{c-v}^3/3\Delta G_v^2) [\Phi_3(\theta) - \Phi_4(\theta)]. \quad (\text{III.38})$$

В условиях критического пересыщения $(16\pi\sigma_{c-v}^3/3\Delta G_v^2) = 28$. График уравнения (III.38) для критического пересыщения показан на рис. 14, из которого видно, что J_L больше, чем J , для всех

контактных углов, а выделение макроскопических ступеней возможно только в тех системах, где контактный угол лежит в пределах между 60 и 120° или меньше 45°.

Если на поверхности имеются несовершенства различной каталитической силы, может получаться, что скорость образования зародышей у более сильных катализаторов высока, в то время как скорость зародышеобразования в других местах ничтожна. Когда расстояние между сильными каталитическими местами велико по сравнению с корнем из среднего квадрата пробега \bar{x} (I.10), молекулы, адсорбированные на поверхности в пределах расстояния x от каталитически сильных мест, могут диффундировать к ядрам, растущим там, и конденсироваться, в то время как другие молекулы могут повторно испаряться до того, как достигнут растущего ядра. Это может привести к тому, что коэффициент прилипания, равный количеству материала на поверхности после окончания эксперимента, деленному на интеграл выражения (I.2), по времени может быть меньше единицы.

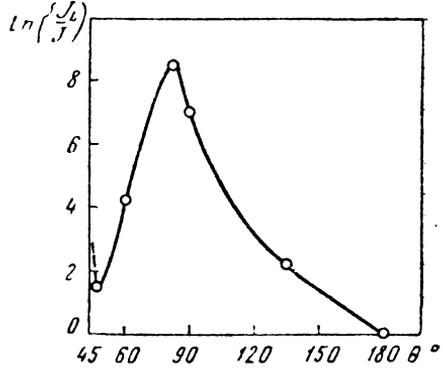


Рис. 14. График уравнения (III.38)

Если же все места на поверхности имеют равную каталитическую силу, из уравнения (III.12) или (III.20) следует, что величина β равна единице при пересыщении, большем, чем $(p/p_e)_{кр}$.

Влияние примесей

Адсорбция примесей влияет на зародышеобразование несколькими способами.

Во-первых, адсорбция примесей на поверхности снижает энергию связи адсорбированных атомов с поверхностью и, следовательно, снижает $\Delta G_{дес}^*$. Это снижает n_S , согласно (III.1), и J , согласно (III.19). Снижение $\Delta G_{дес}^*$ увеличивает вероятность отражения падающего атома и приводит к $\alpha_C < 1$. В свою очередь это может повысить время релаксации для установления стационарного количества адатомов n_S .

Во-вторых, адсорбат влияет на ΔG^* (III.6) и, следовательно, на J (III.19), изменяя $\Phi_3(\theta)$. Уравнение (III.4) может быть переписано в форме

$$\cos \theta = (\sigma_{x-v} - \sigma_{x-c}) / \sigma_{c-v}, \quad (III.39)$$

которая показывает, что при существовании барьера для образования зародышей $(\sigma_{x-v} - \sigma_{x-c}) < \sigma_{c-v}$. Если $\cos \theta$ приближается

к единице, то θ и $\Phi_3(\theta)$ стремятся к нулю и скорость зародышеобразования становится очень большой.

Рассмотрим рис. 15, который изображает несколько видов адсорбции примесей на ядрах. Адсорбция примесей снижает удельные свободные энергии поверхности σ_{x-v} и σ_{c-v} , поскольку это по существу равновесная адсорбция. Однако адсорбция у поверхности раздела *кристалл—поверхность* не всегда бывает равновесной адсорбцией, а потому σ_{x-c} может либо повышаться, либо снижаться; но более вероятно, что σ_{x-c} в обычных экспериментальных условиях растет.

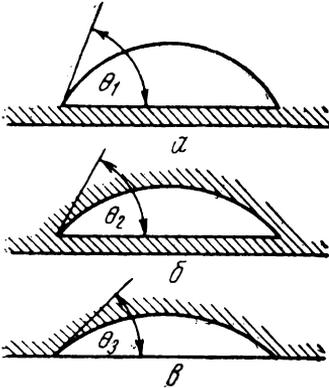


Рис. 15. Схематическое изображение способов влияния примесей на образование зародышей (штриховка изображает примесь адсорбата)

— σ_{x-c}) будет меньше, так как значение σ_{x-c} неизменно¹. Следовательно, для третьего варианта J всегда выше, чем для второго.

Итак, в случае *a* J при адсорбции всегда падает, а в случаях *б* и *в* уменьшение $\Delta G_{\text{дес}}^*$ снижает J , но изменение $\Phi_3(\theta)$ может либо снижать, либо повышать J . В целом адсорбция примесей снижает J .

Зародышеобразование при низких температурах поверхности

Как уже отмечалось выше, при температурах, когда время τ_3 больше, чем продолжительность эксперимента, кинетика зародышеобразования модифицируется таким образом, что концентрация адатомов становится зависящей от времени. При низких температурах (низких, поскольку ожидаем, что $\Delta G_{\text{п.д}}^* < \Delta G_{\text{дес}}^*$) средний период процесса атомного скачка на поверхности $\tau_v = 1/\omega \exp(-\Delta G_{\text{п.д}}^*/kT)$ может быть большим по сравнению со временем, требуемым для накопления монослоя на поверхности,

¹ Этот случай представляет равновесную адсорбцию (или недостаток ее) у поверхности раздела *кристалл — основа*.

и тогда модель, предусматривающая равновесие зародышей с отдельными атомами, оказывается непригодной. Если отдельные падающие атомы просто прилипают к поверхности в месте падения, то может образовываться аморфный конденсат вместо кристаллического, предполагаемого моделью с равновесием зародыш—ядро. Эта аморфная пленка может затем кристаллизоваться в результате процессов образования зародышей и их роста.

Образование зародышей метастабильной фазы.

Вместо более стабильной при данной температуре поверхности фазы может зарождаться метастабильная фаза. Хотя термодинамическая движущая сила меньше для зарождения метастабильной фазы, ее величины σ_{c-v} и σ_{x-c} могут быть существенно ниже, давая меньшее значение ΔG^* . Эта точка зрения представляет теоретическую основу эмпирического «закона состояний» Оствальда [152].

Зародышеобразование при высоких температурах поверхности

При высоких температурах поверхности возможно, что атом, падающий на поверхность: а) диффундирует в глубь материала объемно по границам зерен или по дислокационным трубкам; б) диффундирует по поверхности к другим областям поверхности или частям прибора; в) химически взаимодействует с поверхностью или с примесью адсорбата. В каждом из этих случаев эффективное поверхностное пересыщение может быть снижено и кинетика образования зародышей модифицирована.

Коэффициент прилипания β

Данные по образованию зародышей часто представляют с помощью коэффициента прилипания β , который равен количеству материала на поверхности в конце эксперимента, деленному на интеграл выражения (1.2). Таким образом, значение $\beta = 1$ показывает, что $(p/p_e) > (p/p_e)_{кр}$, в то время как значение $\beta = 0$ показывает, что $(p/p_e) \ll (p/p_e)_{кр}$. Промежуточная величина характерна для $\alpha_c < 1$ (см. гл. V). Однако, если $\alpha_c = 1$, то это значит, что (p/p_e) лишь немного меньше, чем $(p/p_e)_{кр}$. В этом случае образуется незначительное количество ядер и плотность их так мала, что многие адатомы повторно испаряются прежде, чем они продиффундируют к растущему ядру и соединятся с ним. Таким образом, в то время как уравнения скорости образования зародышей трудно проверить, величина β приближенно характеризует $(p/p_e)_{кр}$.

б. Гетерогенное зарождение дискообразных зародышей на чистой поверхности

Зародышеобразование при постоянном количестве атомов

Когда межфазовая свободная энергия σ_{c-v} анизотропна, так что присутствует поверхность низких индексов в форме Гиббса—Вульфа, конфигурация ядра с минимумом свободной энергии—диск, у которого полукруглая поверхность—плоскость низких

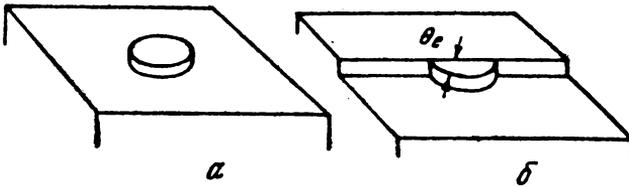


Рис. 16. Дискообразный зародыш:
а—на гетерогенной поверхности; б—у моноатомной ступени

индексов (рис. 16, а). Свободная энергия образования зародыша в этом случае равна

$$\Delta G^0 = 2\pi r \varepsilon_{c-v} + \pi r^2 (\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v}) + \pi r^2 h \Delta G_v. \quad (\text{III.40})$$

Найдя максимум ΔG^0 относительно r , получаем свободную энергию образования ядра критического размера¹ без учета статистического эффекта [65]:

$$\Delta G^* = -\pi \varepsilon_{c-v}^2 / h [\Delta G_v + (\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v}) / h]. \quad (\text{III.41})$$

Частотный фактор $\bar{\omega}^*$ и неравновесный фактор Z почти такие же, как для куполообразного ядра [144], за исключением того, что окружность равна $2\pi r$ вместо $2\pi r \sin\theta$. Подставляя в уравнение (III.7) и сокращая полученное выражение, имеем

$$J = C'_5 p^2 \exp [(2\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^* - \Delta G^*) / kT], \quad (\text{III.42})$$

причем $C'_5 = (Zr^* a / mkT\bar{\omega})$.

При критическом пересыщении, когда $\ln J = 0$,

$$\Delta G_{v_{\text{кр}}} + (\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v}) / h = -\pi \varepsilon_{c-v}^2 / h [kT (\ln C'_5 + 2 \ln p) + 2\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^*]. \quad (\text{III.43})$$

Простого графика, по которому можно определить величины уравнения (III.43), нет. Однако, зная ε_{c-v} и $\Delta G_{v_{\text{кр}}}$ для различных величин $kT(\ln C'_5 + 2 \ln p)$, можно, решив систему уравнений, опре-

¹ Отметим, что вообще удельная свободная энергия ступени $\varepsilon_{c-v} \neq h\sigma_{c-v}$.

^{*} В этом случае образования кристаллических зародышей модель двумерного газа, описываемая уравнением (III. 9), неприменима.

делить $(2\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^*)$ и $(\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v})/h$. Измерив, $\Delta G_{v_{\text{кр}}}$ при различных p и T , можно определить, следует ли кинетика зародышеобразования уравнению (III.12) для куполообразных ядер или уравнению (III.43)¹.

В обычном случае, когда статистический эффект (III.14) играет важную роль, т. е. когда число мест n_0 на поверхности значительно превышает n_S —количество адатомов, в уравнении (III.42) необходимо учесть фактор n_0/n_S , т. е.

$$J = C_5 p \exp[(\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^* - \Delta G^*)/kT], \quad (\text{III.44})$$

где

$$C_5 = Z \cdot 2\pi r^* a n_0 / (2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}.$$

Для критических условий

$$\Delta G_{v_{\text{кр}}} + (\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v})/h = -\pi \varepsilon_{c-v}^2 / h [kT(\ln C_5 + \ln p) + \Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^*]; \quad (\text{III.45})$$

значения $(\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v})/h$ и $\Delta G_{\text{дес}}^* - \Delta G_{\text{п.д.}}^*$ определяются из экспериментальных данных. Измерив $\Delta G_{v_{\text{кр}}}$ при различных p и T , можно в принципе определить, соответствует ли кинетика образования зародышей уравнению (III.20) для куполообразных ядер или уравнению (III.45).

Зародышеобразование в случае зависимости концентрации адатомов от времени

В этих условиях необходима такая же модификация кинетики, как для образования куполообразных зародышей, если n'_S из уравнения (III.27) заменить на n_S из уравнения (III.1).

Натяжение решетки и структура поверхности раздела

Когерентное или полукогерентное образование зародышей более вероятно при образовании дискообразных зародышей, чем при образовании куполообразных, особенно если поверхность—плоскость низких индексов. Здесь также $\sigma_{c-x} = \sigma_{x-c}^0 + C_4(\delta' - e)$ и

$$\Delta G^* = -\pi \varepsilon_{c-v}^2 / h \{ \Delta G_v + C_4 e^2 + [\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x}^0 + C_4(\delta' - e) - \sigma_{x-v}] / h \}. \quad (\text{III.46})$$

Переход от когерентного к некогерентному образованию зародышей зависит от величины ΔG_v в знаменателе уравнения (III.46).

¹ При малых размерах ядра результаты для двух моделей совпадают и, следовательно, дифференцирование в этом случае затруднительно (по данным Храски).

Влияние степени совершенства поверхности

Зарождение дисков может быть катализировано макроскопическими или моноатомными ступенями (рис. 16, б). В этом случае

$$\Delta G^\circ = [(h\Delta G_v + \sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v})r^2 + 2rh\varepsilon_{c-v}] \Phi_5(\theta_e), \quad (\text{III.47})$$

где $\Phi_5(\theta_e) = \theta_e - \sin\theta_e \cos\theta_e$.

Уравнение (III.41) соответственно принимает вид

$$\Delta G^* = -\varepsilon_{c-v}^2 \Phi_5(\theta_e) / h[\Delta G_v + (\sigma_{c-v} + \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v})/h]. \quad (\text{III.48})$$

Таким образом, образование зародышей у моноатомной ступени происходит более быстро, чем на гладкой поверхности, на величину $\Phi_5(\theta_e)$. Здесь наблюдается аналогия с повышением образования куполообразных зародышей относительно гомогенного образования зародышей в зависимости от $\Phi_5(\theta)$.

Влияние примесей

Адсорбция примесей приводит к эффектам, аналогичным рассмотренным для образования куполообразных зародышей. Хотя кинетика подробно не рассмотрена, следует отметить, что адсорбция снижает $\Delta G_{\text{дес}}^*$; изменение величины σ вызывает изменение ΔG^* . Оба эффекта влияют на величину J согласно уравнению (III.44), причём в результате адсорбции примесей более вероятно снижение J .

в. Выводы

Существующие теории гомогенного и гетерогенного зародышеобразования имеют общий недостаток: предположение, что макроскопические термодинамические свойства можно приписать малым агрегатам молекул значительно усложняет расчёты. Статистическая поправка [65] к свободной энергии образования ядра критического размера (III.14) аналогична поступательному члену при гомогенном образовании зародышей из пара. Вращательные и поступательные степени свободы при образовании ядра критического размера могут быть как активизированы, так и не активизированы. Уравнения (III.20), (III.26) и (III.45) более пригодны для описания гетерогенного образования зародышей из пара. Уравнения (III.38) и (III.48) доказывают целесообразность анализа влияния несовершенств поверхности, таких как макроскопические ступени, на процесс зародышеобразования.

Несоответствие решеток между ядром и поверхностью может влиять на кинетику образования зародышей. Однако обнаружить это довольно трудно.

Наконец, количественный анализ влияния адсорбции примесей на образование зародышей очень сложен, поскольку связан с большим числом неизвестных параметров.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

а. Измерение скоростей образования зародышей

Эксперименты в высоком вакууме

При вакууме 10^{-4} н/м² (10^{-6} мм рт. ст.) поток остаточного газа, падающий на поверхность, эквивалентен одному монослою в секунду, что соответствует интенсивности пучка в типичных экспериментах по образованию зародышей. Даже когда поверхность тщательно обезгажена нельзя утверждать, что загрязнения отсутствуют до тех пор, пока остаточный вакуум $\ll 10^{-4}$ н/м² (10^{-6} мм рт. ст.)

Моазед и Паунд [145] изучая зародышеобразование в вакууме 10^{-8} н/м² (10^{-10} мм рт. ст.) применили эмиссионный микроскоп (рис. 17). Они наблюдали эмиссию кончика монокристалла вольфрама, который подвергали бомбардировке тепловым пучком атомов серебра. Можно было различить эмиссионные образцы, соответствующие: а) чистому вольфрамовому кончику; б) кончику, загрязненному примесями; в) кончику, частично покрытому адсорбированными атомами серебра; г) ядрам серебра на вольфрамовом кончике. Поскольку эмиссионный микроскоп имеет разрешающую способность ~ 2 нм (20А) [153], они могли наблюдать процессы образования зародышей начиная с этого предела¹. Моазед и Паунд обнаружили, что зародыши образуются преимущественно на плоскостях с высокими индексами. Последовательность стадий в процессе образования зародышей показана на рис. 17. В их эксперименте среднее время оседлой жизни адатома τ_s было значительно больше, чем время образования зародышей согласно уравнению (III.30). При температуре поверхности 300 °К критическая величина n_s' для зародышеобразования составляла $1,7 \times 10^{14}$ см⁻², или около 0,2 монослоя, что соответствует $\Delta G_{кр} \approx 12,2$ кдж/см³ (2900 кал/см³) и $\theta = 84^\circ$. Критическая величина n_s' составляла для потока 6×10^{11} или $1,4 \times 10^{12}$ см⁻² сек⁻¹, что указывало на действительное существование метастабильного равновесия между зародышами и отдельными адатомами. Последний результат особенно важен, так как он свидетельствует о пригодности модели зародыш—адатом для анализа образования зародышей².

О микроскопическом контактном угле для серебра на вольфраме в литературе нет сведений, но, повидимому, он близок к 0°

¹ Конечно, зародыши и критические ядра не наблюдались.

² Грец и Паунд [151] недавно подтвердили эти результаты для серебра на вольфраме и изучили температурную зависимость критической степени пересыщения для образования зародышей кадмия на вольфрамовом острье эмиссионного микроскопа. Их результаты согласуются с рекомендованными теоретическими отношениями. Они нашли, что критическая степень пересыщения для осаждения кадмия только около 65 (против $\sim 10^{89}$ для серебра), критическая заселенность адатомов составляет примерно одну десятую монослоя.

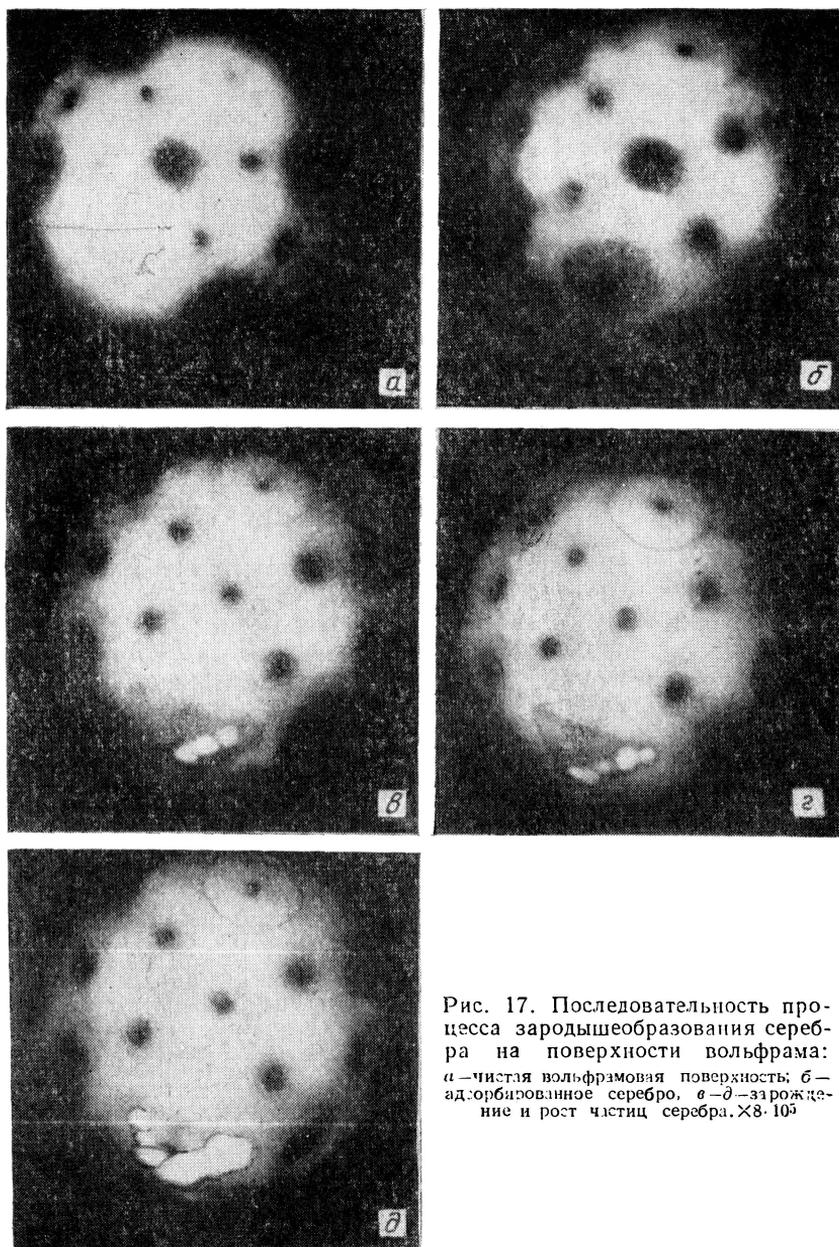


Рис. 17. Последовательность процесса зародышеобразования серебра на поверхности вольфрама: а — чистая вольфрамовая поверхность; б — адсорбированное серебро, в — д — зарождение и рост частиц серебра. $\times 8 \cdot 10^5$

(сообщение Хаменика)¹. Следовательно, θ можно интерпретировать здесь просто как параметр, показывающий величину некоторого препятствия для процесса образования зародышей. В настоящем случае зарождения кристаллов металла на чистой металлической поверхности возможно, что большинство из адсорбированных состояний является скорее положительными анионами (адсорбированными ионами), чем нейтральными адатомами. Если это так, то правильное предположить, что взаимное электростатическое отталкивание предотвращает участие анионов в процессах зародышеобразования и, следовательно, эффективная концентрация адсорбированных состояний гораздо меньше полной. Беккер [157] и Деккер [158] установили, что отношение равновесной концентрации анионов к адатомам равно

$$n_{S_{\text{ион}}}/n_S = \exp(E_{\text{адион}} - E_{\text{адатом}} - E_{\text{ион}} + E_W)/kT, \quad (\text{III.49})$$

причем в нем суммы по состояниям пренебрежимы; $E_{\text{адион}}$ и $E_{\text{адатом}}$ — потенциальные энергии десорбции соответственно для ионов и атомов; $E_{\text{ион}}$ — потенциал ионизации атомов конденсата и E_W — работа выхода с поверхности. Это отношение для системы серебро—вольфрам может быть большим. Хотя значения $E_{\text{адатом}}$ и $E_{\text{адион}}$ неизвестны, можно предсказать, что большая величина $(E_{\text{ион}} - E_W)$ способствует атомной адсорбции вместо ионной и меньше препятствует образованию зародышей. Было бы интересно повторить этот эксперимент с другими парами металлов², у которых разность $(E_{\text{ион}} - E_W)$ больше, чтобы убедиться в достоверности этих результатов. Целесообразно также провести все эти эксперименты в широком интервале температур поверхности.

Киригос и другие [160] изучали образование зародышей меди на поликристалле меди при высоком (10^{-8} н/м², или 10^{-10} мм рт. ст.) и низком (10^{-3} н/м², или 10^{-5} мм рт. ст.) вакууме и

Таблица 3

Коэффициент прилипания β для серебра на меди

Температура, °C		Интенсивность пучка $\text{ат} \cdot \text{см}^{-2} \times$ $\times \text{сек}^{-2}$	Время экспозиции ч	Давление остаточного газа		p/p_e	β
мишенни	источника			н/м ²	мм рт. ст.		
345	536	$4 \cdot 10^8$	48	$< 5,3 \cdot 10^{-7}$	$< 4 \cdot 10^{-9}$	~ 460	1,0
320	540	$4 \cdot 10^8$	72	$\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-5}	~ 1200	0,51
202	556	$1 \cdot 10^9$	48	$\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-5}	$\sim 10^{10}$	0,66
400	740	$2 \cdot 10^{11}$	1—9	$\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}	~ 4700	0,45—0,60

¹ Этот вопрос (данные Моазеда и Митчела) до сих пор остается несколько полемичным, так как оказалось, что угол θ может зависеть от адсорбции примесей.

² Для Au — Mo разность $(E_{\text{ион}} - E_W)$ равна $8 \cdot 10^{-19}$ дж (5 эв) против $4,8 \cdot 10^{-19}$ дж (3 эв) для Ag — W.

проиллюстрировали влияние вакуума на образование зародышей. Они проектировали пучок серебра, содержавшего радиоактивный изотоп, на медную поверхность и измеряли количество сконденсировавшегося серебра счетчиком Гейгера. Результаты представлены в табл. 3.

Значения $\beta < 1$, полученные в экспериментах при низком вакууме, зависели от времени и возрастали с увеличением времени экспозиции. Например, коэффициент β повысился от 0,45 после 1 ч до 0,60 после 9 ч в эксперименте при 400 °С. Таким образом, образование зародышей при низком вакууме происходит со значительно меньшей скоростью, чем при высоком вакууме, даже при гораздо больших пересыщениях. Этот эксперимент доказывает влияние загрязнений на снижение скорости образования зародышей, о чём говорилось в гл. III, 2, а.

Птушинский [161] исследовал образование зародышей серебра на обезгаженной поликристаллической поверхности молибдена в вакууме 3×10^{-9} мм рт. ст. при высоких пересыщениях (температура источника $T_{ист}$ 973—1113 °К, температура поверхности $T_{пов}$ 300—800 °К). В этих условиях¹ коэффициент $\beta = 1$, в то время как в вакууме 10^{-2} — 10^{-4} н/м² (10^{-4} — 10^{-6} мм рт. ст.) он равен 0,9. Для серебра ($T_{ист} = 1090$ °К), падающего на слюду, стекло и монокристаллы германия, при 300 °К коэффициент прилипания соответственно равен 0,89, 0,92 и 0,96. В этих случаях вакуум был 10^{-6} н/м² (10^{-8} мм рт. ст.), система не была тщательно обезгажена, и поэтому эти результаты

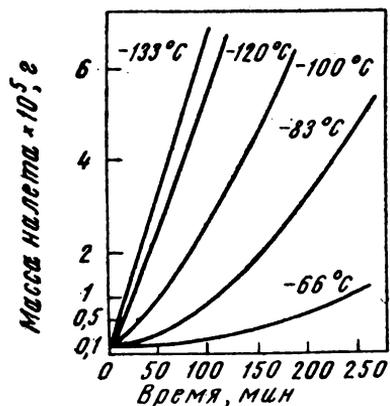


Рис. 18. Конденсация ртути на кварцевом стекле как функция времени

можно объяснить адсорбцией примесей. Альтернативно можно доказать, что они связаны с влиянием несоответствия решеток (III.33).

Майер и Горе [163] осаждали ртуть на поверхность кварцевого стекла в вакууме $\sim 10^{-8}$ н/м² (10^{-10} мм рт. ст.). Скорость конденсации измеряли с помощью микровесов. При интенсивности пучка $6,5 \times 10^{13}$ атомов на 1 см² в секунду и температуре поверхности 133 °С коэффициент β был равен единице. Однако при высоких температурах поверхности (т. е. при уменьшении пересыщения) коэффициент прилипания монотонно повышался от первоначально

¹ Аналогично Гелер и Лусер (частное сообщение), применив метод радиоактивных индикаторов, нашли коэффициент прилипания β равным единице для золота на поликристаллической молибденовой поверхности. Давление остаточного газа было $2,7 \cdot 10^{-7}$ н/м² ($2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.), а интервал температур поверхности и пучка не был указан.

низкой величины (рис. 18). При интенсивности пучка $5,2 \times 10^{14}$ атомов на 1 см^2 в 1 сек и температуре поверхности 66°C коэффициент β изменяется со временем быстрее, чем при низкой интенсивности. Критическая степень пересыщения (вероятно, для образования зародышей на несовершенствах) $(p/p_e)_{\text{кр}} \approx 10$ при потоке $6,5 \times 10^{13}$ атомов на 1 см^2 в секунду и температуре поверхности $\sim (-51^\circ \text{C})$. Маейр и Горе отмечают, что низкая критическая степень пересыщения в этом случае обусловлена низкой энергией связи. Величина $\beta=1$, полученная при температуре поверхности -133°C , показывает, что гипотеза «горячих атомов» Сирса и Кана [47] неприменима. Эти результаты могут быть интерпретированы как подтверждение уравнений (III.12) и (III.20).

При низких температурах поверхности средняя длина свободного пробега для поверхностной диффузии велика [см. (I.10) и (IV.38)] и расстояния между ядрами малы благодаря большой скорости образования зародышей, которая обусловлена высоким пересыщением. Таким образом, все атомы, падающие на поверхность, адсорбируются и могут диффундировать к растущему ядру.

При высоких температурах поверхности средняя длина свободного пробега для поверхностной диффузии мала [(I.10), (IV.38)] и скорость образования зародышей низка (низкое пересыщение), так что некоторые атомы могут десорбироваться до того, как продиффундируют к растущему ядру. Однако со временем может образоваться много ядер, и коэффициент β станет равным единице. Эти случаи, в которых первоначально малая величина β монотонно возрастает до определенной величины—единицы, показывают, что на поверхности кварцевого стекла имеются участки с различной каталитической силой, как и предсказывалось при анализе уравнения (III.38). Эта интерпретация предполагает, что участки с высокой каталитической активностью проявляют критическую степень пересыщения по уравнению (III.38) ≈ 10 ; с другой стороны, общее зародышеобразование на поверхности при критической степени пересыщения 10^{10} ($\beta=1$) хорошо согласуется с уравнением (III.12) или (III.20)

Эксперименты в низком вакууме¹

Кнудсен [164], используя хлорид аммония, ртуть, цинк, кадмий, магний, медь и серебро, и Вуд [24], используя ртуть, кадмий и йод, провели опыты, в которых парциальные давления перечисленных материалов устанавливали над стеклянной поверхностью, содержащей температурный градиент. Была обнаружена критическая температура поверхности, выше которой конденсация не происходит, даже если система пересыщена. Харитон и Семенов [165] осаждали кадмий на парафине, плицеине и слюде. Они тоже

¹ Во всех работах, рассматриваемых в этом разделе, остаточный вакуум был 10^{-2} — 10^{-4} н/м² (10^{-4} — 10^{-6} мм рт. ст.).

нашли критическую температуру для конденсации, которая слегка менялась при изменении интенсивности атомного потока, падающего на поверхность. Используя вышеуказанные работы, Френкель [139] развил теорию конденсации, которая предшествовала более стройной теории, изложенной в гл. III, 2. Принципиальное различие между двумя теориями состоит в том, что Франкель считает активированные состояния дублетами атомов, а не многоатомными агрегатами и игнорирует статистический фактор.

Эстерман [166] рассматривал конденсацию атомного пучка кадмия на мишенях из поликристаллов серебра и меди как функцию интенсивности пучка и температуры и показал, что в самом деле критические условия образования зародышей зависят от $(p/p_e)_{кр}$, которые в свою очередь зависят от интенсивности пучка и температуры. Помещая охлажденную коллимирующую щель между источником пучка и мишенью, он установил, что адатомы мобильны. Эстерман отмечает, что площадь, на которой проис-

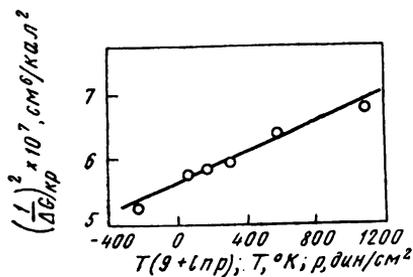


Рис. 19. Зависимость $\Delta G_{vкр}$ от температуры при осаждении кадмия на меди, уравнение (III. 12)

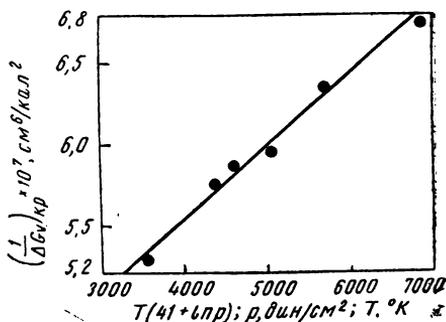


Рис. 20. Зависимость $\Delta G_{vкр}$ от температуры при осаждении кадмия на меди, уравнение (III. 20)

ходило осаждение, была всегда несколько меньше, чем действительная площадь, бомбардируемая пучком.

Используя технику тепловых пучков, Кокрофт [167] измерил критическое пересыщение для осаждения кадмия на поликристалле меди в интервале значений p и T . Его метод был несколько косвенным и заключался в том, что он проектировал тепловой пучок на гладкую поверхность и повышал его интенсивность до величины необходимой для осаждения. Но вместо того, чтобы рассматривать этот поток как критический и использовать его для расчета $(p/p_e)_{кр}$, он брал только поток на поверхности у периферии диска конденсированного металла при достижении им максимального диаметра. Фактически же этот поток не относился к процессу образования зародышей, а представлял собой поток, возмещающий потери, связанные с поверхностной диффузией от периферии в стационарном состоянии. К счастью, однако, в данном эксперименте этот поток незначительно меньше (на фактор порядка 0,5), чем

истинный критический поток пучка. Паунд и другие [142] показали, что данные Кокрофта следуют уравнению (III.12) или (III.20) (рис. 19 и 20). В работе Кокрофта при температуре поверхности 103°K $\Delta G_{v, \text{кр}}$ было идентично для осаждения на поликристаллах меди, серебра и стекла. Он интерпретировал это как образование зародышей на общих примесях адсорбата. Кокрофт повторил эксперимент с системой Cd—Ag на поверхности свежеосажденного поликристаллического серебра и получил значение $(p/p_e)_{\text{кр}}$ в десять раз меньше. Таким образом, вероятно, что θ , $\Delta G_{\text{дес}}^*$ и $\Delta G_{v, \text{кр}}$ следует отнести к моделям 1 или 2 (рис. 15).

Янг и другие [168] изучали образование зародышей натрия из атомного пучка на поликристаллическом серебре, платине, меди, никеле и хлориде цезия в интервале p и T . Их результаты (по сообщению Храски) описываются уравнением (III.12) (рис. 21) и обнаруживают еще лучшее соответствие с уравнением (III.20) (рис. 22). Осаждение на металлических поверхностях интерпрети-

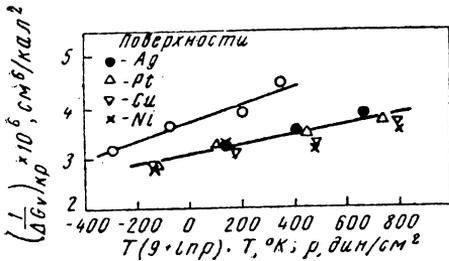


Рис. 21. Зависимость $\Delta G_{v, \text{кр}}$ от температуры при осаждении натрия на различных поверхностях, уравнение (III.12)

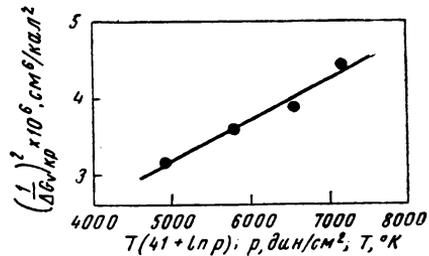


Рис. 22. Зависимость $\Delta G_{v, \text{кр}}$ от температуры при осаждении на CsCl, уравнение (III.20)

ровали как образование зародышей на примесях адсорбата, причем предполагали, что в хлориде цезия примесей было меньше. Результаты этого эксперимента Кокрофта представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Величины θ и $\Delta G_{\text{дес}}^*$, полученные из уравнения (III.12)

Осаждение	$\sigma_{\text{с-в}}$ эрг/м ²	θ , град	$\Delta G_{\text{дес}}^*$ ккал/г-атом
Na на металлах	350	101	5,750
Na на CsCl	350	81	4,220
Cd на Cu	760	99	10,300

¹ Отмечено, что относительно высокая величина $\Delta G_{\text{дес}}^*$ предотвращает использование уравнения (III.24) для модели двумерного газа.

Сирс и Кан [47] считают, что большие величины критического пересыщения связаны с тем, что адатомы заметно «горячее», чем поверхность, т. е. имеют температуру, промежуточную между

Таблица 5

Величины θ и $\Delta G_{\text{дес}}^*$, полученные из уравнения (III. 20) [170]

Осаждение	σ_{c-v} эрг/см ²	θ , град	$\Delta G_{\text{дес}}^*$ ккал/г-атом
Na на CsCl	310	125	2,300
Cd на Cu	700	141	17,200

источником и поверхностью. Но, как отмечено в разделе о термической аккомодации, эта гипотеза неверна с теоретической точки зрения, так как время релаксации для термического уравнивания адатома с поверхностью не может быть больше среднего времени оседлой жизни адатома на поверхности. Кроме того, обосновывая эту гипотезу, они рассмотрели случай образования зародышей серебра на окиси кремния [47] и установили, что степень критического пересыщения $(p/p_e)_{\text{кр}} \approx 10$ при температуре поверхности 850 °С. Экстраполируя это число с помощью уравнения (III.42), они получили критическую степень пересыщения при 192 °С, равную 10^6 , что противоречит работам Янга и других [168, 183], у которых эта величина для зародышеобразования серебра на стекле при 192 °С составляла 10^{12} . Однако Храска показал, что степень критического пересыщения, равная 10 при 850 °С, относится скорее к остановке образования усов серебра на поверхности окиси кремния, чем к зарождению кристаллитов серебра на стекловидной поверхности окиси кремния, а критическая степень пересыщения, равная 100 при 850 °С, полученная теоретически с помощью уравнения (III.20), экстраполируется примерно до 10^{12} при 192 °С¹. Таким образом, необходимость в гипотезе «горячих атомов» исчезает, по крайней мере, для настоящего случая большой энергии связи.

Храска [23] экспериментами, в которых критические пересыщения для зародышеобразования кадмия на меди и стекле измеряли как функцию температуры пучка, показал, что температура пучка не влияет на кинетику зародышеобразования. Следовательно, как уже предполагалось в гл. III, неполная термическая аккомодация при таком зародышеобразовании не происходит.

Родин [171] измерил $(p/p_e)_{\text{кр}}$ как функцию от p и T для конденсации алюминия на хлориде натрия, слюде и стекле. Поскольку приемлемая теория образования зародышей не была еще развита, он представил свои результаты в виде зависимости $\lg p_{\text{кр}}$ от

¹ Действительно, величина $(p/p_e)_{\text{кр}} = 100$ согласуется с описанием экспериментов Сирса [169].

$1/T$ и получил прямую линию¹. Кнудсеновская величина интенсивности пучка была рассчитана из старых данных по давлению пара. Пересчет (сообщение С. Дж. Храски) с использованием более новых данных по давлению пара [172] дал результаты, которые не могут быть интерпретированы по графику зависимости $\lg p_{кр}$ от $1/T$. Исследования Родина показывают, что каталитическая сила этих поверхностей при конденсации на них Al повышается в следующей последовательности: стекло (100), NaCl (110), слюда (110), NaCl (100), слюда (111).

Гюнтер [173] определил коэффициент прилипания как функцию интенсивности пучка для SiO и V_2O_5 на поликристаллической поверхности железа, на которой поддерживали температурный градиент. Из кривой зависимости β от интенсивности пучка он нашел критическую интенсивность пучка для образования зародышей при конденсации SiO. Его данные показывают, что критическое пересыщение для образования зародышей повышается с уменьшением температуры поверхности, как предсказывает уравнение (III.20). Однако результаты для V_2O_5 показывают, что график зависимости β от интенсивности пучка при постоянной температуре поверхности неоднозначен, что полностью расходится с теорией. Гюнтер предположил, что на его результаты могла повлиять адсорбция примесей. Возможно, что процессы образования зародышей могли быть усложнены реакциями между адсорбированными состояниями на поверхности.

Иех, Зигель и Уэллс изучали начальные стадии конденсации кадмия и серебра на поверхности слюды. Осадив эти металлы в течение фиксированного времени в вакууме 10^{-3} н/м² (10^{-5} мм рт. ст.), считали число ядер с помощью электронной микроскопии реплик поверхности. Они измеряли не абсолютную скорость образования зародышей, а скорее скорость, на которую влияет образование зародышей, рост и агломерация кристаллитов. В их работах число кристаллитов на единице площади повышалось с уменьшением температуры поверхности в соответствии с уравнением (III.19), а образование зародышей происходило преимущественно у дефектов, таких как ступени на слюдяной поверхности, в соответствии с уравнением (III.35) или (III.38).

Фрей и Нильсон [176] конденсировали цинк на стекло в вакууме $\sim 10^{-3}$ н/м² (10^{-5} мм рт. ст.) и нашли, что требовались высокие пересыщения для образования зародышей на поверхности свежепереплавленного стекла, которая, как показала электронная микроскопия реплик, была свободна от несовершенств. На других стеклянных поверхностях зародыши образовывались при низких пересыщениях у несовершенств, таких как ямки и цара-

¹ Из уравнения (III. 20) видно, что наклон такой кривой должен быть равен

$$\left\{ (16\pi\sigma_{с-в}^3 \Omega^2 \Phi_3(\theta)/3k^2) / [kT (\ln C_1 + \ln p) + \Delta G_{дес}^* - \Delta G_{п.д.}] \right\}^{1/2}.$$

и в узком температурном интервале должен быть постоянным.

пины, в соответствии с уравнением (III.38). Но даже на этих поверхностях необходимы были высокие пересыщения, если стекло было «отравлено» углеводородами, что обнаруживало влияние примесей.

Вегенер [177] изучал образование зародышей и рост кристаллов калия на кварцевой поверхности. В том случае, если происходило образование зародышей, коэффициент прилипания был равен единице при $T_{\text{ист}}=60^\circ\text{C}$ и $T_{\text{пов}}=-180$ или 21°C . При $T_{\text{ист}}=60^\circ\text{C}$ измеренное отношение $(p/p_e)_{\text{кр}}$ равнялось 1,008 для $T_{\text{пов}}=36^\circ\text{C}$.

Девьен использовал метод радиоактивных индикаторов для измерения коэффициента прилипания при низкой интенсивности пучка сурьмы (от 10 до 10^2 монослоев в секунду) на стекле, меди, алюминии и слюде [178, 179]; кадмия на меди, стекле, алюминии и слюде [179]; золота на меди, стекле и алюминии [180] и серебра на стекле [181]^{1,2}. Типичные для его работ результаты для сурьмы представлены в табл. 6.

Таблица 6

Коэффициент прилипания β для сурьмы на меди и на стекле в зависимости от средней толщины налета

Температура поверхности °C	Медь		Стекло	
	толщина Å	β	толщина Å	β
20	1,9	0,401	1,3	0,311
	2,2	0,417	2,6	0,307
	94,3	0,640	31,7	0,464
	209	0,771	132	0,768
	341	0,763	497	0,829
	438	0,772	—	—
120	—	—	0,106	0,046
	—	—	0,47	0,012
	—	—	1,1	0,053
	—	—	109	0,122
170	0,63	0,291	—	—
	4,5	0,325	—	—
	12,2	0,52	—	—
	132	0,768	—	—

¹ Осадок на поверхности основы состоял из большого количества маленьких кристаллитов.

Точные значения интенсивности пучка в работе не приведены, поэтому можно заключить, что скорость образования зародышей была малой при низких интенсивностях пучка. Расстояние между

¹ Эта работа включена в обзор [181].

² Металлические поверхности были поликристаллическими

ядрами было велико и много адсорбированных атомов повторно испарялось до того, как они могли продиффундировать к растущему ядру. По мере протекания эксперимента образовывалось много ядер и вероятность повторного испарения уменьшалась. При низких интенсивностях пучка очень вероятно, что зародышеобразование на примесях снижало скорость образования зародышей. Действительно, Гарин и Прунье [182] обнаружили, что, когда стеклянная поверхность очищена газовым разрядом, коэффициент β приближается к единице для кадмия в экспериментальных условиях, подобных тем, в которых Девьен [179] нашел $\beta \ll 1$. Янг и другие [183] измерили β для серебра на поликристаллическом золоте и стекле и получили результаты, показанные на рис. 23. Они использовали метод радиоактивных индикаторов и

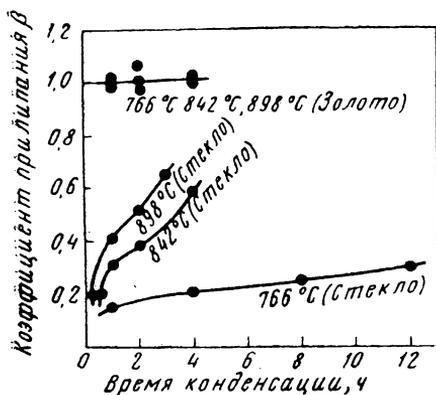


Рис. 23. Коэффициент прилипания β при осаждении серебра на золоте и стекле (температура мишени 192 °С; температуры тиглей указаны в графике)

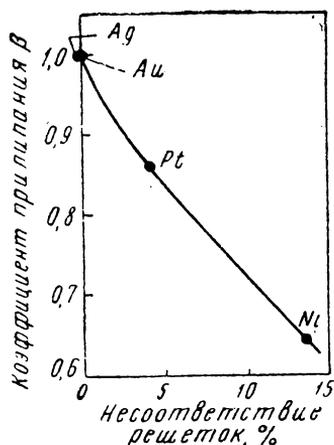


Рис. 24. Коэффициент прилипания β атомов серебра на различные поликристаллические поверхности как функция несоответствий решеток

интенсивность пучка 10^{-4} — 10^{-2} монослоев в секунду. Было установлено, что β растет с увеличением средней толщины налета на стекле. После одного часа при температуре поверхности 192 °С и интенсивности пучка $\sim 10^{13}$ атомов на см^2 в секунду коэффициент β имеет величину, указанную на рис. 24. Снижение β с увеличением числа дефектов решетки может быть связано с влиянием $\sigma_{с-х}$ согласно уравнениям (III.33) и (III.34). Адсорбция примесей, снижающая скорость образования зародышей, согласно модели, изображенной на рис. 15, повышается, вероятно, в последовательности: золото, платина, никель.

Фраунфельдер [184], тоже работая с радиоактивными индикаторами, при низких интенсивностях пучка (10^{-5} — 10^{-2} монослоев в секунду) получил $\beta = 0,3$ — $0,6$ для осаждения серебра на меха-

нически очищенных серебрянных или слюдяных поверхностях. В случае конденсации на свеженапыленной серебрянной поверхности β был $0,4 \div 0,6$. Для кадмия, осаждаемого на механически очищенном стекле, слюде или монокристаллических поверхностях металлов, коэффициент прилипания составлял от $0,0001$ до $0,01$. Но для свеженапыленных серебрянных, медных или золотых поверхностей β имеет величину от $0,3$ до $0,6$. Таким образом, эта работа показывает, что адсорбция примесей сильно влияет на вероятность прилипания.

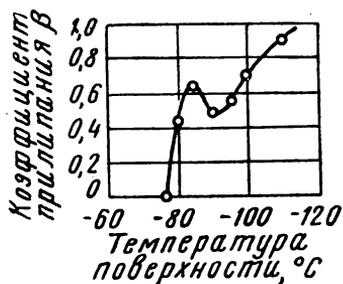


Рис. 25. Коэффициент прилипания β для ртути, падающей на никель, в зависимости от температуры поверхности ($\tau = 15$ мин)

Уолтер [185], измерив коэффициент прилипания ртути на поликристаллическом никеле при интенсивности пучка $\sim 10^{16}$ атомов на 1 см^2 в секунду, пришел к выводу, что коэффициент прилипания зависит от времени, а также от температуры поверхности, как показано на рис. 25. Он считает, что при очень низких температурах поверхности атомы ртути прилипают куда бы они ни попали; при промежуточных температурах коэффициент диффузии ртути на гранях ртути был так мал, что часть атомов ртути испарялась до того как достигала места роста, что объясняет провал кривой (рис. 25)¹; при высоких температурах скорость образования зародышей была мала и давала $\beta \approx 0$. Эксперимент Уолтера не дает количественных данных, но вскрывает те сложности, которые встречаются при определении коэффициента прилипания.

Были получены и другие значения коэффициентов прилипания (186).

6. Другие экспериментальные наблюдения

Эпитаксия

Изучение эпитаксиальных отношений между тонкими пленками или дисперсными осадками и поверхностями подходит для гетерогенного образования зародышей. При эпитаксии максимальная скорость образования характерна для ядер с эпитаксиальной ориентацией.

В отношении теории зародышеобразования к эпитаксии много неясностей. Перед тем как рассмотреть экспериментальные результаты, отметим основные выводы, вытекающие из гл. III, 2 и относящиеся к эпитаксии:

¹ Эта часть его объяснения кажется очень маловероятной.

1. Для образования эпитаксии когерентное образование зародышей требуется не обязательно; она может образоваться как при когерентном, так и при некогерентном образовании зародышей.

Единственное требование — это, чтобы частная ориентация давала низшую межфазовую свободную энергию и, следовательно, низшую свободную энергию активации ΔG^* и гораздо большую скорость образования зародышей, чем для любой другой ориентации. Например, при использовании куполообразной модели $\Phi_3(\theta)$ в уравнении (III.6) должно быть минимальным при эпитаксиальной ориентации. Правда, когерентность или полукogerентность снижает $\Phi_3(\theta)$ в результате механизма, описанного в связи с уравнениями (III.33) и (III.34); однако для эпитаксии это снижение несущественно. В рамках дискообразной модели величины σ_{c-v} и $(\sigma_{c-v} - \sigma_{c-x} - \sigma_{x-v})$ в уравнении (III.41) при эпитаксиальной ориентации должны быть минимальными. Кogerентность или некогерентность могут способствовать достижению минимума, как указывали при рассмотрении уравнения (III.46).

2. Кogerентное образование зародышей происходит только при высоких пересыщениях, когда $|\Delta G_v| \gg C_3 \delta^2$ (III.34); в противном случае происходит полукogerентное или некогерентное образование зародышей. Таким образом, для данной интенсивности пучка низкая температура поверхности способствует когерентному образованию зародышей.

3. Даже если происходит когерентное образование зародышей, дислокации могут вступать в поверхность раздела до процесса роста и делать ее некогерентной. Это аналогично переходу от когерентности к полукogerентности в процессе роста осадка из твердого раствора [187].

4. При достаточно высоких пересыщениях многие ориентационные отношения влияют на скорость образования зародышей, нарушая эпитаксию. При высоких пересыщениях многие ориентации, порожденные быстрым ростом поликристаллов, исключают возможность эпитаксиального зародышеобразования (см. гл. IV).

5. Наконец, эпитаксия может образовываться из растущих кристаллов или при кристаллизации осадка.

Таким образом, можно с определенностью предсказать, что, когда эпитаксия зависит только от образования зародышей, всегда должна быть «переходная» температура, особенная для специфической системы поверхности и конденсата, ниже которой не найдено преимущественной ориентации. Эта переходная температура должна повышаться с ростом интенсивности пучка. Теория, описанная в гл. III.2, позволяет качественно оценить относительные величины переходных температур для различных случаев.

Зайферт [188], Бассетт и другие [15] и Пэшли [190] сделали обзоры работ по эпитаксии. Авторы двух последних обзоров заключили, что когерентное образование зародышей не играет роли в образовании эпитаксии, и не считались с межфазовой моделью

[147, 148, 191], предлагаемой для когерентного зародышеобразования. Их заключение основано на том, что кристаллы часто изолируют трехмерные полости и что обнаружить когерентные решеточные натяжения в этих кристаллах методом электронной и рентгеновской дифракции невозможно. Однако эти наблюдения проводили на кристаллитах, которые выросли до определенных размеров после зародышеобразования. С точки зрения, изложенной в п. 3 отмеченных выше выводов, доказательство относительно отсутствия натяжения недостаточны, чтобы исключить когерентное образование зародышей. Двумерные ядра могут расти в трехмерных кристаллитах, а поэтому существование таких кристаллов не исключает когерентного образования зародышей.

Кратко перечислим важнейшие экспериментальные результаты. Ряд авторов (см. [171, 192—194]) получил доказательство того, что для эпитаксии металлических пленок необходимы высокие температуры поверхности и что ниже критической температуры преимущественной ориентации не существует. Из последних работ [15, 195, 157] следует, что на переходные температуры влияют не только конденсат и поверхность, но и пересыщение, температура поверхности и чистота поверхности. Действительно, Слуп и Тиллер [197] на примере осаждения серебра чистоты 99,999% на грани (001) NaCl в вакууме; 10^{-3} н/м² (10^{-5} мм рт. ст.) установили, в соответствии с вышеуказанными предсказаниями, что минимум температуры поверхности для образования монокристаллической эпитаксической пленки повышается с повышением скорости осаждения (т. е. пересыщения).

Шульц [198] изучал образование зародышей и рост галогенидов щелочных металлов на монокристаллических поверхностях из других галогенидов щелочных металлов и получил электронно-микроскопическое подтверждение, что двумерное зародышеобразование происходит при нарушениях $\delta' < 20\%$, а трехмерное — при $\delta' > 20\%$. Бассет и другие [15] привели несколько других примеров образования двумерных кристаллитов. Однако они заметили, что в большинстве случаев кристаллы были трехмерными. Как отмечалось выше, последние наблюдения были сделаны после некоторого роста кристалла и, таким образом, не исключалось двумерное образование зародышей.

Мэттьюс [199] методом электронной микроскопии наблюдал межфазовые дислокации [147, 148], которые обеспечивают полукogerентность у поверхности раздела между плоскостями (001) тонких пленок сульфида и селенида свинца. Пленки толщиной ~ 100 нм (1000Å) осаждали из пара одну на другую. Анализ показал, что дислокации имели векторы Бюргера типа $1/2a \langle 110 \rangle$ и 96% решеточных нарушений было занято межфазовыми дислокациями, т. е. в уравнении (III.33) $(\delta' - e)/\delta' = 0,96$. Мэттьюс производил наблюдения через некоторое время после осаждения, так что образование зародышей могло происходить с полукogerентной поверхностью раздела фаз или с когерентной поверхно-

стью раздела, которая в течение или после роста зародышей становилась полукогерентной. Дислокации у поверхности раздела между некоторым неизвестным осадком и бромидом хрома наблюдали Делавиньетт и другие [200]

Связь между эпитаксией и образованием зародышей была установлена в работе Брайента и других [201]. В этой работе определяли каталитическую силу аэрозолей различных кристаллических веществ в образовании зародышей воды и льда, помещая для этого аэрозоли в камеру Вильсона. Изучая гетерогенное зародышеобразование льда в паре на макроскопических кристаллах этих материалов, обнаружили одинаковые результаты для относительной каталитической силы. Было найдено также, что все наиболее сильные катализаторы имеют эпитаксиальные отношения со льдом, которые делают поверхность раздела с малыми несоответствиями решеток. Таким образом, некоторая степень когерентности в зародышеобразовании кажется возможной.

Из сказанного ранее можно сделать вывод о том, что рассмотрение многих положений эпитаксии может быть выполнено с точки зрения теории гетерогенного образования зародышей. Но для определения точных количественных отношений между эпитаксией и гетерогенным зародышеобразованием необходимо изучить эпитаксию осадков, полученных в интервале значений p и T , остаточного вакуума и при различной ориентации поверхности. В зависимости от того, удовлетворяют ли измеренные величины $\Delta G_{\text{зкр}}$ уравнению (III.20) или (III.45), можно определить, происходит ли двумерное или трехмерное образование зародышей.

Недавно Уолтон [188, 189] и Родин и Уолтон [217] рассмотрели распространение теории зародышеобразования на область $1 < i^* < 20$. Они подошли к проблеме через малый канонический ансамбль и рассмотрели зародыши как адсорбированные макромолекулы. Их результаты формально идентичны с уравнениями (III.6) и (III.16). Конечно, для таких малых агрегатов следует предпочесть именно такой подход. Однако относительно своих этих статистических выводов [87, 188, 189, 217] следует отметить огромные трудности даже в качественной оценке внутренних сумм по состояниям и потенциальных энергий [196]. По-видимому, низкие пересыщения и высокие температуры поверхности, которые получаются при больших величинах i^* , требуются для эпитаксии. Таким образом, модель Уолтона и Родина [188, 189, 217] для эпитаксического осаждения кажется сомнительной. Это несоответствие предполагает необходимость экспериментального разрешения. Тем не менее вывод Родина и Уолтона [217] может оказаться очень полезным в описании прерывистых изменений в свойствах ядра малого размера.

Аморфные осадки и метастабильные кристаллы

Как было отмечено в гл. III.2, при очень низких температурах подвижность адатома так мала, что может образоваться аморфный

осадок. Состоит ли такой осадок из мельчайших кристалликов или нет, несущественно. Пока нет дальнего порядка его свойства должны казаться свойствами жидкости или аморфного вещества. Семенов [202] предположил, что гетерогенное образование зародышей всегда происходит с образованием аморфной пленки, в которой и происходит последующее зарождение кристаллов. С точки зрения работы Моазеда и Паунда [145] такая возможность для большинства металлов вероятна только при очень низких температурах¹, когда $\Delta G_{п.д}^* \gg kT$.

Согласно Баккелю [15], медь, алюминий, свинец, таллий, ртуть, цинк и олово образуют тонкие кристаллические пленки из пара на коллодиевой поверхности при температуре ниже 2 °К. Висмут образует аморфные пленки при 2 °К < T < 15 °К и кристаллические пленки при температуре выше 15 °К; галлий ведет себя аналогично. Германий и кремний образуют аморфные пленки почти до комнатной температуры. При температуре от 20 до 80 °К осаждаются метастабильные высокотемпературные фазы галлия; метастабильное белое олово образуется при низкой температуре в соответствии с «законом состояний» Оствальда [152] (см. гл. III, 2).

Гейбергер [204] наблюдал, как сурьма, осаждаемая на стекло при температурах от —50 °С до комнатной, зарождалась и росла в виде шаровых сегментов, аморфных, когда средняя толщина осадка < 20 нм (200 Å), и имеющих гексагональную кристаллическую структуру, когда толщина осадка становилась большей.

Палатник и Комник [205] изучали осаждение висмута на стеклянной поверхности при 30 °С < T < 250 °С. Оказалось, что при данном пересыщении кристаллиты висмута зарождаются при температуре ниже критической. При более высокой температуре зарождается и растет жидкость, которая затем переходит в твердое состояние. Это показывает влияние капиллярности на зарождение метастабильной фазы, как обсуждалось в гл. III, 2а в связи с законом состояний Оствальда. Этот эффект легко объясняется с помощью элементарной теории зародышеобразования: при достаточно низкой температуре повышение $\Delta G_{v,кр}$, полученное при зарождении кристаллов вместо жидкости, превосходит повышение δ_{c-v} и $\Phi_3(\theta)$ [см. уравнение III.6)]; это снижает ΔG^* и ускоряет процесс образования зародышей. Палатник и Комник построили график зависимости критического давления при зарождении жидкости и твердого вещества как функцию 1/T и отметили подобие с обычной фазовой диаграммой висмута (рис. 26).

В подобном исследовании Брайент и другие [201] изучили эпитаксиальное осаждение льда на различных поверхностях и установили, что ниже —6 °С лед зарождается и растет в виде пла-

¹ Под «низкой» температурой подразумевается температура низкая относительно характеристической температуры для подвижности атомов. Следовательно, это свойство материала.

стинок у макроскопических ступеней на основной плоскости PbJ_2 . Ниже $-20^\circ C$ пластинки образуются у макроскопических ступеней на основных плоскостях CdJ_2 . Такие же результаты бы-

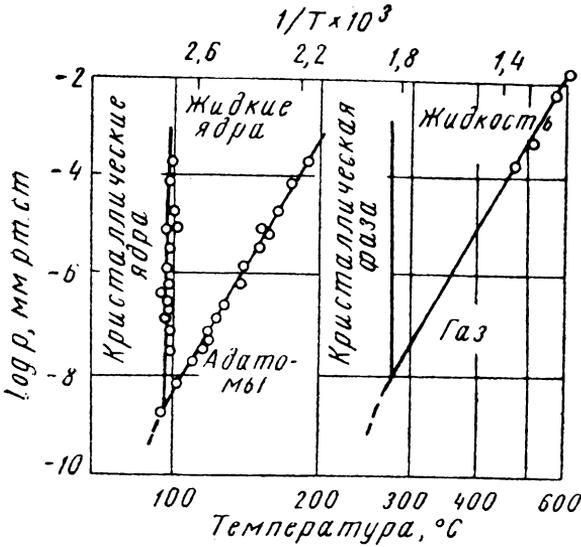


Рис. 26. Критическое давление для образования зародышей висмута на стеклянной поверхности и фазовая диаграмма висмута

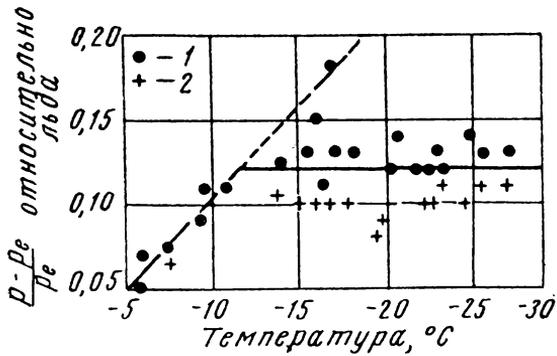


Рис. 27. Условия температуры и пересыщения, при которых ориентированные кристаллы льда появляются на кристаллах AgJ (линия под 45° соответствует насыщению относительно воды): 1—образование кристаллов льда; 2—осаждение отсутствует

ли получены для AgJ , CuS , J_2 , HgJ_2 , кальцита, мусковита и брусита. В двух случаях AgJ и CdJ_2 , появление льда рассматривали как функцию пересыщения и температуры поверхности. Результаты для AgJ , представленные на рис. 27, показывают, что при

температуре ниже -12°C кристаллы льда появляются, когда воздух недосыщен относительно воды, но пересыщен относительно льда на 12%. При температуре между -4° и -12°C лед появляется только, когда воздух был пересыщен относительно воды. Таким образом, между -4° и -12°C начальный осадок мог быть жидкой водой, которая превратилась в лед при последующем росте.

Образование зародышей на несовершенствах решетки

В работе Брайента и других [201] было отмечено, что лед зарождается у изломов ступеней при пересыщении 10—20%, в то время как на гладких поверхностях низких индексов зарождение льда происходит только при более высоких пересыщениях (100%). Андраде и Мартиндэйл [206] готовили тонкие пленки серебра и золота методом распыления и получили микрографии, которые показывают предпочтительное образование зародышей у трещин на кварцевых или стеклянных поверхностях. Мец и Лад [207] осаждали золото, серебро и цинк на поверхности сколов низких индексов из NaCl или KBr. Преимущественное зародышеобразование происходило у царапин и в начале и вдоль трещин раскалывания. Подобные исследования были проведены Фреем и Нильсеном [176] для цинка на стекле. Преимущественное зародышеобразование у царапин и трещин может быть объяснено с помощью теории, изложенной в гл. III, 2, а.

Когда сколотые кристаллы галогенидов щелочных металлов [207] отжигали перед осаждением при $0^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$, ядра образовывались рядами; число ядер было больше, если поверхность была облучена. С точки зрения этих фактов и работы Джиллмана по дислокациям в LiF [208] вероятно, что образование зародышей на поверхностях низких индексов вдали от царапин и трещин катализировалось дислокациями.

Моссоп [209] на примере аэрозолей CaCO_3 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Д'Альбе [210] на примере аэрозолей CdI_2 исследовали силу катализаторов при конденсации воды и льда в камере Вильсона. Они наблюдали, что только капельки воды зарождаются при конечных температурах от -4° до -24°C . Однако, если частицы катализатора были переохлаждены в результате большого расширения до конечных температур в интервале от -24 до -40°C , при которых в камере Вильсона появлялся лед, затем нагреты выше 0°C , когда макроскопический лед плавился, то последующее расширение давало ядра льда при (-4) — $(-24)^{\circ}\text{C}$. Это указывает на то, что лед сохранялся в микрополостях, в частицах катализатора, и впоследствии при зарождении льда действовал как сильный катализатор (см. гл. III, 2, а) [150].

Бассетт [15, 211] исследуя поверхности скола, на которые осаждал золото, заметил, что преимущественное зарождение кристаллов золота происходит у мономолекулярных ступеней. Но при осаждении золота на поверхности скола слюды такого предпочти-

тельного зарождения Бассетт не наблюдал. По-видимому, эти явления могут быть поняты с точки зрения теории Шакраверти и Паунда [151] (гл. III, 2, а).

Влияние тепловой скорости падающих атомов

Как обсуждалось в гл. I и III, 3, а, падающие атомы должны быстро, за период нескольких колебаний на поверхности, прийти в термическое равновесие с нею. Далее, они прилипают к поверхности за большее время, чем период нескольких колебаний, когда $\Delta G_{\text{дес}}^* \gtrsim kT$. Сирс и Кан [47] предположили, что в экспериментах Янга и других [168] адатомы сохраняли часть своей начальной кинетической энергии и, следовательно, повторно испарялись со скоростью, большей, чем следует из температуры поверхности. Однако, если учесть большие величины $\Delta G_{\text{дес}}^*$ (табл. 5 и 6), полученные из опытных данных, то возможна лишь ничтожная потеря адатомов за счет такого механизма (см. гл. I).

Азиз и Скотт [212] осаждали серебро на стекло из высокоэнергетического направленного пучка и низкоэнергетического пучка, который отражался от тефлона или диффундировал через азот. Большее число ядер для данного количества осадков обнаружено в случае низкоэнергетического пучка. Эти результаты были интерпретированы как свидетельство того, что адатомы сохраняют некоторую кинетическую энергию при адсорбции. Холланд [213] считает, что в данном опыте меняется температура поверхности, а присутствие остаточного газа влияет на частоту зародышеобразования. Таким образом, результаты Азиза и Скотта не однозначно указывают на сохранение кинетической энергии адатома.

Влияние ориентации пучка

Эванс и Уилмен [215] для железа на стекле и Мельникова и другие [216] для магния, кадмия и цинка на стекле и поликристаллической меди установили, что, когда пленка растет из атомного пучка, толщина ее развивается с преимущественной ориентацией, которая связана с углом падения пучка. Это может влиять на рост кристаллов.

Потери адатомов в результате их диффузии в глубь вещества

Киригос и другие [160] для серебра на поликристаллической меди при 400 °С, Глоссоп и Пэшли (не опубликовано, см. [15]) для меди на поликристаллическом золоте при комнатной температуре и Зигель и Петерсон [15] для меди на углероде при 350 °С наблюдали при указанных условиях потери адатомов в результате диффузии в глубь вещества.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство из измерений коэффициента прилипания, относящихся к зарождению кристаллов из пара на поверхности, согласуется с общей теорией, которая предполагает метастабильное равновесие между отдельными атомами и многоатомными зародышами на поверхности и приписывает макроскопические термодинамические свойства малым агрегатам. Существует много доказательств того, что атомы подвижны на поверхности и что они могут повторно испаряться, если ее температура не слишком низка.

Как и при гомогенном зародышеобразовании, в паре большая статистическая поправка к свободной энергии образования, вызванная вращением и поступательным движением зародышей, необходима только в случае высоких температур поверхности, когда энергия их связи мала. Статистическая поправка, описываемая уравнением (III.14) или (III.21), подобна поправке на поступательное движение при гомогенном зарождении в паре и представляется не очень важной. Но важно также рассмотреть зародышеобразование в паре без учета неполной термической аккомодации или временной проблемы в образовании зародышей на поверхности. Только два исследования [167, 168], в которых критическое пересыщение измеряли как функцию температуры поверхности, количественно подтверждают справедливость уравнений (III.12), (III.20) и (III.26). Но даже в этих случаях точная роль адсорбции примесей не была определена. Единственный эксперимент, в котором образование зародышей [135] исследовали количественно, был проведен на совершенно чистой металлической поверхности в узком интервале температур поверхности.

Пересыщение, требуемое для заметной скорости образования зародышей, велико и сильно зависит от конденсата и от поверхности. При неметаллических или загрязненных металлических поверхностях зарождению металлических кристаллов препятствует межфазовая свободная энергия, требуемая для образования ядра критического размера. Влияние адсорбированных загрязнений обычно заключается в снижении каталитической силы зародышеобразования поверхности.

Образование зародышей происходит преимущественно на плотноупакованных поверхностях. Несоответствие решеток между конденсатом и поверхностью незначительно влияет на повышение термического активационного барьера для образования зародышей.

Важнейшие качественные результаты по изучению эпитаксии могут быть получены из теории образования зародышей (гл. III, 2). Возможно, что эта теория окажется приемлемой для описания осаждения аморфных пленок и метастабильных кристаллов.

Большой интерес представляет мало исследованная кинетика образования зародышей у несовершенств на поверхности. Спорное влияние термической скорости падающих атомов также должно привлечь внимание экспериментаторов.

IV. РОСТ И ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

Идеи, развитые ранее, применены в этом разделе к росту кристаллов. Простые жидкости не должны проявлять ограничений в испарении или росте. В результате кинетика испарения или роста является простейшей для таких жидкостей и они рассмотрены первыми. Вначале покажем, что они следуют идеальному уравнению (I.2), а затем рассмотрим отклонения от идеальности, которые могут возникнуть из-за энтропийных ограничений, теплового потока или диффузии.

Далее перейдем к рассмотрению совершенных кристаллов, разбивая твердые вещества на сингулярные и несингулярные. Несингулярные вещества ведут себя по тем же кинетическим законам, что и жидкости, поэтому их рост рассмотрим на основе теории образования зародышей, развитой в гл. III. Укажем на различия между кинетикой роста и испарения. В заключение остановимся на микроскопической кинетике и изменении макроскопической топографии.

2. РОСТ И ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

а. Идеальный рост

Теория

Жидкость с простыми связями, которая испаряется и растет в результате обмена отдельными атомами с моноатомным паром, не может проявлять поверхностных ограничений в кинетике, так как каждый участок поверхности можно считать эквивалентным, а упругое отражение падающих атомов маловероятно (т. е. $\alpha_{c_1} = 1$). Для такой жидкости каждый атом, достигающий поверхности, должен конденсироваться и идеальное уравнение роста (I.4) при $\alpha_c = \alpha_{c_1} = 1$ должно выполняться. За исключением очень высоких интенсивностей пучка (порядка 10^{25} атомов на 1 см^2 в секунду),

прямые столкновения между пучками конденсирующихся и испаряющихся молекул, происходят редко, т. е. мало падающих атомов сталкивается с атомами поверхности, активированными для испарения. В обычных условиях полная скорость испарения такая же, как в равновесных условиях, и коэффициент испарения $\alpha_{v_2} = \alpha_{c_2} = 1^{*}, **)$.

Хотя вышеуказанный аргумент показывает, что $\alpha_{v_2} = 1$, большой интерес представляет механическое выражение для скорости испарения молекул. Эта задача была поставлена Поляни и Вигнером [218] и Герцфельдом [219] и решалась рядом авторов [220—224]. Все их решения по существу используют приближение теории абсолютных скоростей и описывают частоту испарения как произведение частоты отрыва v^* на вероятность занятия активированного состояния. Такое приближение дает скорость испарения¹ в следующем виде:

$$\begin{aligned} J_{v_g} &= v^* n^* = n_L v^* \exp(-\Delta G_{\text{исп}}^*/kT) = \\ &= n_L v^* \frac{F^*}{F} \exp(-\Delta E_{0_{\text{исп}}}^*/kT), \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

где n^* и n_L —концентрация адатомов в соответственно активированном и основном состояниях;

F^* и F —суммы по состояниям для активированного и основного состояний;

$\Delta G_{\text{исп}}^*$ —гиббсовская свободная энергия активации;

$\Delta E_{\text{исп}}^0$ —разность потенциальной энергии между основным активированным состоянием, в данном случае приблизительно равная энергии испарения².

Вышеуказанные авторы [218—224] по-разному описывают активированное состояние и, следовательно, по-разному обозначают величины F^* , v^* и др. Современное состояние знаний об электронных и ионных взаимодействиях атомов с поверхностью оправды-

*) Основной интерес в этой книге обращен на испарение и рост твердых веществ; жидкости рассмотрены в порядке введения различных ограничений для простых систем и затем рассматривается более сложное описание кинетики испарения и роста твердых веществ. Однако здесь мы имеем дело только с испарением жидкостей в условиях, когда нормальное испарение происходит со свободной поверхности. Испарение в условиях кипения рассмотрено Карманом [225].

**) Индекс 2 относится к коэффициенту, который получается, если рассматривать только прямые соударения.

¹ Отметим, что, если рассматривать последнюю стадию испарения, заключающуюся в десорбции адсорбированного слоя, можно применять такое же уравнение с той разницей, что основное состояние должно быть адсорбированным состоянием и $\Delta G_{\text{исп}}^*$ надо заменить на $\Delta G_{\text{дес}}^*$.

² Действительно, энергия испарения

$$\Delta E = -Nk [d \ln (F_{\text{исп}}/F) d(1/T)] + \Delta F_{0_{\text{исп}}}$$

где $F_{\text{исп}}$ —сумма по состояниям в паре; однако температурная зависимость $F_{\text{исп}}$ и F мала, так что можно использовать приближение $\Delta E \approx \Delta E_{0_{\text{исп}}}$.

вает только простейшее возможное приближение к описанию активированного состояния. Фактор суммы по состояниям Эйринга и других [6] f_{tr} соответствует поступательной¹ степени свободы в направлении движения из F^* в уравнении (IV.1). Верт и Зенер [140] сохранили эквивалентное число степеней свободы в описании основного и активированного состояний, умножив другую сумму по состояниям f_v , относящуюся к колебательной степени свободы в направлении активации, на F . Остальные поперечные колебательные или поступательные степени свободы остаются неизменными в основном или активированном состояниях. Также предполагается, что $f_{tr}/f_v \approx 1$, так что $\Delta G_{исп}^{**}$ —разность гиббсовской свободной энергии между основным и активированным состоянием (каждое без одной степени свободы) равна нормальной термодинамической свободной энергии активации $\Delta G_{исп}^*$. Таким образом, из (IV.1) имеем

$$J_{v_g} = n_L \nu^* \frac{f_{tr}^*}{f_v} \exp(-\Delta G_{исп}^{**}/kT) \approx \quad (IV.2)$$

$$\approx n_L \nu^* [(2\pi mkT)^{1/2} \bar{\delta}/h] [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1} \exp(-\Delta G_{исп}^*/kT), \quad (IV.3)$$

где $\bar{\delta}$ —«ширина» верха активационного барьера в направлении разрушения и ν —эйнштейновская колебательная частота в основном или нормальном состоянии.

Далее, $\nu^* = (\dot{x}/\bar{\delta}) = (kT/2\pi m)^{1/2}/\bar{\delta}$ [6].

Здесь x —средняя скорость разрушения активированных состояний.

Уравнение (IV.3) принимает вид:

$$J_{v_g} \equiv n_L \bar{\omega} \exp(-\Delta G_{исп}^*/kT), \quad (IV.4)$$

причем

$$\bar{\omega} \equiv (kT/h) [1 - \exp(-h\nu/kT)] = \nu^*. \quad (IV.5)$$

Во многих случаях $\nu < (kT/h)$ и показатель экспоненты, содержащий ν , может быть раскрыт; в этом случае $\bar{\omega}$ идентично с ν , так же как и с ν^* . Следовательно, скорость испарения молекул в равновесных условиях может быть представлена как

$$J_{v_g} = n_L \nu \exp(-\Delta G_{исп}^*/kT) \equiv p_e / (2\pi mkT)^{1/2}, \quad (IV.6)$$

где n_L —поверхностная плотность атомов в жидкости.

В неравновесных условиях скорость испарения неизменна, в то время как скорость конденсации равняется $p/(2\pi mkT)^{1/2}$ и, следовательно, результирующая скорость испарения определяется уравнением (I.2).

¹ Более приближенный вывод, дающий эквивалентный результат, но в котором не рассматривается «ширина» активационного барьера, дан Лейдлером [226].

Жидкость, состоящая из сферически симметричных молекул и не имеющая заметной энтропии активации, следует кинетике, подобной кинетике атомарных жидкостей, и имеет $\alpha_{c_2} = \alpha_{v_2} = 1$.

Эксперимент

В большинстве экспериментов α_{v_2} определяют сравнением скорости свободного испарения со скоростью, ожидаемой из идеального уравнения (I.2). Кнудсен [227] впервые, тщательно измерив эту величину, определил, что для чистой жидкой ртути $\alpha_{v_2} = 1$. Он продолжительное время выдерживал чистую поверхность ртути, стремясь избежать заражения, приводящего к снижению α_{v_2} . Нейман и Шмоль [228] измерили свободное испарение чистого жидкого калия и, сравнивая свои результаты с равновесным давлением [229], нашли, что $\alpha_{v_2} = 1$. Фольмер и Эстерман [230] подтвердили результаты Кнудсена. Согласно Холдену и другим [231], для жидкого бериллия $\alpha_{v_2} = 1$. Согласно Олти и Маккею [51] и другим [232, 233], для жидкого CCl_4 , имеющего сферически симметричные молекулы $\alpha_{v_2} = 1$. Температура поверхности в каждом из этих экспериментов была точно известна.

В итоге для чистых поверхностей жидкостей, которые подвергаются нормальному испарению, α_{v_2} равно единице—в соответствии с теоретическим предсказанием. Подразумевается, что α_{c_2} тоже равно единице.

б. Энтропийные ограничения

Теория

Вернемся к уравнению (IV.2). Предположим, следуя Эйри-гу и другим [219—224], что молекула ограничена во вращательной степени свободы, скажем, вращательными колебаниями в жидком состоянии, но не в паре. Тогда можно написать, что

$$J_{vg} = n_L v^* \frac{f_{tr}^*}{f_v} \cdot \frac{f_R^*}{f_{RL}} \exp(\Delta G'_{исп}/kT), \quad (IV.7)$$

где f_R^* и f_{RL} —вращательные суммы по состояниям в активированном и ограниченном жидких состояниях соответственно и $\Delta G'_{исп}$ —свободная энергия активации с недостающими, как и раньше, вращательной и некоторыми другими степенями свободы. Температурная зависимость членов f_R^* , f_{RL} и др. мала. Член f_R зависит главным образом от $\Delta S'_{исп}$. Пренебрегая влиянием этих членов на $\Delta H'_{исп}$ и предполагая, что поправка в $\Delta S'_{исп}$ незначительна для всех членов, кроме вращательных, и делая такие же преобразования, как и при выводе уравнения (II.4), получаем

$$J_{vg} = n_L \bar{\omega} (f_R^*/f_{RL}) \exp(-\Delta H'_{исп}/kT). \quad (IV.8)$$

Рассматривая конденсацию, например, полярной молекулы, вернемся к модели, изображенной на рис. 1. Активированным состоянием для конденсации в жидкость может считаться молекула пара, только что упавшая на поверхность. Неправильно ориентированная молекула может отразиться, в то время как правильно ориентированная молекула может быть притянута к поверхности и сконденсироваться. Таким образом, скорость конденсации приблизительно равняется

$$J_{c_g} = (f_R^*/f_{R_v}) p / (2\pi m k T)^{1/2}, \quad (IV.9)$$

где f_{R_v} —вращательная сумма по состояниям в паровой фазе.

Как в случае простых жидкостей, вероятность прямого столкновения пучков конденсирующихся и испаряющихся молекул мала. Следовательно, значение J_{v_g} для неравновесных условий равно J_{v_g} для равновесных условий. Далее, $J_{v_g} = J_{c_g}$ в равновесии. Сравнивая уравнения (IV.8) и (IV.9), скорость конденсации или испарения можно дать выражением

$$J_i = J_{c_g} - J_{v_g} = (f_R^*/f_{R_v}) (p - p_e) / (2\pi m k T)^{1/2} \quad (IV.10)$$

из которого следует, что

$$\alpha_{v_3} = \alpha_{c_3} = (f_R^*/f_{R_v}). \quad (IV.11)$$

Из уравнений (IV.8) и (IV.9) видно, что возможны два случая: когда вращательные степени свободы эффективны в активированном состоянии $f_R^* = f_{R_v}$ и

$$\alpha_{v_3} = \alpha_{c_3} = 1 \quad (IV.12)$$

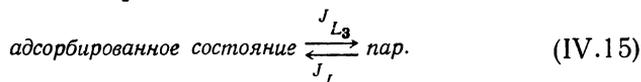
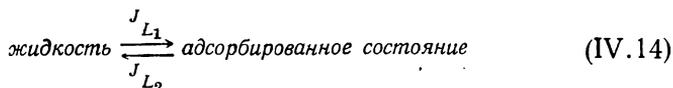
и когда вращательные степени свободы ограничены до вращательных колебаний в активированном состоянии $f_R^* \approx f_{R_L}$ и

$$\alpha_{v_3} = \alpha_{c_3} = \delta < 1, \quad (IV.13)$$

где δ —отношение «свободного угла», введенное Стирном и Эйрингом [220] и равное f_{R_L}/f_{R_v} . Второй случай кажется более вероятным.

Уайли [134] предположил, что другие степени свободы, такие как колебательные степени свободы для молекул в паровой фазе, могут тоже входить в δ . Однако Мортенсен и Эйринг [224] отметили, что время релаксации для активации вращательной степени свободы в активированном состоянии должно быть большим и, следовательно, δ должно сильно зависеть от вращательного члена. Так как последнее способствует простой интерпретации δ , данной выше, то δ можно считать содержащим только члены f_{R_v} и f_R^* . Более сложная интерпретация δ станет возможной, только когда возрастет точность эксперимента.

Уайли [234] установил, что, когда поляризация поверхности играет важную роль, испарение или конденсация могут протекать через двумерный газ или адсорбированный слой¹. В этом случае кинетика процесса должна включать:



Следует предполагать, что в этом двухстадийном процессе энтропийные ограничения входят в кинетику процесса *жидкость*—*адсорбированное состояние*. Ниже приведены кинетические уравнения для каждого направления реакций, описываемых уравнениями (IV.14) и (IV.15):

$$J_{L_1} = n_L \bar{\omega} (f_{R_{ад}}^* / f_{R_L}) \exp(-\Delta H_{L_1}^* / kT), \quad (\text{IV.16})$$

$$J_{L_2} = n_L a^2 n_S \bar{\omega} (f_{R_{ад}}^* / f_{R_{ад}}) \exp[-(\Delta H_{L_2}^* + \Delta H_{дыр}) / kT]; \quad (\text{IV.17})$$

$$J_{L_3} = n_S \bar{\omega} (f_R^* / f_{R_{ад}}) \exp(-\Delta H_{L_3}^* / kT); \quad (\text{IV.18})$$

$$J_{L_4} = (f_R^* / f_{R_v}) p / (2\pi m kT)^{1/2}, \quad (\text{IV.19})$$

где n_L и n_S —концентрация атомов соответственно на поверхности жидкости и в адсорбированном состоянии; a —длина диффузионного пробега на поверхности; $f_{R_{ад}}^*$ и $f_{R_{ад}}$ —вращательные суммы по состояниям в активированном состоянии между жидкостью и адсорбированным слоем соответственно; ΔH^* —член энтальпии активации и $\Delta H_{дыр}$ —член, отражающий вероятность, что «дырка» в поверхности жидкости доступна для проникновения в нее адсорбированного атома. Вероятно, возможно существование метастабильного равновесия активированного состояния, так что значение n_S может быть постоянным. Принимая

$$J_{L_4} - J_{L_3} = J_{L_2} - J_{L_1} \text{ и } a^2 \cong 1/n_L,$$

имеем выражение

$$\alpha_{v_4} = \alpha_{c_4} = (f_R^* / f_{R_v}) / \{1 + (f_R^* / f_{R_{ад}}^*) \exp[(\Delta H_{L_2}^* + \Delta H_{дыр} - \Delta H_{L_3}^*) / kT]\}, \quad (\text{IV.20})$$

которое похоже на результат для одностадийного процесса, полученный выше.

¹ Будет ли молекула двигаться поступательно в двумерном газе или диффундировать как адсорбированная молекула, зависит от величины свободной энергии активации для поверхности диффузии $\Delta G_{п.д}^*$ по сравнению с kT , как отмечено в дискуссии, предшествовавшей уравнению (III. 9).

Эксперимент

Экспериментальные данные, относящиеся к энтропийным ограничениям, приведены в табл. 7. Результаты для первой группы веществ хорошо согласуются с уравнением (IV.13). Соответствие

Таблица 7

Величины α_{v_3} и δ для различных полярных соединений

Вещество	α_{v_3}	δ	Ссылка
I. Бензол	0,9	0,85	233
Хлороформ	1,16	0,54	233
Этанол	0,020	0,02	233
»	0,024	0,02	235
Метанол	0,045	0,05	233
Глицерин	0,05	0,05	234
Вода	0,04	0,04	—
»	0,02	0,04	232
II. Глицерин	1	0,05	236
Вода	0,4	0,04	237
III. 2-Этилгексилфталат	1	—	238
2-Этилгексилсебацат	1	—	238
Миристиновая кислота	1	—	239
Лауриновая кислота	1	—	239
Гексадеканол	1	—	239
Капроновая кислота	0,49	—	239
Тетрадеканол	0,68	—	239
Додеканол	0,22	—	239
n-Дибутилфталат	1	—	240
Тригептилметан	1	—	241
Тридецилметан	1	—	241
n-Гексадекан	1	—	242
n-Октадекан	1	—	242
n-Гептадекан	1	—	242

с уравнением (IV.20) нарушается только для бензола. Нейман [221, 228], Пеннер [222] и затем Мортенсен и Эйринг [224] заключили, что это соответствие подтверждает правильность уравнения (IV.13). Учитывая, что экспериментаторы пытались избежать загрязнения или ошибки в определении температуры поверхности, с этим выводом можно согласиться.

Уайли [234], который вывел соотношение, аналогичное уравнению (IV.20), считает, что энергия активации конденсации является причиной низких значений α_{v_3} в первой группе веществ в табл. 8. Так, член энергии может возникать за счет изменения длины связи, идущей из пара к активированному состоянию для испарения или конденсации. Литтлвуд и Ридил [239] указывают, что вышеуказанные результаты связаны с ошибками в измерении температуры поверхности, обусловленными большим температурным градиентом у поверхности. Каждая из этих последних интерпретаций может вести к $\alpha_T = T_v/T_L \neq 1$. Основным доказатель-

ством, объясняющим низкие величины α_{v_3} вследствие энтропийных ограничений, кроме согласия между α_{v_3} и δ , является то, что Олти и Маккей [51] получили $\alpha'_T = 1$ при испарении воды, даже для $\alpha_{c_3} = 0,4$. Согласно вышеизложенной теории, в этих случаях $\alpha_{c_3} = \alpha_{v_3} = \delta$.

Остальные данные таблицы не согласуются с уравнением (IV.13). Хикман [237] и Тревой [236] измерили коэффициент испарения воды и глицерина, когда жидкость с высокой скоростью истекает из отверстия, и получили величину α_v , близкую к единице. Для неподвижной воды Хикман и Торпи [243] в зависимости от чистоты воды получили $\alpha_v = 0,001 - 0,002$. Они пришли к заключению, что чистая вода имеет $\alpha_v = 1$ и что все результаты для первой группы веществ в табл. 8 вызваны адсорбцией примесей испаряющей поверхностью. Скорость потока воды в экспериментах Хикмана [237], равнялась $\sim 10^3$ см/сек. По-видимому, турбулентность потока могла непрерывно нарушать поверхность раздела *жидкость—пар* и, таким образом, разрывать поверхностные диполи [244]. До окончательного выяснения этого вопроса можно заключить, что результаты второй группы веществ в табл. 8 относятся к возмущенной и, следовательно, неполяризованной поверхности раздела *жидкость—пар*; для ненарушенной, поляризованной поверхности раздела *жидкость—пар* получены результаты первой группы.

Наконец, есть результаты, сведенные в третью группу. В некоторых случаях [239—242] были сделаны поправки к температуре поверхности, чтобы показать, что $\alpha_v = 1$, хотя кажущаяся величина α_v меньше единицы. Даже при испарении капроновой кислоты, тетрадеканола и додеканола Литтлвуд и Ридил [239] получили истинную величину α_v , равную единице, и отклонения были связаны с охлаждением поверхности. Хотя вещества, перечисленные в третьей группе табл. 8, полярны, по-видимому, $\alpha_v = 1$. Мортенсен и Эйринг [224] отметили, что все эти вещества имеют молекулы или с длинными цепями, или с большими плоскостями, и предположили, что вращательная степень свободы действительна в активированном состоянии. Это обстоятельство в силу приведенных выше аргументов должно вести к уравнению (IV.12) или к $\alpha_v = 1$.

В заключение следует сказать, что уравнения (IV.13) или (IV.20) справедливы для небольших полярных молекул, испаряющихся со статической поверхности; уравнение (IV.12) справедливо для полярных молекул с длинными цепями или для больших и плоских молекул. Некоторые доказательства интерпретируются как свидетельство того, что или поверхностные ограничения, или охлаждение поверхности—причины низкой величины α_{v_3} во всех случаях. В одном случае было показано одновременным измерением α_{v_3} и α'_T , что эта последняя интерпретация неточна. Подобные эксперименты, в которых α_{v_3} и α'_T или α_{c_3} и α'_T измеряются одновременно, должны выяснить роль δ в испарении и росте.

в. Загрязнения поверхности

Теория

Для поверхности чистых жидких металлов $\alpha_v = 1$. Загрязнение таких поверхностей снижает вероятность конденсации или испарения за счет поверхностных ограничений. В пределе диффузия через адсорбированную пленку может изменять скорость роста или испарения, которая обычно гораздо меньше идеальной скорости, даваемой уравнением (I.2). Детальная кинетика здесь не выведена, но существует несколько возможностей, включающих: отражение падающих атомов благодаря снижению $\Delta G_{\text{дес}}^*$, медленную диффузию через примеси адсорбата и медленную диссоциацию атомов из жидкости у поверхности раздела адсорбата, каждая из которых ведет к

$$\alpha_{v_b} = \alpha_{c_b} < 1. \quad (\text{IV.21})$$

Для более сложных молекул, где $\alpha_v < 1$ в связи с δ -эффектом, можно допустить, что адсорбция примесей повышает α_v , снижая ограничение δ . Однако даже в случае таких сложных молекул основной эффект адсорбции может снижать α_{v_b} и α_{c_b} , как обсуждалось в предыдущем параграфе.

Эксперимент

Кнудсен [227] нашел, что загрязнение поверхности жидкой ртути примесями, адсорбированными из остаточного газа при низком вакууме, снижает коэффициент испарения от единицы до величины α_v , в тысячу раз меньше (см. также [245]). Делались попытки избежать загрязнения, варьируя скорость испарения и роста.

г. Влияние температуры поверхности

Как отметили Бредли и Шеллард [242] и Литтлвуд и Ридил [239], «самоохлаждение или нагревание» могут вызвать отличие температуры поверхности от изменяемой температуры массы жидкости. Этому способствует высокая скорость испарения и низкая теплопроводность жидкости. Эти авторы рассмотрели эксперименты, где поправка на температуру поверхности была необходима для расчета коэффициента испарения.

д. Диффузия в паровой фазе

Теория

Испарение или рост жидкости в присутствии инертного газа рассматривали Стефан [246], Маше [247], Лэнгмюр [248], Фукс [249], Бредли и другие [250], Кнакке и Странский [251], Мончик

и Райсс [252], Фриш и Коллинс [253] и Кирколди [254]. Скорость испарения или роста дает выражение

$$J_v = -D_v \nabla n_v, \quad (\text{IV.22})$$

где n_v —концентрация испаряющегося вещества в паровой фазе.

Фукс [249], Брэдли и другие [250]* считают, что стационарная концентрация поддерживается на расстоянии Δ , примерно равном среднему свободному пробегу в паровой фазе от жидкой поверхности раздела; диффузия в стационарном состоянии происходит между Δ и L —положением поглотителей пара, где поддерживается концентрация $n_v(L)$. Нормальная кинетика испарения и конденсации получается у жидкой поверхности раздела, и любой член α_{v_i} у жидкой поверхности раздела не подвергается влиянию диффузионных ограничений¹. Таким образом, для диффузии в одном направлении уравнение (IV.22) принимает вид:

$$J_v = -\alpha_{v_i} (kT/2\pi m)^{1/2} [n_{v_e} - n_v(\Delta)] = \frac{D}{(L-\Delta)} [n_v(L) - n_v(\Delta)] \quad (\text{IV.23})$$

или, сокращая $n_v(\Delta)$,

$$\begin{aligned} J_v &= -\frac{\alpha_{v_i} (kT/2\pi m)^{1/2} [n_{v_e} - n_v(L)]}{1 + \alpha_{v_i} (kT/2\pi m)^{1/2} (L-\Delta)/D} = \\ &= \frac{\alpha_{v_i} [p(L) - p_e]/(2\pi m kT)^{1/2}}{1 + \alpha_{v_i} (kT/2\pi m)^{1/2} (L-\Delta)/D}. \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

Получено эквивалентное выражение для испарения или роста сферических капелек радиуса r за счет диффузии через концентрическую сферическую оболочку толщиной $(R-\Delta)$ [250]:

$$J_v = \frac{\alpha_{v_i} [p(R) - p_e]/(2\pi m kT)^{1/2}}{1 + \alpha_{v_i} (kT/2\pi m)^{1/2} r^2 (R-r-\Delta)/DR (r+\Delta)}. \quad (\text{IV.25})$$

В пределе при высоком давлении остаточного инертного газа (при малых D и Δ) уравнения (IV.24) и (IV.25) превращаются в простые диффузионные уравнения Лэнгмюра [248]:

$$J_v = -[D/(L-\Delta)] [n_{v_e} - n_v(L)] \quad (\text{IV.26})$$

или

$$J_v = -[DR/r(R-r)] [n_{v_e} - n_v(R)]. \quad (\text{IV.27})$$

* Мончик и Райсс [252] и Фриш и Коллинс [253] показали, что эти предположения описывают предельный случай, который может быть выведен из фундаментальных представлений статистической механики.

¹ Отметим оговорку относительно последнего предположения. Если α_{v_i} содержит δ -эффект, кажущаяся величина $\alpha_{v_i} = \delta$ может быть больше, чем истинная величина, измеренная при свободном испарении. Например в присутствии инертного газа может влиять локальное равновесие в активированном состоянии.

При предельно низком давлении инертного газа знаменатели уравнений (IV.24) и (IV.25) превращаются в единицу и получаются простые формулы свободного испарения. Очевидно, низкие величины α_{v_i} должны получаться, если при анализе экспериментальных данных не учтены диффузионные ограничения. Наконец, отмечено, что «инертный» газ может адсорбироваться на поверхности раздела жидкость—пар и замедлять кинетику испарения, влияя на α_{v_5} , α_{c_5} .

Эксперимент

Метод транспирации, включающий диффузионный поток в паровой фазе, широко применяется для измерения равновесного давления пара [255]. Но мы не будем обсуждать такие эксперименты и просто отметим, что влияние диффузии компенсируется в этих случаях¹.

Маше [247] и Гудрис и Куликов [257] измеряли скорость испарения воды в атмосфере водорода, водородо-воздушных смесей, азота и углекислого газа. Скорость испарения была меньше в случае трех последних газов, что можно объяснить с помощью максвелловского выражения для коэффициента диффузии в бинарной газовой системе [1].

Конкретное применение формул (IV.24)—(IV.27) дают в работе Бредли и другие [240, 250], которые измерили скорость испарения маленьких капелек дибутилфталата при различных давлениях воздуха, водорода или фреона при 20 °С. Они строили график зависимости J_v от обратного давления инертного газа² и проводили экстраполяцию кривой уравнения (IV.27) к высоким давлениям для получения величины D . Рассчитав Δ из кинетической теории газов, они получали α_v из экспериментальных данных и из уравнения (IV.25). α_v равнялось единице для дибутилфталата, испаряющегося в присутствии воздуха, водорода или фреона. Однако величина α_v при свободном испарении может быть еще меньше, чем в присутствии инертного газа, влияющего на активированное состояние. Бредли с сотрудниками [241, 242] позже использовали такую же методику для измерения скорости испарения других веществ.

Таким образом, выполненные эксперименты могут быть описаны уравнениями (IV.24) и (IV.27).

¹ Ламер и Грюн [203] исследовали контролируемый диффузией рост аэрозоля диоктилфталата за счет адсорбции толуола из пара над исходными растворами диоктилфталата и толуола. Интересно отметить, что их результаты являются первым экспериментальным доказательством отношения Гиббса — Томсона: $kT \ln(p/p_e) = 2\sigma\bar{\Omega}/r$.

² Отметим, что D и Δ обратно пропорциональны $\rho_{\text{инерт}}$.

3. РОСТ И ИСПАРЕНИЕ СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

а. Несингулярные или «шероховатые» поверхности

Теория

Франк [258] и Кабрера [38] классифицировали граничные поверхности кристаллов как: 1) сингулярные, соответствующие максимуму в графике Гиббса-Вульфа и обычно являющиеся поверхностями низких индексов; 2) вицинальные, соответствующие минимуму на графике Гиббса—Вульфа и обычно имеющие ступенчатую структуру, в которой ступени низких индексов разделены мономолекулярными выступами; 3) несингулярные, соответствующие гладкой поверхности в графике Гиббса—Вульфа¹. Ранние классификации роста кристаллов подразумевали, что несингулярные поверхности могут следовать таким же законам роста, как жидкости (см. предыдущий раздел), так как места роста на поверхности не ограничены. Но, возможно, поверхность, которая несингулярна в равновесии, может быть вициальной в присутствии пересыщенного пара. Условие для этого случая состоит в том, что время релаксации, необходимое для того, чтобы поверхность низких индексов стала шероховатой, должно быть большим по сравнению со временем добавления мономолекулярного слоя к поверхности. Тем не менее вывод для образования кинетически вициальной поверхности [261] показывает, что несингулярные равновесные поверхности должны распространяться однородно, подобно жидкостям, когда пересыщение для роста мало. Позже покажем, что вициальные поверхности для двумерного образования зародышей остаются вициальными вплоть до критического пересыщения. Следовательно, равновесная классификация достаточна при рассмотрении роста кристалла из пара, и можно сделать вывод, что твердые вещества, которые имеют несингулярные равновесные граничные поверхности, должны следовать законам кинетики роста и испарения для жидкостей, выведенных в предыдущем разделе.

Экспериментальных результатов по измерению α_{v_i} или α_{c_i} на несингулярных поверхностях нет.

б. Сингулярные или вицинальные поверхности

Теория роста

Чистые кристаллы с монокристаллической паровой фазой. При рассмотрении роста сингулярных или вициальных поверхностей предполагается, что поверхности обла-

¹ Франк (частное сообщение) установил, что, если начертить график зависимости обратной поверхностной энергии от ориентации, график Гиббса—Вульфа упрощается; типичное пересечение становится углом многогранника в обратном графике, минимум становится стороной многоугольника и сферическая поверхность — плоской.

дают структурой, описанной Косселем и Странским [3] (рис. 28). Гиббс постулировал [68], а Бартон, Кабрера и Франк [260] для случая роста и Хирс и Паунд [262] для случая испарения доказали, что кинетика испарения или роста для таких поверхностей включает стадии: а) адсорбции или десорбции атомов поверхностью; б) поверхностной диффузии¹; в) перехода к излому моноатомной ступени на поверхности кристалла. Если совершенный кристалл с произвольной структурой поверхности выдерживать в пересыщенном паре, ступени на $\{hkl\}$ -поверхностях должны вырасти из кристалла и оставлять кристалл ограниченным только поверхностями низких индексов. Рост кристаллов в этом случае контролируется двумерным зарождением новых монослоев на поверхностях низких индексов [68].

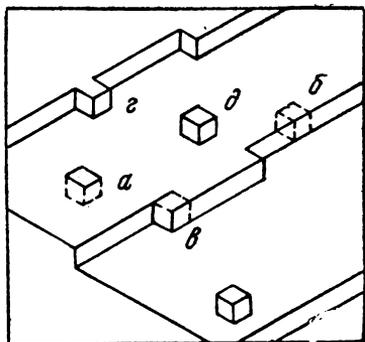


Рис. 28. Схематическое изображение поверхности раздела металл — пар, показывающее ступени и атомы в следующих позициях:

а — в поверхности; б — в ступени; в — в изломе; г — у ступени; д — на поверхности

Двумерное образование зародышей рассматривали Бартон и Кабрера [263], Кайшев [264] и Хирс [144], следовавшие по существу классическими методами, изложенными ранее, и пренебрегавшими статистическим фактором (III.14). Концентрация отдельных адсорбированных атомов на плотноупакованной поверхности в метастабильном равновесии с пересыщенным паром, полученная² уравниванием скорости испарения $n_s \nu \exp(-\Delta G_{\text{дес}}^*/kT)$ со скоростью конденсации $p/(2\pi mkT)^{1/2}$, дается выражением

$$n_s [p/(2\pi mkT)^{1/2}] / \nu \exp(-\Delta G_{\text{дес}}^*/kT). \quad (\text{IV.28})$$

Рассмотрим образование дискообразного зародыша на поверхности. Свободная энергия зародыша ΔG^0 , если пренебречь статистической поправкой, согласно уравнению (III.14), должна быть равна

$$\Delta G^0 = 2\pi r\epsilon + \pi r^2 h \Delta G_v, \quad (\text{IV.29})$$

где $\Delta G_v = -(kT/\Omega) \ln(p/p_e)$ — объемное изменение свободной энергии;

r — радиус диска;

h — высота монослоя;

ϵ — энергия на единицу длины мономолекулярной ступени.

¹ См. дискуссию, предшествующую уравнению (III.9). Для твердых веществ более вероятно, что свободная энергия активации поверхностной диффузии $\Delta G_{\text{п.д}}^* > kT$. Следовательно, адсорбированный слой, вероятно, не может рассматриваться как двумерный газ.

² Ср. с уравнением (IV.6).

Находя минимум ΔG° относительно r , получаем свободную энергию образования ядра критического размера:

$$\Delta G^* = -\pi\varepsilon^2/h\Delta G_v. \quad (IV.30)$$

Если предположить, что ядра критических размеров находятся в равновесии с отдельными адсорбированными атомами, изотерма Вант-Гоффа даст классическую величину для концентрации ядер критических размеров:

$$n^* = n_s \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (IV.31)$$

Вводя статистический фактор (III.14), получаем

$$n^* = n_0 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (IV.32)$$

С учетом неравновесной поправки [144] скорость образования зародышей будет равна

$$J = Z\omega^*n^*, \quad (IV.33)$$

где Z —неравновесный фактор Зельдовича для расчета уменьшения количества ядер критических размеров, связанного с их ростом или разрушением, и ω^* —частота, с которой эти диски становятся сверхкритическими. Величина ω^* равна произведению числа $(n_s 2\pi r a)$ адсорбированных атомов, способных соединиться с ядром критического размера, на частоту $[\bar{\omega} \exp(-\Delta G_{п.д}^*/kT)]$, с которой такие адатомы перемещаются для соединения с ядром. Здесь $\bar{\omega} \approx \nu$ дается уравнением (IV.5). Хирс [144] показал, что $Z = (\Delta G^*/4\pi kT i^{*2}) \approx 10^{-2}$, где i^* —число атомов в ядре критического размера. Таким образом, после подстановки в уравнение (IV.33) скорость двумерного образования зародышей [ср. с (III.44)] становится равной

$$J = (\Delta G^*/4\pi kT i^{*2})^{1/2} 2\pi r^* \bar{\omega} n_s n_0 \exp(-\Delta G_{п.д}^*/kT) \times \\ \times \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (IV.34)$$

Предэкспоненциальный член в последнем выражении приблизительно равен e^{65} , и скорость образования зародышей очень сильно зависит от ΔG_v в показателе экспоненты [см. (III.30)]. Соответственно скорость образования зародышей повышается от очень малой до очень большой величины в некотором узком интервале ΔG_v . Удобно определить этот интервал величины ΔG_v , когда $J = 1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $\ln J = 0$. Таким образом, есть эффективная критическая степень пересыщения для заметной скорости зародышеобразования и из уравнений (IV.30) и (IV.34)¹

$$(p/p_e)_{кр} = \exp(\pi\varepsilon^2\Omega/65 h k^2 T^2). \quad (IV.35)$$

¹ Использование уравнения (IV.31) вместо (IV.32) должно вести к классическому результату:

$$(p/p_e)_{кр} = \exp(\pi\varepsilon^2\Omega/50 h k^2 T^2). \quad (IV.36)$$

Обычно принимают (возможно, неточно), что $\varepsilon = h\sigma$, где σ — удельная свободная энергия поверхности раздела *твердое вещество — пар*, и, следовательно,

$$(p/p_e)_{кр} = \exp(\pi h \Omega \sigma^2 / 65 k^2 T^2). \quad (IV.37)$$

На поверхности низких индексов адсорбированные молекулы имеют среднюю длину свободного пробега [см. (I.10)], определяемую по формуле Эйнштейна:

$$\bar{X} = (2D_s \tau_s)^{1/2} = [2a^2 \exp(\Delta G_{дес}^* - \Delta G_{п.д.}^*) / kT]^{1/2}. \quad (IV.38)$$

Если расстояние $\bar{\lambda}$ между моноатомными ступенями, которые являются диффузионными стоками для адсорбированных атомов, мало относительно \bar{X} , то при высокой скорости образования зародышей почти все адсорбированные атомы могут достигать диффузионных стоков, и скорость роста будет идеальной. Если $\bar{\lambda} \gg \bar{X}$, что наблюдают, когда скорость образования зародышей мала, очень мало адсорбированных атомов может достигать стоков, и скорость роста в таких условиях будет практически равна нулю. Следовательно, скорость роста изменяется от нуля до идеальной величины, а α_c возрастет от нуля до единицы при критической степени пересыщения, даваемой уравнением (IV.37). Этот эффект (рис. 29) количественно описан Беккером и Дёрингом [70], Бартоном и Кабрерой [263], которые использовали классическое уравнение (IV.36). Согласно уравнению (IV.35) возможна низкая критическая степень пересыщения.

Энтропийные ограничения. Энтропийные ограничения в росте ядра критического размера сказываются введением члена δ в частотный фактор уравнения (IV.34) и, таким образом,

$$(p/p_e)'_{кр} = \exp(\pi h \Omega \sigma^2 / 65 \delta k^2 T^2). \quad (IV.39)$$

Энтропийные ограничения стремятся заставить $(p/p_e)'_{кр}$ превышать $(p/p_e)_{кр}$. Поскольку критическая степень пересыщения должна быть превышена, δ -эффекты приведут к $\alpha_c < 1$. Результативная скорость роста показана на рис. 29.

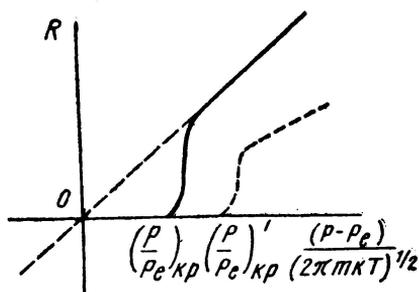


Рис. 29. Зависимость скорости роста R совершенного кристалла, растущего в результате образования зародышей двумерных слоев на гранях низких индексов, от пересыщения (сплошная линия относится к чистой поверхности без энтропийных ограничений роста, пунктирная — к загрязненной поверхности или к поверхности с энтропийным ограничением)

Влияние поверхностных шероховатостей. Кан [261] допускал возможность, что сингулярная поверхность раздела может стать диффузной при достаточном пересыщении. Тогда рост должен изменяться от двумерного механизма образования зародышей к однородному продвижению шероховатой поверхности раздела. На рис. 29 показано, что скорость роста для двумерного механизма образования зародышей может стать идеальной для степеней пересыщения, больших, чем $(p/p_e)_{кр}$. Следовательно, начало образования диффузной поверхности раздела важно с точки зрения ее влияния на скорость роста кристаллов, только если поверхность становится диффузной при степени пересыщения, меньшей, чем $(p/p_e)_{кр}$. Степень пересыщения, которая должна быть достигнута для появления шероховатостей [261], равна

$$(p/p_e)_{дифф} \geq \exp(\varepsilon^2/\sigma kT), \quad (IV.40)$$

где энергия края $\varepsilon = h^2\sigma/\omega$ и ω —ширина поверхности раздела. Из сравнения уравнений (IV.35) и (IV.40) видно, что диффузная поверхность раздела возникает при степени пересыщения меньшей, чем $(p/p_e)_{кр}$, только если $\sigma > 2T$ (где σ выражено в эрг/см² и T —в °К); при этих условиях трудно обнаружить рост кристаллов из пара. Следовательно, появление диффузной поверхности раздела вряд ли заметно влияет на скорость роста кристаллов, хотя влияние на структуру растущего кристалла возможно.

Некогерентный рост кристаллов. Рассмотрим структуру растущего кристалла. При выводе уравнения (IV.35) было предположено, что поверхность раздела между двумерным ядром и поверхностью низких индексов была когерентной. Сирс [265] получил выражение для вероятности образования двумерного ядра на некогерентной поверхности раздела¹. В этом случае свободная энергия образования ядра [ср. с (IV.29)] равна

$$\Delta G_{\perp}^* = 2\pi r^* \varepsilon + \pi r^2 (h\Delta G_v + \sigma_{\perp}), \quad (IV.41)$$

где σ_{\perp} —межфазовая свободная энергия некогерентной поверхности раздела.

Частотный фактор в выражении для скорости образования зародышей тот же, что и раньше. Отношение вероятностей двух видов зародышеобразования из уравнения (IV.34) равно

$$J_{\perp}/J = \exp[\beta\Delta G^*/(1 + \beta)kT], \quad (IV.42)$$

где

$$\beta = \sigma_{\perp}/h\Delta G_v. \quad (IV.43)$$

¹ Такие некогерентные поверхности раздела ограничены дислокациями, если они оканчиваются в кристалле [266]. Тем не менее этот тип роста рассматривается в данном разделе, потому что дислокации образуются после того, как начался рост, и не требуются для того, чтобы происходил рост.

При критическом пересыщении

$$\beta \approx -40\sigma_{\perp} kT/\pi h^2 \sigma^2$$

и

$$(J_{\perp}/J)_{\text{кр}} = \exp[-40\beta/(1 + \beta)]. \quad (\text{IV.44})$$

При [267] $\sigma = 10^{-4}$ дж/см² (1000 эрг/см²), $T = 1000$ °К, $h = 10^{-15}$ см², $\sigma_{\perp} = 2 \cdot 10^{-6}$ дж/см² (20 эрг/см²) для дефектов упаковки, $\sigma = 2 \cdot 10^{-5}$ дж/см² (200 эрг/см²) для сильно разупорядоченной некогерентной поверхности раздела получим $\beta \approx 0,04$, $(J_{\perp}/J)_{\text{кр}} = 0,25$ для нарушений упаковки и $\beta \approx 0,4$; $J_{\perp}/J_{\text{кр}} \approx 10^{-8}$ для разупорядоченной поверхности раздела. Следовательно, при росте из пара по двумерному механизму зародышеобразования есть большая вероятность, что некоторые нарушения упаковки могут быть образованы в растущем кристалле, но вероятность образования некогерентной поверхности раздела очень мала. Конечно, эти заключения справедливы только, когда не выполняется условие (IV.40).

Рис. 29 показывает ожидаемое кинетическое поведение кристалла, растущего по механизму двумерного образования зародышей. Кристалл, который растет по такому механизму, возможно, содержит выросшие нарушения упаковки.

Теория испарения

Зарождение дырок у поверхности. Для поддержания стадий испарения не требуется образования зародышей, так как они могут возникать у краев чистой сингулярной поверхности. У загрязненного кристалла края могут быть защищены и образование зародышей на совершенной поверхности может играть важную роль. Если совершенный кристалл выдерживать при недосыщении, меньшем, чем критическое, без образования дискообразных дырок, может установиться равновесие между количеством адатомов при недосыщении и вакансиями на поверхности пока время релаксации для поверхностной диффузии (I.8) мало по сравнению с временем наблюдения. Вывод модели поверхности с двумя уровнями [268], которая может быть адекватна пока концентрация адатомов на поверхности $h_s \ll (1/a)^2$, указывает на то, что равновесная концентрация поверхностных вакансий

$$n_{h_e} = n_{s_e}. \quad (\text{IV.45})$$

В неравновесных стационарных условиях скорость образования вакансий равна произведению $(1/a)^2$ на скорость образования на одно место $\bar{\omega} \exp(-\Delta G_f/kT)$. Скорость аннигиляции равна $n_h n_s a^2$ — концентрации адатомов, примыкающих к вакансиям, на частоту, с которой примыкающий адатом может перемещаться в вакантное место $\bar{\omega} \exp(-\Delta G_{\text{п.д}}^*/kT)$. Все величины, кроме n_s и n_h ,

не зависят от пересыщения, и при уравнивании скорости образования и аннигиляции имеем

$$n_s n_h = n_{s_e} \cdot n_{h_e} = \text{const} \quad (\text{IV.46})$$

или

$$n_h = n_{h_e} n_{s_e} / n_s = n_{s_e}^2 / n_s.$$

Свободная энергия образования дискообразного зародыша дается уравнением (IV.29) при

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= -(kT/\Omega) \ln (n_h/n_{h_e}) = -(kT/\Omega) \ln (n_{s_e}/n_s) = \\ &= (kT/\Omega) \ln (p/p_e), \end{aligned} \quad (\text{IV.47})$$

согласно уравнениям (III.1) и (III.46). Свободная энергия образования ядер критических размеров выражена уравнением (IV.30), а их равновесная концентрация—уравнением (IV.32). Скорость образования зародышей дается уравнением (IV.33) и Z одинаков, только i^* теперь относится к числу вакантных мест в критическом ядре. Это ведет к

$$n^* = n_0 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (\text{IV.48})$$

где введен статистический фактор (n_0/n_h) [65].

Ядра критических размеров на поверхности могут становиться сверхкритическими за счет одного из трех атомных процессов: а) испарения прямо в паровую фазу атома из края ядра критического размера; б) перехода атома в адсорбированное состояние на поверхности низких индексов и последующей десорбции в пар; в) перемещения и соединения с ядром вакансии, соседней с ядром критического размера. Аналогично образованию зародышей при росте кристаллов [144] процесс прямого испарения может быть введен рассмотрением принципа микроскопической обратимости. По этому принципу частота, с которой атом диссоциирует из положения на ступени диска, должна равняться обратной частоте, если здесь существует метастабильное количество адатомов [44]. Частотный фактор равен произведению числа $2\pi r^* a n_s$ адатомов, примыкающих к ядру критического размера, на частоту их перемещений для соединения с ним, т. е.

$$\omega^* = (2\pi r^* a n_s \nu) \exp(-\Delta G_{п.д.}/kT).^1 \quad (\text{IV.49})$$

Частотный фактор для смежной вакансии,двигающейся для соединения с ядром, должен быть равен

$$\omega^* = (2\pi r^* a n_h \nu) \exp(-\Delta G_{hd}^*/kT), \quad (\text{IV.50})$$

¹ Действительно, можно ожидать, что n_{s_e} может представлять гипотетическое количество адатомов в равновесии с диском и может содержать член $\exp(-\sigma\Omega/rkT)$ из-за влияния капиллярности на химический потенциал атома у диска. Однако в настоящем выводе эта поправка на капиллярность входит в фактор Z (см. [144]).

где ΔG_{hd}^* — свободная энергия активации движения вакансии у поверхности.

Вероятно, что $\Delta G_{hd}^* > \Delta G_{п.д}^*$ и частотный фактор, данный уравнением (IV.49), должен быть большим при низких недосыщениях, когда $n_{se} \approx n_s$.

Частотный фактор, данный уравнением (IV.50), должен быть большим при высоких недосыщениях, когда $n_{se} > n_s$. Подставляя в уравнение (IV.33) и используя уравнение (IV.50) для ω^* в обычном случае высоких пересыщений, получим

$$J = 2\pi r^* a n_h n_0 \nu (\Delta G^*/4\pi k T i^*)^{1/2} \exp(\Delta G_{hd}^*/kT) \exp \times \\ \times (-\Delta G^*/kT) = \exp B \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (IV.51)$$

Критическая величина ΔG^* для заметного образования зародышей должна быть получена при $J = 1 \text{ см}^{-3}/\text{сек}^{-1}$ или при $\ln J = 0$ и, следовательно,

$$(p/p_e)_{кр} = \exp[-\pi \varepsilon^2 \Omega / h B (kT)^2]. \quad (IV.52)$$

Как и при анализе уравнения (IV.38), можно показать, что скорость испарения за счет механизма образования дискообразных зародышей должна быть нулевой для $(p/p_e) > (p/p_e)_{кр}$ и близкой к идеальной скорости для $(p/p_e) < (p/p_e)_{кр}$, где $(p/p_e)_{кр}$ дается уравнением (IV.52).

Молекулярная кинетика. Теория испарения кристаллов развита Кнакке и другими [209] и Хирсом и Паундом [41, 262], которые следовали идеям развитым Гиббсом [68], Косселем [2], Странским [3] и Бартоном и другими [260]. Различие между кинетикой испарения и кинетикой роста заключается в роли краев кристаллов. В отличие от их роли в росте¹ края кристалла представляют благоприятные места для образования монокристаллических ступеней. Следовательно, не только вициальные поверхности поддерживаются при испарении кристаллов, но даже совершенный кристалл, ограниченный сингулярными поверхностями, должен обладать вициальными поверхностями, которые связаны с образованием ступеней у краев кристалла и с последующим движением этих ступеней к сингулярной поверхности. Кинетика испарения включает переход молекул с мест изломов к положению у ступеней (см. рис. 28), диффузию вдоль ступени, переход от ступени в адсорбированное положение, диффузию адсорбированной молекулы и десорбцию в пар. Уравнения для диффузии вдоль сту-

¹ На высокополяризованных поверхностях края — мало благоприятные места для зародышеобразования [4, 271] при конденсации и, следовательно, до некоторой степени сохраняются при испарении. Вышеприведенная дискуссия справедлива для металлов и гомополярных кристаллов. Имеются доказательства, однако, что большинство ионных кристаллов ведет себя как промежуточные между гомополярными и гетерополярными. Вообще (см. раздел об экспериментах) края ионных кристаллов действуют как источники ступеней испарения.

пени и по поверхности включают переменные граничные условия. Однако ими можно пренебречь [260], если, как это бывает почти в любом случае, $D_L/\bar{Y} > v_y$ и $D_s/\bar{x} > v_x$, где D_L и D_s — коэффициенты диффузии для ступени и поверхности; \bar{Y} и \bar{x} — средние длины свободных пробегов молекул при диффузии по ступени и на поверхности и v_y и v_x — скорости изломов и ступеней соответственно.

Как будет показано в следующем разделе, кривизна ступеней при стационарном испарении мала и движение хвоста ступени приближается к одномерному виду. Для чистого стационарного потока молекул, покидающих позиции в изломе, можно написать:

$$J_1 = (2n_K v / \lambda) \exp(-\Delta H_{k-l}^* / kT) - (2an'_L n_K v \delta_{k-l} / \lambda) \exp \times \\ \times (-\Delta H_{id}^* / kT), \quad (IV.53)$$

где n_K — число изломов на 1 см;

λ — расстояние между ступенями;

ΔH_{k-l}^* — энтальпия активации движения от излома к положению у ступени;

n'_L — концентрация молекул у ступени и непосредственно примыкающих к излому;

δ_{k-l} — «отношение свободного угла» для кинетики излом — ступень¹;

ΔH_{id} — энтальпия активации диффузии у ступеней.

Поток диффузии вдоль ступеней начинается с мест изломов, и дивергенция этого потока равняется результирующему потоку молекул из положения у ступени в положение на поверхности. Таким образом,

$$D_L (\partial^2 n_L / \partial y^2) = 2n_L v \exp(-\Delta H_{i-ad}^* / kT) - 2n'_s \delta_{i-ad} a v \times \\ \times \exp(-\Delta H_{п.д}^* / kT), \quad (IV.54)$$

где n_L — концентрация молекул у ступени;

ΔH_{i-ad}^* — энергия активации для перехода от ступени в адсорбированное положение;

n'_s — величина n_s у ступени²;

δ_{i-ad} — «отношение свободного угла» для кинетики ступень — адсорбированное состояние;

$\Delta H_{п.д}^*$ — энтальпия активации поверхностной диффузии.

¹ Ср. с уравнением (IV. 13). В каждой кинетической стадии вращательные степени свободы считаются мешающими в активированном состоянии, дающими увеличение в δ -члены. В противном случае, если вращательные степени свободы были активированы, вращательные члены должны появляться в члене стандартной свободой энергии вместо ΔH_{k-l}^* в уравнении (IV. 53) и не должны влиять на α_v , т. е. не должны быть причиной отклонения от идеального уравнения испарения. (I. 2).

² Предполагается, что n'_s не есть функция от y . Это может быть так, если $D_s > D_L$ — условие, которое обычно выполняется. Если $D_L > D_s$ и $n_s \cong n_{se}$ [262], то вышеуказанное предположение само собой разумееется.

Граничные условия: $n_L = n'_L$ у изломов и $(\partial n_L / \partial y) = 0$ на пути между двумя изломами. Решая (IV.54) относительно n_L и интегрируя, находим среднюю величину \bar{n}_L , получая для результирующего стационарного потока молекул у ступени

$$J_2 = (2n_L \nu / \lambda) \exp(-\Delta H_{l-ad} / kT) - (2n'_s a \nu \delta_{l-ad} / \lambda) \exp(-\Delta H_{п.д}^* / kT) = \\ = (2/\lambda) (\sqrt{2} \bar{Y} / \psi) \operatorname{th}(\psi / \sqrt{2} Y) [n'_L \nu \exp(-\Delta H_{l-ad}^* / kT) - \\ - n'_s a \nu \delta_{l-ad} \exp(-\Delta H_{п.д}^* / kT)] = (2/\lambda) \alpha_\psi [n'_L \nu \exp(-\Delta H_{l-ad}^* / kT) - \\ - n'_s a \nu \delta_{l-ad} \exp(-\Delta H_{п.д}^* / kT)], \quad (\text{IV.55})$$

где ψ — расстояние между изломами.

Диффузионный поток должен начинаться от ступеней на поверхности низких индексов и дивергенция его должна равняться результирующей скорости испарения. Таким образом

$$D_S (\partial^2 n_s / \partial x^2) = n_s \nu \exp(-\Delta H_{дес}^* / kT) - \delta_{ad} p / (2\pi m k T)^{1/2}, \quad (\text{IV.56})$$

где δ_{ad} — член «свободного угла» для адсорбции из пара. Граничные условия уравнения (IV.56) следующие: $n_s = n'_s$ рядом со ступенью и $(\partial n_s / \partial x) = 0$ посередине между ступенями. Решая (IV.56) относительно n_s и интегрируя для нахождения n_s , получаем скорость испарения с плоскости низких индексов (262)

$$J_3 = [(\sqrt{2} \bar{X} / \lambda) \operatorname{th}(\lambda / \sqrt{2} \bar{X})] [n'_s \nu \exp(-\Delta H_{дес}^* / kT) - \delta_{ad} \times \\ \times p / (2\pi m k T)^{1/2}] = \alpha_\lambda [n'_s \nu \exp(-\Delta H_{дес}^* / kT) - \delta_{ad} p / (2\pi m k T)^{1/2}]. \quad (\text{IV.57})$$

В стационарном состоянии $J_1 = J_2 = J_3$ и тогда, решая систему уравнений (IV.53), (IV.55) и (IV.57) и затем, исключив n'_s и n'_L , получаем уравнение общего потока испаряющихся молекул (ср. с [251]):

$$J_v = \frac{(\alpha_\lambda \nu \delta_{k-l} \delta_{l-ad} a^2) \exp[-(\Delta H_{k-l}^* + \Delta H_{l-ad}^* + \Delta H_{дес}^* - \Delta H_{ld}^* - \Delta H_{п.д}^*) / kT] - \\ - \alpha_\lambda \delta_{ad} p / (2\pi m k T)^{1/2}}{1 + (\lambda \alpha_\lambda a / \alpha_\psi \delta_{l-ad} \bar{X}^2) [1 + (2\alpha_\psi a / n_k \delta_{k-l} \bar{Y}^2)]}. \quad (\text{IV.58})$$

В частных случаях это уравнение принимает упрощенный вид. Рассмотрим примеры.

1. *Чистая поверхность кристалла с монокотомной паровой фазой.* В этом случае $\delta_{k-l} = \delta_{l-ad} = \delta_{ad} = 1$
 $\Delta H_{kl}^* = \Delta H_{k-l} + \Delta H_{ld}^*$. Аналогично $\Delta H_{l-ad}^* \approx \Delta H_{l-ad} + \Delta H_{п.д}^*$ и $\Delta H_{дес}^* \approx \Delta H_{дес}$. Знаменатель в уравнении (IV.58) становится равным единице и учитывая, что

$$(\nu \delta_{k-l} \delta_{l-ad} a^2) \exp[-(\Delta H_{k-l} + \Delta H_{l-ad} + \Delta H_{дес}) / kT] = \\ = \delta_{ad} p_e / (2\pi m k T)^{1/2}, \quad (\text{IV.59})$$

получаем для уравнения (IV.58)

$$J_v = \alpha_\lambda (p - p_e) / (2\pi mkT)^{1/2}, \quad (\text{IV.60})$$

где¹

$$\alpha_{v_6} = \alpha_\lambda = (\sqrt{2} \bar{X} / \lambda) \operatorname{th} (\lambda / \sqrt{2} \bar{X}), \quad (\text{IV.61})$$

Это выражение справедливо, когда ступени представляют совершенные источники адатомов [262], т. е. $n_s = n_{s_e}$, что вытекает из вышеуказанных условий.

2. *Контроль энтропии у ступеней.* $\delta_{l-ad} < 1$ Это приближение допустимо только для определенных энтальпий активации. Последний член в знаменателе равен единице, в то время как второй член должен быть относительно большим.

$$J_v = \frac{\alpha_\lambda \delta_{ad} (p - p_e) / (2\pi mkT)^{1/2}}{[1 + (\lambda \alpha_\lambda a / \lambda \delta_{l-ad} \bar{X}^2)]} \quad (\text{IV.62})$$

или

$$\alpha_{v_7} = \alpha_\lambda \delta_{ad} f(\delta_{l-ad}) / [\alpha_\lambda + f(\delta_{l-ad})], \quad (\text{IV.63})$$

где $f(\delta_{l-ad}) = (\delta_{l-ad} \bar{X}^2 \alpha_\lambda / \lambda \cdot a)$. Это выражение соответствует испарению при мономолекулярной паровой фазе [41].

3. Высокая энергия активации для диссоциации от излома.

Испарение требует большой энергии активации, которая вероятно, играет большую роль в стадии излом—адсорбированное состояние. При этом $\alpha_\psi < 1$, $n_k \ll 1/a$ и уравнение (IV.58) принимает вид

$$J_v \approx (2n_k \nu / \lambda) \exp [- (\Delta H_{k-l}^* + \Delta H_{l-ad}^*) / kT]. \quad (\text{IV.64})$$

Уравнение (IV.58) можно отнести и к другим частным случаям. Обычно если не выполняются условия для уравнения (IV.64), последним членом в знаменателе (IV.58) можно пренебречь. Иногда в процессе испарения важную роль играет диффузия в паровой фазе [41], например при измерении равновесного давления пара. Что касается экспериментов по свободному испарению, то здесь используют высокий вакуум для быстрой диффузии в паровой фазе и влияние диффузии на кинетику процесса можно не учитывать. Поправки, необходимые для учета диффузии, рассмотрены в части 2 этого раздела. Если испарение происходит не с гладкой поверхности, должна быть рассмотрена ее геометрия, иначе истинная поверхность испарения будет превышать кажущуюся площадь и глубокие щели будут действовать как кнудсеновские ячейки [273], давая поток с этих поверхностей, приближающийся к рав-

¹ Как будет показано в гл. V, $\alpha_{v_6} = \alpha_{v_6}$ и $\alpha_{v_7} = \alpha_{v_7}$ — величины, эквивалентные α_{v_i} .

новесному. Наконец, иногда желательны поправки на температуру поверхности (см. [239]). Установлено, что эффект самонагрева или охлаждения, связанный со скрытой теплотой парообразования, гораздо меньше у твердых веществ, чем у жидкостей, благодаря низким потокам у твердых поверхностей. Поэтому в металлах с высокой теплопроводностью градиент температуры маловолежит и возможен только в молекулярных веществах с низкой теплопроводностью.

Кинетика движения ступеней. В уравнении (IV.58) для описания кинетики испарения нужно знать расстояние между ступенями на поверхности. Чем бы ни ограничивалась скорость поверхностной диффузии, например в уравнениях (IV.60) и (IV.61), расстояние между ступенями не достигает стационарного значения, асимптотически приближаясь к нему [262]. Скорость движения ступеней из уравнения (IV.56) равна

$$v = -(2D_s\Omega/h) (\partial n_s/\partial x)_{x=0} = \quad (IV.65)$$

$$= [\sqrt{2} D_s\Omega/\bar{X}h\nu \exp(-\Delta H_{\text{дес}}^*/kT)] \text{th}(\lambda/\sqrt{2}\bar{X}) [(p - p_e)/(2\pi mkT)]^{1/2}. \quad (IV.66)$$

Следовательно, задний фронт ступени возникает у края и движение по его поверхности кристалла должно ускоряться с увеличением расстояния между ступенями, т. е. значения λ и ν растут при уменьшении скорости пока $\text{th}(\lambda/\sqrt{2}\bar{X}) \approx 1$, когда асимптотическая величина почти достигнута. Это соответствует $(\lambda/\sqrt{2}\bar{X}) \approx 3$ и по уравнению (IV.61) ведет к коэффициенту испарения для больших совершенных кристаллов, ограниченных плоскостями низких индексов, равному

$$\alpha_{\nu_0} = \sqrt{2}\bar{X}/\lambda \approx \sqrt{2}\bar{X}/\lambda_0 = \frac{1}{3}. \quad (IV.67)$$

Когда поверхностная диффузия входит в кинетику движения ступеней, как в уравнении (IV.63), расстояние между ступенями приближается к асимптотической величине при $\lambda_0/\sqrt{2}\bar{X} = 3$. Во всех случаях, за исключением уравнения (IV.61), различные эффекты, (такие как δ -эффект), вероятно, маскируют роль α_λ в кинетике, определяемой скоростью испарения. Тем не менее уравнение (IV.66) должно описывать топографию испарения.

Очевидно, благодаря нестационарной природе кинетики движения ступеней плоскости высоких индексов, образующиеся у углов кристалла, после долгого периода времени покрывают кристалл, образуя профиль, у которого расстояние между ступенями $\lambda \ll \bar{X}$ и $\alpha_\lambda \approx 1$. Такой случай показан на рис. 30, из которого видно, что для кристалла, первоначально ограниченного плоскостями высоких индексов, λ в исходном состоянии мало и в процессе испарения принимает значения $\lambda \ll \bar{X}$, тогда как $\alpha_\lambda \approx 1$.

Франк [258], следуя математическому выводу Лайтхилла и Уитмена [275] для движения потока по прямому пути, получил количественную оценку для предсказания профиля поверхности испарения (рис. 30)¹. Если местная скорость испарения $J(\lambda)$ является функцией только λ , точки данной ориентации (т. е. с определенным расстоянием между ступенями) должны двигаться в пространстве по прямой линии. Кроме того, если построить полярную диаграмму зависимости $[1/J(\lambda)]$ от ориентации (т. е. λ), прямолинейная траектория при соответствующей ориентации должна быть параллельна нормали к полярной диаграмме. Таким образом, при известной величине $J(\lambda)$ по уравнению (IV.58) можно предсказать профиль поверхности испарения (рис. 30). Согласно этой теории, если $\partial^2|J_v|/\partial(1/\lambda)^2$ отрицательно (IV.66), то:

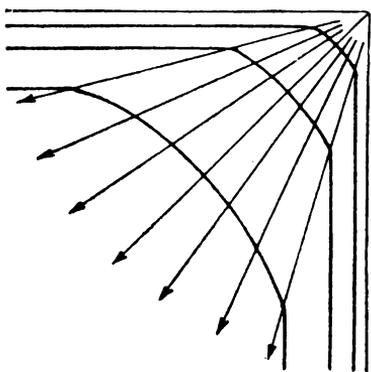


Рис. 30. Изменение идеализированного сечения большой прямой призмы, первоначально ограниченной плоскостями $\{100\}$ в процессе испарения

а) профиль поверхности испарения должен быть таким, как на рис. 30;

б) группа ступеней, соответствующих макроскопической ступени, расходуется или выравнивается со временем.

Следует оговорить, что вблизи источника ступеней, такого, как край кристалла или макроскопическая ступень, λ изменяется

очень быстро со временем в связи с ускорением движения ступеней и, следовательно, J_v является функцией и λ , и $(\partial\lambda/\partial x)$. Это противоречит тому, что J_v есть функция только λ . Вероятно, если модель Франка применить к большей части поверхности испарения, то траектории у источников ступеней могут не быть прямыми линиями.

Наконец, отметим, что теория Франка с учетом и без учета вышеуказанной оговорки предсказывает, что макроскопические ступени *нестабильны*², если на кристалле нет зависящей от времени адсорбции примесей. Таким образом, присутствие макроскопиче-

¹ Теорема является общей и приложима к профилю поверхности роста, хотя более полезно ее применение к испарению. Отметим, что Вермильи и Кабрера [258] и Чернов [277] развили вывод, подобный выводу Франка. Чернов подошел к проблеме, как и Франк, но не решил ее полностью. Решение Вермильи и Кабреры не такое общее, как у Франка, но они рассмотрели возможное влияние примесей на кинетику роста кристаллов несколько более детально.

² Это справедливо только для совершенного кристалла. Нарушения упаковки могут способствовать образованию макроскопических ступеней (что будет рассмотрено в следующем разделе).

ских ступеней при испарении или росте оказывает влияние на кинетику адсорбции примесей.

Итак, для чистого совершенного кристалла испарение протекает при конечном недонасыщении благодаря действию краев кристалла как источников ступеней; коэффициент испарения для больших кристаллических поверхностей низких индексов в отсутствие энтропийных ограничений асимптотически приближается к величине $\alpha_{v_6} = 1/3$; для кристаллических поверхностей высоких индексов $\alpha_{v_6} = 1$; энтропийные ограничения или высокие энтальпии активации ведут к величине $\alpha_{v_7} \ll 1/3$, когда поверхностная диффузия практически не влияет на α_v , но влияет на топографию поверхности.

Эксперимент

Рост. Экспериментов по росту и испарению совершенных¹ кристаллов очень мало. Однако в следующем разделе будет показано, что законы кинетики для несовершенных кристаллов идентичны во многих случаях с законами для совершенных кристаллов, что оправдывает широкие теоретические исследования, приведенные выше. Рост и испарение вообще² не изучали на совершенных кристаллах. Были проведены отдельные эксперименты на усах, имеющих совершенные призматические грани (но наряду с этим и осевые дислокации, которые вели к несовершенству у кончика уса), а также на гранях, имеющих совершенные плоскости (но вместе с тем и сетки дислокаций, которые пересекали решеточные грани). Рост несовершенных граней будет рассмотрен в следующем разделе. Здесь же остановимся на росте совершенных граней усов и пластинок.³

Фольмер и Эстерман [4, 230] нашли, что в вакууме $\sim 10^{-3}$ н/м² (10^{-5} мм рт. ст.) при пересыщении $\sim 10^3$ и при -63°C кристаллы ртути растут на стеклянной поверхности в форме тонких пластинок с большими гранями, параллельными ромбическим плоскостям низких индексов (100). Скорость роста нормальной плоскости к (100) составляла 0,1 идеальной скорости, рассчитанной из потока падающих молекул пара и уравнения (1.2). С другой стороны, скорость роста граничной плоскости у краев была в

¹ Здесь мы употребляем термин «совершенный» в ограниченном значении, подразумевая, что кристалл свободен от дислокаций. Таким образом, мы исключаем из этого определения точечные дефекты, атомы примесей и т. п.

² Хорошо установлено [258], что обычные кристаллические плоскости содержат дислокации. Исключение представляют некоторые грани усов [258, 279] и пластинок [280]. Известен единственный случай, когда масса кристалла была выращена свободной от дислокаций — это эксперимент Даша [281] по вытягиванию кристаллов кремния из расплава.

³ Предполагается, что рассматриваемые здесь пластинки и усы имеют совершенные плоскости, так как скорости их роста совпадали с моделью, требующей совершенной основной или призматической плоскости.

1000 раз больше идеальной. Они предположили, что кристаллы растут благодаря адсорбции, поверхностной диффузии на плоскости (100) и приросту у края, причем небольшой прирост и, следовательно, двумерное образование зародышей происходят на плоскости (100). Сирс [16, 282] подтвердил результаты Фольмера и Эстермана, причем условия его опытов отличались только тем, что вакуум был $\sim 10^{-4}$ н/м² (10^{-6} мм рт. ст.). Пластинки Сирса имели размеры $\sim 0,3$ мм на сторону и рассчитанное \bar{X} составляло 25 мкм (25 мк). Следовательно, над большей частью поверхности (100) получалось уравнивание концентрации адатомов с паром и степень пересыщения адатомов составляла 10^3 . Из уравнения (IV.36), приняв $\sigma = 5 \cdot 10^{-5}$ дж/см² (500 эрг/см²), получаем $(p/p_e)_{кр} = 10^6$ для двумерного образования зародышей. Поэтому небольшое образование зародышей при $p/p_e = 10^3$ на грани (100) предсказывается уравнением (IV.36) или (IV.37). Но в вакууме 10^{-3} или 10^{-4} н/м² (10^{-5} или 10^{-6} мм рт. ст.) на плоскости (100) может происходить адсорбция примесей, и тогда будет более приемлемым уравнение (IV.68).

Сирс [16, 283] также наблюдал рост усов ртути из пара в условиях, идентичных с вышеуказанными с той лишь разницей, что (p/p_e) было от 10^2 до 10^3 . В его опытах не могло быть двумерного образования зародышей на призматических гранях усов. Это согласуется с теорией, так как $(p/p_e) \approx 10^2$, в то время как для двумерного образования зародышей $(p/p_e)_{кр} = 10^6$.

Сирс предположил, что рост усов происходит только при $(p/p_e) < (p/p_e)_{кр}$, поскольку выше критического пересыщения двумерное образование зародышей должно быть быстрым и равноосные кристаллиты должны образовываться быстрее, чем усы. Он измерил [169] пересыщение, выше которого рост усов для некоторых материалов не наблюдается (табл. 8). Учитывая возмож-

Таблица 8

Критическая степень пересыщения, рассчитанная из уравнения (IV.36) и наблюдаемая в экспериментах (вакуум $\sim 10^{-4}$ н/м², или 10^{-6} мм рт. ст., стеклянная поверхность)

Вещество	Величина $(p/p_e)_{кр}$		Температура поверхности °C	σ эрг/см ²
	рассчитанная	наблюдаемая		
Cd	14	20	250	650 [284]
Zn	6	3	350	750 [284]
Ag	5	10	850	1140 [285]
CdS	4	2	800	—

ный эффект адсорбции примесей и заметную чувствительность расчетной величины $(p/p_e)_{кр}$ к σ , можно сказать, что согласие данных в табл. 9 с уравнением (IV.36) или (IV.37) очень хорошее.

Семелсон [286] провел эксперимент, в котором переход от роста усов к росту равноосного кристалла ZnS происходил при $(p/p_e) = 3-4$, что сравнимо с рассчитанным $(p/p_e)_{кр} \approx 3$. В этой ра-

боте вакуум составлял 10^{-2} н/м² (10^{-4} мм рт. ст.) при температуре 1045—1151 °С. Морлокк [287] выращивал кристаллы хрома, никеля, железа, меди и золота при степенях пересыщения $(p/p_e) < 2$. Грубые расчеты по уравнению (IV.36) давали в каждом случае значения $(p/p_e)_{кр} > 2$. Морлокк, исследовав формы усов и их прочность, пришел к выводу, что призматические плоскости совершенны. Таким образом, его результаты также согласуются с уравнением (IV.36) или (IV.37).

Прайс [283] изучал рост кристаллов кадмия в ячейке, получая пересыщение кадмия в процессе диффузии через аргон при ~ 250 °С и ~ 100 кн/м² (1 атм). Усы и пластинки образовывались при $(p/p_e)_{кр} \lesssim 3$, причем пластинки утолщались, когда начиналось двумерное образование зародышей при $(p/p_e)_{кр} \approx 3$. Значение критического пересыщения, полученное Прайсом, расходится с результатами Сирса и с уравнением (IV.36) или (IV.37). Вероятно, что низкое пересыщение было связано с адсорбцией примесей из «инертного» аргона¹. Рассматривая полученные пластинки кадмия с помощью электронного микроскопа, Прайс [289] установил, что многие из пластинок были совершенны.

Де Врие и Сирс [291] выращивали усы Al₂O₃ при 1800 °С в условиях, при которых по мере роста уса температура кончика уса уменьшалась, а степень пересыщения (p/p_e) на призматической грани у кончика уса повышалась. Когда (p/p_e) у кончика уса достигало $(p/p_e)_{кр}$, кончик начинал утолщаться и слои начинали расти от кончика в сторону основания уса. Эти результаты тоже качественно согласуются с уравнением (IV.36) или (IV.37).

И с п а р е н и е. Сирс [292, 293] для исследования испарения совершенных кристаллов выращивал пластинки пара—толуидина при 50 °С и при более низком пересыщении, чем требовалось для осуществления механизма, рассмотренного выше. Затем малую область совершенных граней (001) на полученных пластинках он выдерживал в струе недосыщенного пара, в то время как остальная поверхность кристалла контактировала с насыщенным паром. Оказалось, что испарение с поверхности недосыщения происходит только при $0,35 < (p/p_e) < 0,48$ и что испарение не происходит, когда $0,48 < (p/p_e) < 1$. В случае, когда края совершенного кристалла защищены, испарение должно происходить в результате двумерного образования зародышей. Принимая $(p/p_e)_{кр} \approx 0,48$, получаем соответствие с уравнением (IV.52), если $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-6}$ Дж/см² (53 эрг/см²) (для твердого пара—толуидина). Эта величина приемлема, если учесть, что для жидкого пара—толуидина $\sigma = 3,45 \cdot 10^{-6}$ Дж/см² (34,5 эрг/см²) [294]. С другой стороны [293],

¹ Прайс (частное сообщение) установил альтернативное объяснение, что величина σ , приводимая в табл. 9 и используемая в уравнении (IV.36), слишком велика. Низкая величина σ (525 эрг/см²) должна вести к рассчитанному $(p/p_e)_{кр} \approx 3$. По-видимому, для решения этого вопроса требуется дальнейшая работа, в частности в высоком вакууме.

когда струя была рядом, но не у края кристалла, испарение происходило при степени недосыщения $1 > (p/p_e) > 0,975$. Таким образом, это еще раз [262] указывает на то, что края кристалла служат источниками ступеней испарения даже при очень малых недосыщениях. Хадсон и Сирс [295] нашли, что испарение краев совершенных призматических граней усов цинка при 418°C происходит при $1 > (p/p_e) > 0,99999$, результат Хадсона и Сирса также выявляет роль краев кристалла как источников ступеней при малых недосыщениях.

Т о п о г р а ф и я и с т р у к т у р а к р и с т а л л о в. Идеи Франка о топографии кристалла [258] и его предсказания траектории роста как функции времени не были проверены в случае процесса кристалл—пар. Однако кинетика растворения кристалла, подобная кинетике испарения, но несколько отличающаяся в деталях, все же изучалась и был найден минимум зависимости скорости движения ступеней от времени, рассмотренный выше. Ивс и Франк [296, 297] показали, что теория Франка [258] точно описывает макроскопические траектории растворения, найденные Баттерманном [298] для Ge и Ивсом [297] для LiF^1 .

Хотя совершенно ориентированные пленки металла с поверхностями низких индексов выращивались из пара [300, 301], в серебряных, золотых и медных монокристаллических фольгах, которые росли также при, вероятно, высоких пересыщениях, наблюдались нарушения упаковки [189, 302—304]. Некоторые из этих нарушений возникают из-за конденсации вакансий или неправильностей роста [302, 303], причем их присутствие может быть интерпретировано как подтверждение точки зрения Сирса [265] о некогерентном образовании зародышей. Аналогично, алюминий, выращенный из пара, не содержал дефектов упаковки [304], что согласуется с точкой зрения Сирса в связи с высокой энергией нарушений упаковки для алюминия. Более убедительное подтверждение предсказания Сирса [265] было получено в работе Слупа и Тиллера [197]. Они выращивали монокристаллические пленки серебра на поверхности NaCl и наблюдали, что частота нарушений упаковки повышается или с повышением скорости осаждения при постоянной температуре поверхности, или с уменьшением температуры поверхности при постоянной скорости осаждения. Оба результата показывают увеличение вероятности нарушений упаковки с повышением пересыщения в соответствии с уравнением (IV.44).

Установленное соответствие между теорией и экспериментом представлено на рис. 29. Здесь же показано различие между ролью

¹ Не предполагалось, что ориентационная траектория всегда может быть предсказана моделью Франка. Случай, в котором скорость движения ступеней зависела от времени, в то время как траектория растворения не была прямой, сообщен Ивсом и Хирсом [299]. Франк, конечно, не надеялся, что его теория может быть применима, если скорость растворения не является только функцией ориентации.

краев кристаллов в испарении и росте совершенных кристаллов. Хотя было получено критическое пересыщение для двумерного образования зародышей, а теории макроскопических траекторий роста или испарения проверены, кривые на рис. 29 остаются неполными. Необходимы дальнейшие эксперименты в этой области.

4. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РОСТ И ИСПАРЕНИЕ СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

а. Кристаллы с несингулярными поверхностями

Влияние примесей на рост и испарение таких кристаллов должно быть идентично их влиянию на рост и испарение жидкостей.

б. Кристаллы с сингулярными или висячими поверхностями

Теория роста кристаллов

Поверхностные загрязнения оказывают влияние, подобное влиянию энтропийных ограничений. Адсорбат примеси может влиять на процесс двумерного образования зародышей различными способами (рис. 31). Сирс [300] считает, что из 2-го и 3-го вариантов 3-й менее вероятен. Детальная кинетика роста отличается для каждого случая, но, учитывая относительную свободную энергию образования ядер, можно предположить, что скорость образования зародышей будет повышена адсорбатом только в случаях 5 и 6. По-видимому, пример 6, предложенный Странским [305] и рассмотренный позднее Сирсом [306], иллюстрирует более вероятный случай влияния примесей на рост кристаллов за счет механизма образования зародышей¹.

В случае 6 поверхностные загрязнения влияют на вид уравнения зародышеобразования (IV.37), вводя член α_{c_6} в частотный фактор (IV.34) и снижая величину свободной энергии поверхности до σ' . Тогда для критического пересыщения вместо уравнения (IV.37) имеем

$$(p/p_e)''_{кр} = \exp(\pi h \Omega \sigma'^2 / 65 \alpha_{c_6} k^2 T^2). \quad (IV.68)$$

Примеси влияют на частотный фактор, стремясь вызвать превышение $(p/p_e)''_{кр}$ над $(p/p_e)_{кр}$, в то время как их влияние² на σ' про-

¹ Кабрера [307] ошибочно заявил, что Сирс [306] и Ивс и Хирс [299] предсказывают, что снижение σ' должно снижать скорость образования зародышей. Как показали эти авторы [306, 299] и как показано в уравнениях (IV.34) и (IV.68), снижение σ' ясно должно увеличивать J и снижать $(p/p_e)''_{кр}$.

² Сирс [306] распространил уравнение (IV.68) на случай, когда происходит полная адсорбция монослоя, введя эквивалент гиббсовской адсорбционной изотермы.

тивоположно. Если $(p/p_e) > (p/p_e)_{кр} \sigma_{сб}$, скорость роста зародышей: возрастает. Следовательно, зависимость скорости роста от ограничений, связанных с поверхностными загрязнениями, должна иметь такой же вид, как и для энтропийных ограничений (рис. 29). Однако $(p/p_e)_{кр}$ может быть больше или меньше, чем $(p/p_e)_{кр}$

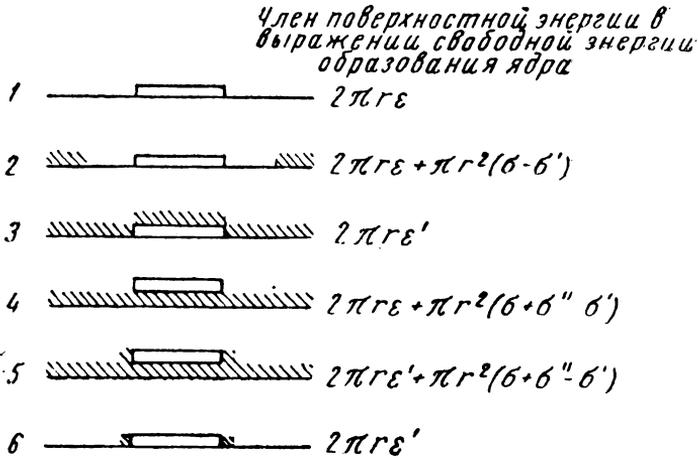


Рис. 31. Возможные способы влияния примесей на двумерное образование зародышей. (Показано сечение поверхности ядер критического размера. Примесь адсорбата заштрихована. $\epsilon \approx a\sigma$ — энергия края чистого ядра; $\epsilon' = a\sigma'$ — энергия края ядра с примесью; σ'' — энергия поверхности раздела между ядром и втянутым адсорбированным слоем)

в зависимости от значений σ' и $\alpha_{сб}$. Уравнение (IV.68) справедливо только для случая б. В других случаях кинетика роста зародышей иная.

Адсорбция примесей влияет также на топографию растущего кристалла. Сошлемся опять на теорему Франка [258]. Если адсорбция примеси на кристалле зависит от времени и если примесь замедляет движение ступени, тогда отношение $\partial^2 |J_c| / \partial(1/\lambda)^2$ положительно, т. е. большее расстояние до ступени, предшествующей данной, замедляет перемещение последней. Это ведет к неустойчивости заднего фронта равноудаленных ступеней, двигающихся при конденсации через поверхность. Если из-за флуктуации промежутков между ступенями увеличится, движение следующей ступени замедлится и другие нагромадятся на замедлившуюся, образовав макроскопическую ступень. При такой адсорбции конденсация происходит в результате движения макроскопических ступеней, которые разделены по существу совершенными плоскостями низких индексов.

Коэффициент конденсации для плоской области между ступенями отличается от коэффициента конденсации для «подъемов» или для плоскостей высоких индексов, образующих ступень с высотой h . Точный коэффициент конденсации в этих условиях зависит от отношения h к ширине плоской области и от величин α_{v_i} соответственно для ступени и подъема.

Если примеси или некоторые другие ограничения ведут к образованию макроскопических ступеней, то уравнение (IV.58) должно описывать кинетику диффузии. Однако, как установлено Черновым [308], скорость движения ступеней обратно пропорциональна их высоте. Следовательно, для макроскопических ступеней уравнение (IV.65) изменится следующим образом¹.

$$v = -(2D_s \Omega / h_j) (\partial n_s / \partial x)_{x=0}, \quad (\text{IV.69})$$

где $j = 1, 2, \dots$ — число единичных молекулярных ступеней в макроскопической ступени. В противном случае кинетика должна оставаться такой же, как для мономолекулярных ступеней.

Теория испарения кристаллов

Вывод по образованию макроскопических ступеней справедлив для испарения, и условием стабильности макроскопических ступеней служит неравенство

$$\partial^2 |J_v| / \partial (1/\lambda)^2 > 0.$$

В микроскопической кинетике испарения уравнение (IV.58) описывает кинетику испарения, когда происходит адсорбция. Однако адсорбция у ступени снижает n'_s , повышая ΔH_{k-l}^* и $\Delta H_{l-ад}^*$ до ΔH_{kl}^* и $\Delta H_{l-ад}^{*'}$ соответственно. В таком случае вместо уравнения (IV.63) получим²

$$\alpha_{v_8} = \alpha_\lambda f_{\text{пад}} f(\delta_{l-ад}) / [\alpha_\lambda + f(\delta_{l-ад})], \quad (\text{IV.70})$$

где

$$f_{\text{пад}} = \exp [-(\Delta H_{k-l}^{*'} + \Delta H_{l-ад}^{*'} - \Delta H_{kl} - \Delta H_{l-ад}) / kT]. \quad (\text{IV.71})$$

Наконец, как отмечено Странским [271, 305], если хемисорбируется примесь, она может давать поверхностные диполи, которые «защищают» края кристалла, в результате чего края перестают быть источниками ступеней при низких недосыщениях, и тогда двумерное образование зародышей, как предсказывает уравнение (IV.52), может происходить на гранях совершенного кристалла.

¹ Для очень большой высоты ступеней член, включающий прямое попадание на подъем, т. е. $ja\alpha_{c_i}(p - p_e)/(2\pi mkT)^{1/2}$, должен быть добавлен к уравнению (IV.69). Обычно $\bar{X} > ja$, и этим членом можно пренебречь.

² Как показано в разделе V, это эквивалентно тому, что $\alpha_{c_8} = \alpha_{v_8}$.

В основном адсорбция примесей снижает ϵ в уравнении (IV.52) и, следовательно, повышает скорость процесса зародышеобразования.

Эксперимент

Было проведено большое количество экспериментов, в которых макроскопические ступени образовывались как при росте, так и при испарении и в которых α_{ci} или α_{vi} были меньше единицы, что, очевидно, связано с влиянием примесей. Но в большинстве случаев кристаллы, вероятно, были несовершенными. Поэтому на этих экспериментах остановимся позже при рассмотрении несовершенных кристаллов.

Дитмар и Нейман [258, 309, 310, 312] наблюдали рост усов калия при 56°C в вакууме $\sim 10^{-5}$ н/м² (10^{-7} мм рт. ст.) с пересыщением $1,05 < (p/p_e) < 1,7$, в то время как, согласно уравнению (IV.37), $(p/p_e)_{\text{кр}} = 2$. Совпадение результатов свидетельствует о чистой совершенной поверхности. Однако если при испарении из торца $0,48 < (p/p_e) < 1,0$, то ступени испарения у призматических краев образовывались при $(p/p_e) < 0,48$, что не согласуется с результатом Сирса [293, 295] и с теоретическим предположением [262]. Некоторые авторы [313, 314] интерпретировали это расхождение как связанное с адсорбцией примесей на призматических гранях калия и защитой краев кристалла [271]. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Несколько других важных экспериментов было выполнено по влиянию «ядов», или адсорбированных примесей, на рост кристаллов из разбавленных водных растворов. Этот процесс аналогичен росту кристаллов из пара. На росте пластинок фторида лития из разбавленного водного раствора Сирс [306] показал, что увеличение толщины ускоряется при добавлении двух частей FeF_2 на миллион частей раствора. Он приписал этот эффект снижению σ до σ' (IV.68) и, следовательно, снижению $(p/p_e)_{\text{кр}}$ до $(p/p_e)_{\text{кр}}''$. Сирс [315] также установил, что фторид двухвалентного железа повышает скорость двумерного образования зародышей на поверхностях низких индексов и снижает скорость бокового распространения растущих слоев. Этот результат относится к случаю б (рис. 31), который описывает влияние примеси фторида двухвалентного железа.

Сирс [316] изучал зарождение и рост кристаллов хлорида калия из разбавленных водных растворов, содержащих «яд»—0,2 или 1,0% PbCl_2 . В отсутствие хлорида свинца отдельные пластинки росли вбок, а не в толщину, так как, вероятно, основная поверхность была совершенной. Однако при добавлении 0,2% PbCl_2 отдельные пластинки утолщались с конечной скоростью, даже если пересыщение было такое же, как для чистого раствора. Это он объяснял снижением σ до σ' в уравнении (IV.68).

С другой стороны, у Майклса и Колвилла [317] адсорбат снижал скорость роста адипиновой кислоты из водного раствора. Их результаты соответствуют теории двумерного образования зародышей¹, так как график зависимости логарифма скорости роста R от обратного логарифма степени пересыщения дает прямую линию в соответствии с уравнением (IV.34). Следовательно, их результаты могут быть связаны с эффектом α_c в уравнении (IV.68). Но более вероятно, что их эксперименты соответствуют случаю 4 или 5, чем случаю 6 на рис. 31. Доказательством роста за счет двумерного зародышеобразования и адсорбции примесей монословом, как требуется для случаев 4 или 5, является присутствие поверхностно активного адсорбата. Анионный адсорбат избирательно ограничивал рост граней (110) и (010), ведя к образованию усов или прутьев с (001) осями. Катионный адсорбат давал противоположный эффект, ведя к образованию пластинок.

В итоге адсорбция примесей приводит к образованию макроскопических ступеней при росте или испарении кристаллов и снижает скорость испарения кристаллов. Она может или повышать или понижать скорость роста кристаллов. Однако ни одно из этих предположений не было экспериментально проверено применительно к росту совершенных кристаллов из пара. Тем не менее результаты, полученные для роста кристаллов из раствора, подтверждают эту теорию.

¹ Более поздняя работа Майклса и Тоша [318] для этой же системы, но при низких пересыщениях показывает, что есть две линейные области с разным наклоном на графике зависимости $\log R$ от обратного логарифма пересыщения, что делает вышеприведенную дискуссию несколько сомнительной. Однако это утверждение справедливо, если рост [318] при низких пересыщениях происходит по механизму источника двойных дислокаций (см. следующий раздел) как предположено Майклсом и Тошем [318], в то время как рост при высоком пересыщении контролируется двумерным образованием зародышей. В этом отношении непонятно, почему скорость роста не приближается к эквивалентной идеальному уравнению (I. 2) при наиболее высоких пересыщениях. Продолжение работы Майклсом (частное сообщение Майклса) должно прояснить эти проблемы.

V. РОСТ И ИСПАРЕНИЕ НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем разделе было показано, что в большинстве случаев идеальные кристаллы растут или испаряются по следующему механизму (для роста): адсорбция, поверхностная диффузия и закрепление у мономолекулярных ступеней на поверхности кристалла. Была разработана кинетика движения ступени для идеальных кристаллов.

Несовершенные кристаллы следуют тем же кинетическим законам и, следовательно, испарение и рост согласуются с уравнениями, выведенными ранее. Единственное отличие в поведении несовершенных кристаллов связано с тем, что расстояние между источниками ступеней, такими как трещины, границы зерен, края кристаллов и дислокации, конечны и малы. Поэтому происходят отклонения от асимптотических характеристик стационарного поведения больших поверхностей низких индексов совершенных кристаллов. В этом разделе как новый теоретический материал будет показано только влияние несовершенств и примесей на расстояние между молекулярными ступенями. Все вопросы, относящиеся к молекулярной кинетике, были выведены в предыдущем разделе. Здесь рассмотрим кинетику роста несовершенных кристаллов, влияние примесей на кинетику роста и на топографию кристалла, испарение несовершенных кристаллов и, наконец, влияние примесей на испарение кристаллов.

Обзоры по этой теме написаны Бартоном и другими [260], Кнакже и Странским [251], Хирсом и Паундом [41], Черновым [320], Декейзером и Амелинксом [321], Варма [322] и Картни [323].

2. РОСТ НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

а. Теория

Чистые несовершенные кристаллы

К и н е т и к а. Влияние спиральных дислокаций¹, пересекающих свободные поверхности, на рост кристаллов из паров при низких пересыщениях предсказал Франк [324]. Если большую часть поверхности, содержащей одну спиральную дислокацию, выдерживать при пересыщении, то ступень, ограниченная дислокацией и краем кристалла, будет продвигаться за счет прироста диффундирующих адатомов. Так как ступень кончается у дислокации, она закручивается в спираль, как показано на рис. 32. Предел кривизны спирали определяется отношением Гиббса—Томсона, т. е. кривизной ступени в равновесии с пересыщенным паром. У дислокации радиус кривизны равен²

$$\rho_c = -\sigma/\Delta G_v. \quad (V.1)$$

При этом граничном условии и при предположении о стационарном спиральном вращении Бартон, Кабрера и Франк [260] получили расстояние между ступенями спирали, происходящей из дислокации, приблизительно равным $\lambda_1 = 4\pi r^*$, а Кабрера и Левин [325] позже уточнили эту величину до³

$$\lambda_1 = 19\rho_c = -19\sigma/\Delta G_v, \quad (V.2)$$

¹ Спиральной дислокацией называется дислокация, пересекающая свободную поверхность и имеющая компоненту вектора Бюргерса, нормальную к свободной поверхности. Только эти дислокации играют важную роль в росте кристаллов. Дислокации с векторами Бюргерса, лежащими на поверхности, не должны иметь ступеней, ассоциированных с ними. Следовательно, поверхности, пересекаемые этими последними дислокациями, должны расти вследствие процесса двумерного образования зародышей, как обсуждалось в разделе IV. Существует положительная поправка к свободной энергии образования дискообразного ядра у последнего типа дислокации благодаря требованию упругого натяжения к аккомодации дислокаций. Этот тип дислокации является менее благоприятным местом роста, чем область поверхности, свободная от дислокаций. В литературе по росту кристаллов общепринято называть спиральные дислокации «винтовыми» дислокациями. Однако винтовые дислокации определены как дислокации с параллельными линиями и вектором Бюргерса [266]. Это не соответствует вышеуказанному определению спиральной дислокации, так что мы будем использовать термин «спиральная дислокация» для описания дислокаций, способствующих росту спиральных кристаллов.

² Конечно, это уравнение предполагает изотропную краевую энергию для ступени. Если линейная энергия заметно анизотропна, радиус ρ_c должен быть заменен критической длиной, соответствующей кратчайшей прямой длине ступени низких индексов, смежной с дислокацией.

³ Строго говоря, это условие применимо только к спиральным дислокациям, в которых вектор Бюргерса мал, а поверхностная энергия велика, т. е. когда $\mu b^2/8\pi^2\sigma \ll a$, где μ — модуль сдвига и b — величина вектора Бюргерса для дислокации [266]. Это условие обычно выполняется при росте кристаллов. Единственным различием в росте, когда это условие не выполняется, должно быть нарушение расстояния между ступенями у спирального источника.

Для случая, когда поверхностная диффузия входит в кинетику¹, они получили [ср. с уравнением (IV.58)]

$$\alpha_\lambda = (\sqrt{2} \bar{X}/\lambda_1) \text{th} (\lambda_1 \sqrt{2} \bar{X}). \quad (\text{V.3})$$

Так, чистый металлический кристалл с моноатомной паровой фазой следует закону роста:

$$\alpha_{c_0} = (\sqrt{2} \bar{X}/\lambda_1) \text{th} (\lambda_1/\sqrt{2} \bar{X}) \quad (\text{V.4})$$

и нетрудно предсказать кинетику роста, описываемую рис. 33. Скорость роста будет идеальной ($\alpha_c = 1$), если $\lambda_1 < \bar{X}$. Подставляя в уравнение (V.2), находим, что скорость роста идеальна при

$$\frac{(p/p_e) > (p/p_e)_1 = \exp(19c\Omega/\sqrt{2} \bar{X} kT). \quad (\text{V.5})$$

Однако наши работы [41, 326] показали, что, когда $\lambda_1 < \lambda_0$, как следует из

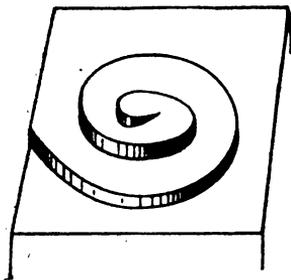


Рис. 32. Ступень спиральной дислокации на растущем кристалле

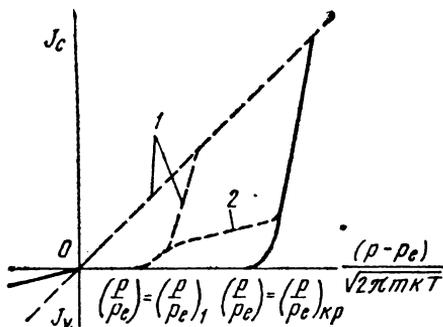


Рис. 33. Зависимость теоретической скорости роста от идеальной скорости роста для большого, но конечного кристалла, ограниченного плоскостями низких индексов, каждая из которых содержит по одной спиральной дислокации (сплошной линией показана скорость роста для совершенного кристалла:)

1—предсказание Бартона и др. [260]; 2—предсказание Хирса и Паунда [14]

уравнения (IV.67), движение ступеней при уменьшении скорости роста ускоряется и приближается к асимптотическому состоянию. Как было выведено для асимптотического состояния чистого металла,

$$\alpha_{c_0} = \alpha_\lambda \approx \sqrt{2} \bar{X}/\lambda_0 = \frac{1}{3}. \quad (\text{V.6})$$

С другой стороны, когда $\lambda_1 > \lambda_0$, т. е. когда $(p/p_e) < (p/p_e)_1$, должно выполняться уравнение (V.3), полученное Бартоном и др. При

¹ В любом случае, когда поверхностная диффузия входит в кинетику, которая включает почти все возможности, описываемые уравнением (IV.58), подобное рассмотрение должно вести к изменению в кинетическом поведении при пересыщении, когда $\lambda_1 = \lambda_0$.

высоких пересыщениях, когда $(p/p_e) \gg (p/p_e)_{кр}$ [см. уравнение (IV.37)], идеальная скорость роста кристаллов должна получаться или благодаря быстрому образованию зародышей, или началу образования диффузной поверхности раздела [261]. Такая зависимость показана на рис. 33 для простого металлического кристалла. Когда сказывается влияние энтропии [см. уравнение (IV.58)], коэффициент $\alpha_c \neq 1$ при $(p/p_e)_{кр}$, но приближается к величине, определяемой энтропийным ограничением.

Данные на рис. 33 относятся к большой поверхности низких индексов, содержащей одну спиральную дислокацию. Если равное число дислокаций противоположного знака пересекает поверхность и расстояние между двумя дислокациями противоположного знака равно d , рост не происходит, когда пересыщение недостаточно велико, так что $2r^* < d$ [260] (рис. 34). Если $\lambda_1 > \lambda_0$,

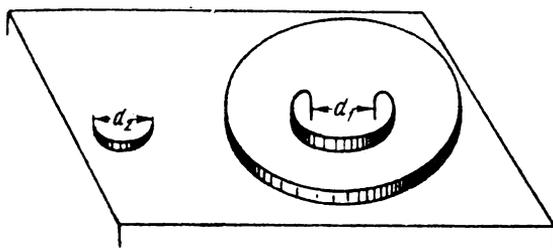


Рис. 34. Поверхность кристалла, содержащая спиральные дислокации, где $d_1 > 2r^* > d_2$

устанавливается стационарное состояние и коэффициент α_c приближается к нулю при $\lambda_1 \gg \lambda_0$. С другой стороны, если $\lambda_1 \ll \lambda_0$, ступени должны быть более тесно расположены вблизи дислокационного источника так, что λ меняется от λ_1 у источника до λ_0 на расстоянии приблизительно $5\lambda_0$ [326]. В последнем случае коэффициент α_c меняется от величины, данной уравнением (V.3) вблизи источника ~ 1 , когда $\lambda_1 < \lambda_0$, до величины, даваемой уравнением (V.6) вдали от источника. Таким образом, когда плотность дислокаций низка, полная площадь возмущенной области вокруг дислокации должна быть малой и $\alpha_c \approx 1/3$. Если плотность дислокаций велика, возмущенная область будет большой и $1 > \alpha_c \gg 0,3$. Результаты расчета площади возмущенной области для различных металлов представлены в табл. 9 [326].

Т о п о г р а ф и я. Спиральные дислокации, участвуя в росте кристаллов, могут различными способами влиять на топографию. Один из них, как отмечено выше, заключается в том, что, если $\lambda_1 < \lambda_0$, расстояние между ступенями увеличивается по мере удаления от центра спирали, получающейся при образовании растущего конуса (рис. 35). Как предположено Бреннером и Сирсом [329], в кристалле, растущем в присутствии инертного газа,

Таблица 9

Доля площади A_a , подверженная капиллярности, и общая доля A_o возмущенной площади для концентрации спиральных дислокаций, $10^5 \cdot \text{см}^{-2}$

Металл	$T, ^\circ\text{K}$	σ эрг/см ²	$A_a \cdot 10^4$	A_o
Натрий	250	300	3,46	1
	350		1,92	0,58
Молибден	1400	2530	1,31	1
	2700		0,35	0,002
Железо	1200	2040	0,65	0,62
	1800		0,30	0,002
Кадмий	350	410	1,04	0,009
	500		0,51	0,0002
Медь	800	1650	0,97	0,51
	1300		0,37	0,0008
Серебро	800	1130	0,96	0,03
	1200		0,43	0,0003

т. е. когда в паре существует диффузионный градиент, кончик конуса пронизывается областью более высокого пересыщения, чем основа, и, следовательно, растет быстрее. Если кончик растет быстрее, диффузионное поле около кончика становится почти

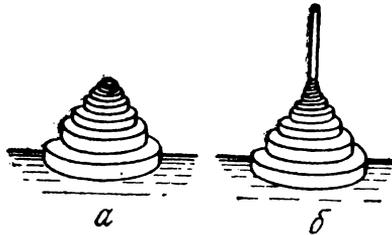


Рис. 35. Ус (б), выделившийся из растущего конуса (а)

сферическим. Возможно, что кончик спирали может стать усом, растущим с совершенными сторонами, но с дислокационной спиралью у торца (рис. 32).

Если боковое движение спиральной ступени ограничено несколькими актами роста на некотором расстоянии от источника, ступени накапливаются у сужения и рано или поздно должен образоваться ус. В этом случае радиус должен быть равен расстоянию между источником дислокационных ступеней и сужением [282]. Наконец, как было показано Франком [330] и Форти [331], спирально-дислокационный рост влияет на структуру кристалла. Считают, что вектор Бюргера дислокации определяется или поверхностью, на которой зарождается растущий кристалл, или случайностями роста. Компонент вектора Бюргера, нормальный к поверхности, определяет эффективную высоту ступени спираль-

ной дислокации, в то время как вектор Бюргера определяет расположение молекул, добавленных при одном обороте спирали. Например, в случае металла кубическая гранцентрированная решетка может быть порождена сложением плотноупакованных слоев с высотой, равной $(2/3)^{1/2}d$, где d —расстояние между ближайшими подходящими атомами в последовательности $ABCABCABC$ [266]. С другой стороны, гексагональная плотноупакованная решетка может быть образована скоплением слоев равной высоты в последовательности $ABAB$. Нарушения упаковки в кубической гранцентрированной решетке могут быть представлены как $ABCABC \downarrow BCABCABC$, и в гексагональной плотноупакованной решетке как $ABABA \downarrow CBCBCB$. Если кристалл с гексагональной плотноупакованной решеткой растет нормально к основной плоскости за счет спирально дислокационного механизма и компонент вектора Бюргера, нормальный к поверхности совершенной дислокации, равен $(2n)(2/3)^{1/2}d$, где $n=0, 1, 2, \dots$, то он должен расти в точном порядке упаковки $ABABAB$. Однако, когда компонент вектора равен $(2n+1)(2/3)^{1/2}d$, плоскости нарушения упаковки зарождаются при каждом обороте спирали. Например, когда компонент вектора равен $(2/3)^{1/2}d$, упаковка будет $ABCABCAB$. Это означает, что каждая плоскость, зарождающаяся для нормального гексагонального кристалла, должна быть нарушена. В случае металлических кристаллов нестабильность больших дислокаций [332] предполагает, что для указанного компонента вектора возможны значения n только от 0 до 2. Для других материалов возможны большие компоненты векторов спиральных дислокаций.

Как установлено Кабрерой [333], зарождение нарушений упаковки одним из рядов мономолекулярных ступеней, образующихся у спиральной дислокации с большим вектором Бюргера, должно снижать движущую силу для продвижения этой ступени и, следовательно, замедлять ее движение. Другие мономолекулярные ступени будут нагромождаться за медленно движущейся ступенью и образовывать макроскопическую ступень. Следовательно, зарождение нарушений упаковки является альтернативой адсорбции примесей в образовании макроскопической ступени¹. Однако маловероятно, что этот эффект может играть важную роль в металлах из-за нестабильности дислокаций с большим вектором Бюргера.

Влияние примесей

К и н е т и к а. Влияние адсорбата на движение мономолекулярных ступеней рассмотрено в разделе об испарении. Основное влияние сводится к тому, что адсорбат снижает кинетику роста ступеней, уменьшая n'_s , так как адсорбция повышает $\Delta H'_{k-1}$

¹ Чернов [320] и Маллинс (частное сообщение) установили, что, если две молекулные ступени имеют отрицательную энергию взаимодействия, это может вести к их соединению с образованием макроскопической ступени.

и ΔH_{l-ad}^{*} до величины, гораздо большей, чем ΔH_{k-l} и ΔH_{l-ad} соответственно. Из уравнения (IV.58) следует, что

$$J_c \approx (\alpha_\lambda \nu / \delta_{k-l} \delta_{l-ad} a^2) \exp(\Delta H_{k-l}^{*} / kT). \quad (V.7)$$

Переход от $\alpha_\lambda = 1$ к $\alpha_\lambda < 1$ происходит [ср. с (V.5)] при значении

$$(p/p_e) < (p/p_e)' = \exp(19\sigma'\Omega/\sqrt{2} \bar{X} kT); \quad (V.8)$$

здесь введена зависимость σ' от адсорбции. Когда $(p/p_e) > (p/p_e)''_{кр}$ [см. (IV.68)], загрязнение поверхности еще сильнее снижает скорость конденсации. Следовательно, в случае адсорбции примесей и движения мономолекулярных ступеней зависимость скорости

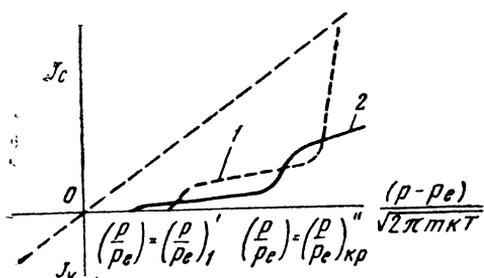


Рис. 36. Зависимость скорости роста от идеальной скорости роста для большого, но конечного кристалла, ограниченного плоскостями низких индексов, каждая из которых содержит по одной спиральной дислокации:

1—чистый кристалл; 2—кристалл с примесью адсорбата

росту от пересыщения принимает иной вид (рис. 36). Топография. Когда адсорбция примесей у ступени зависит от времени, могут возникать стабильные макроскопические ступени [258]. Ланг [334] показал, что если происходит селективное связывание мономолекулярных ступеней на одной стороне источника с круговой симметрией, то возможно образование макроскопической ступени независимо от того, является или нет источник спиральной дислокацией. Однако большинство макроскопических спиралей, вероятно, зарождается у спирально-дислокационных источников. Детально кинетика роста кристаллов была изложена ранее. Было показано, что, когда присутствуют макроскопические ступени, нужно рассматривать эффективный коэффициент конденсации гладких участков и «подъемов» ступеней¹. Рас-

¹ Кабрера [328] отметил, что в предельном случае, если подъем макроскопической ступени — совершенная кристаллическая поверхность, для продвижения подъема требуется двумерное образование зародышей. Обычно подъем — шероховатая поверхность или же пересечен дислокациями, так что в этих случаях такой эффект не наблюдается. Чернов с сотрудниками [320, 336] широко развили эту идею. Они рассмотрели и повышение зародышеобразования у входного угла у основания ступени [328, 336] и скорость доставки материала к ступени посредством поверхностной диффузии. Они заключили, что макроскопические ступени должны расходиться в меньшие ступени при некоторых критических пересыщениях. Это расходжение будет сопровождаться повышением скорости роста благодаря повышению скорости движения ступеней с уменьшением высоты ступени [уравнение (IV.69)] и благодаря уменьшению расстояния между ступенями. Однако они не рассмотрели роли примесей, которая может быть решающей в образовании макроскопических ступеней.

стояние между ступенями, очевидно, не может быть больше предсказанного из теории диффузии [41] или из условия влияния капиллярности у спирального источника [325]. Следовательно подробный разбор кинетики роста кристаллов невозможен в данных условиях, когда адсорбция имеет вышеуказанные последствия. Топографические доказательства адсорбции показывают, что простые кинетические законы не подходят для описания процесса роста этих кристаллов.

Как следует из предыдущего раздела, адсорбция примесей, зависящая от времени, содействует образованию усов. Вблизи дислокационного источника зарождаются чистые мономолекулярные ступени. Рост ступеней замедляется и в случае адсорбции примесей может происходить их связывание, причем, если происходит связывание с круговой симметрией, должен зародиться ус, в котором симметричный подъем макроскопической ступени становится призматической гранью уса.

Предполагают два механизма¹, по которым примеси могут зарождать спиральные дислокации в растущем кристалле. Франк [338] считает, что, если кристалл растет как тонкая пластинка, адсорбированные примеси при росте неоднородны и градиент примесей создает скалывающие напряжения. Эти напряжения заставляют пластинки скользить параллельно кристаллической оси наименьшей размерности и, следовательно, зарождать линию спиральных дислокаций. Фишер и другие [339] указывают, что два кристалла могут сталкиваться один с другим с малой дивергенцией, дающей начало линии спиральных дислокаций у их соединения. С другой стороны, макроскопические частицы примесей могут объединяться в растущем кристалле таким способом, что кристаллы не соединяются совершенно после роста вокруг этих частиц. Это приводит к образованию ступеней спиральных дислокаций, зарождающихся на примеси. Ньюкирк и Сирс [340] установили, что если одна или несколько таких спиральных дислокаций образуются только на одной группе плоскостей маленьких кристаллитов, то может образовываться прут или ус. С другой стороны, если такие спиральные дислокации образовывались на двух плоскостях, эффективно образующих искривленные границы с малыми углами [266], то будут образовываться пластинки. Эрлих [341] отметил, что селективная адсорбция примесей может тоже вызвать образование прутьев, если примесь избирательно ограничивает рост боковых поверхностей малого кристалла.

¹ Форти [331] предположил, что конвекционные токи могут вызывать напряжения скалывания, достаточные для изгиба пластинки, растущей из раствора. Однако невероятно, чтобы такой механизм имел место при росте из пара. Кажется также вероятным, что в кристалле может быть создано неравновесное пересыщение вакансий (частное сообщение Вэба). Они могут конденсироваться как диски вакансий, которые могут разрушаться с дислокационной петлей. Петля может тогда скользить к поверхности растущего кристалла и становится источником спиральной дислокации на пересечении с поверхностью.

Кабрера и Вермилья [258] обнаружили, что определенные адсорбированные молекулы или молекулярные агрегаты примесей могут быть эффективны в задерживании движения мономолекулярных ступеней. Так, ступени могут быть остановлены примесями, меньшими, чем $2p_e$ каждая [ср. с (V.1)]. Плотность частиц примесей на поверхности есть функция скорости роста кристалла (т. е. пересыщения) и J_{imp} — скорости адсорбции примесей. Предположив однородное распределение примесей, Кабрера и Вермилья получили, что при вышеуказанных условиях рост кристалла может быть остановлен адсорбцией примесей при пересыщении ниже

$$[(p - p_e)/p_e] = \text{const} \times (J_{imp})^{1/3}. \quad (\text{V.9})$$

Рост усов

Кинетика роста усов рассмотрена отдельно, потому что, как отмечено выше, механизм их зарождения может быть различным. Но, если ус образовался, механизм его дальнейшего роста должен быть следующим: адсорбция из пара, диффузия вдоль призматической стороны уса к кончику и закрепление молекулы в спиральной дислокации на кончике. Так как $(\bar{X}/\tau_s) \gg i^1$ — скорости аксиального роста уса, то переменным граничным условием на поверхности можно пренебречь. Таким образом, дифференциальное уравнение поверхностной диффузии идентично с уравнением (IV.56). В этом случае граничные условия следующие:

$$(\partial n_s / \partial x) = 0$$

при $x=0$, $n_s = n'_s$ при $x=l^2$. Аналогично выводу уравнения (IV.57) можно решить уравнение (IV.56) с вышеуказанными граничными условиями и получить $n_s(x)$ и $(\partial n_s / \partial x)_{x=l}$. Скорость роста уса равна

$$l = (C/A) \Omega D_s (\partial n_s / \partial x)_{x=l} + A J_{\text{торц}}, \quad (\text{V.10})$$

где C — длина окружности уса;

$J_{\text{торц}}$ — скорость конденсации молекул, падающих на торец уса;

A — площадь торца.

В большинстве случаев A мало, и поэтому второй член правой части уравнения (V.10) ничтожен. Тогда, подставляя значение для $(\partial n_s / \partial x)_{x=l}$ в уравнение (V.10), получим [ср. с (IV.4)]

$$l = (C/A) \Omega (\bar{X}/\sqrt{2}) \text{th} (\sqrt{2} l/\bar{X}) [\delta_{ad} p / (2 \pi m k T)]^{1/2} - n_s \nu \exp(-\Delta H_{\text{дес}}^* / kT). \quad (\text{V.11})$$

¹ τ_s — среднее время оседлой жизни адатома на поверхности.

² n_s — количество адатомов, находящихся в равновесии с паром; n'_s — количество адатомов, находящихся в равновесии с монокристаллической ступенью.

В данном случае при чистой кристаллической поверхности с монокристаллическим паром $\delta_{ad}=1$, $n_s=n_{s_e}$, $\Delta H_{\text{дес}}^* = \Delta H_{\text{дес}}$ и уравнение (V.11) упрощается:

$$l = (C/A) \Omega [(\bar{X}/\sqrt{2}) \text{th}(\sqrt{2} l/\bar{X})] (p - p_e)/(2 \pi m k T)^{1/2}. \quad (\text{V.12})$$

Полученное уравнение аналогично с решением, выведенным для вышеуказанных условий Диттмаром и Нейманом [312]. При предельно малых и больших l уравнение (V.12) упрощается до отношений

$$l = (C/A) \Omega l (p - p_e)/(2 \pi m k T)^{1/2} \quad (\text{V.13})$$

и

$$l = (C/A) \Omega (\bar{X}/\sqrt{2}) (p - p_e)/(2 \pi m k T)^{1/2} \quad (\text{V.14})$$

соответственно.

Уравнение (V.13) было выведено Гомером [153], а (V.14) — Сирсом [282] независимым анализом, ведущим к выражению (V.12).

Установлено, что быстрый аксиальный рост усов прекращается, когда: 1) спиральные дислокации, ответственные за рост усов в процессе роста кристаллов, скользят [342] или переползают (по данным Вэба) за пределы уса; 2) происходит адсорбция примесей у ступени спиральной дислокации и торца уса [258]; 3) начинается двумерное зародышеобразование на призматической грани уса [153, 182]. Первая возможность вероятна только для уса малого радиуса, в то время как вторая вероятна для любых размеров уса. Третья возможность может существовать только на поздних стадиях роста уса, когда $l > \bar{X}$, и в этом случае может происходить скольжение или переползание дислокации за пределы уса или адсорбция примесей у торца.

Гомер [153] предположил, что можно определить коэффициент поверхностной диффузии, измеряя длину, при которой прекращается экспоненциальный рост уса. Однако, как показано Диттмаром и Нейманом [312], из таких измерений можно определить только \bar{X} (IV.38), что недостаточно для определения D_s , и коэффициент поверхностной диффузии, определенный таким способом, следует принимать с оговорками. В другом методе конечной считается длина, при которой $l = \bar{X}$, и быстрый рост усов заканчивается благодаря двумерному образованию зародышей на боковых гранях [153, 282]. Эту конечную длину использовали для расчета коэффициента поверхностной диффузии, как указано выше. У этого метода тоже есть свои недостатки, частично описанные выше и частично связанные с возможностью других механизмов прекращения роста усов [258, 342].

Кинетика роста пластинок подобна кинетике роста усов, за исключением того, что кристалл растет в двух измерениях.

Сирс [16] показал, что уравнение роста пластинок аналогично уравнению (V.14):

$$\dot{y} = (2/b) \Omega (\bar{X}/\sqrt{2}) (p - p_e)/(2\pi m k T)^{1/2}, \quad (\text{V.15})$$

где b —толщина пластинки;

y —расстояние от центра пластинки до средней точки растущего края.

Для более сложных кристаллов применима эквивалентная модификация уравнения (V.11).

Возникает вопрос, действительно ли усы и пластинки содержат спиральные дислокации. Можно допустить, что двумерное образование зародышей легче на одной группе кристаллографических плоскостей, чем на другой, либо благодаря низкой свободной энергии поверхности для последних плоскостей, либо благодаря адсорбции примесей. В любом случае уравнения (V.11) и (V.15) описывают кинетику роста пока скорость зародышеобразования на растущей грани достаточна для поддержания равновесной концентрации адсорбированных молекул у края, где растущая грань пересекает бездействующая ступень.

Специальный случай роста совершенного кристалла, рассмотренный Форти (частное сообщение), может происходить, если боковая грань пластинки превращается в шероховатую граненую поверхность с уменьшением поверхностной энергии способом, предложенным Херингом [101]. Тогда должна повышаться вероятность образования зародышей у входного угла, образованного гранями, и, следовательно, можно ожидать роста такой поверхности раздела при более низких пересыщениях, чем требуется для роста совершенных гладких поверхностей.

Другая возможность состоит в том, что в крошечных кристаллах когерентная двойниковая грань может слиться по механизму, обсуждавшемуся при выводе уравнения [41]. Боковые грани, пересеченные двойниками, образуют входной угол, где две поверхности низких индексов пересекаются у линии края двойниковой поверхности раздела. Такой входной край может содействовать зародышеобразованию на боковых гранях, как обсуждалось выше.

б. Эксперимент

Кинетика

Н и з к и е п е р е с ы щ е н и я. Рассмотрим два случая: 1) низкие пересыщения, когда $(p/p_e) < (p/p_e)_1$ (см. рис. 33) и спиральные ступени винтовых дислокаций контролируют кинетику роста; 2) высокие пересыщения, когда $(p/p_e) > (p/p_e)_{кр}$ и преобладает рост в результате двумерного образования зародышей.

Китченер и Стрикленд—Констебль [344] изучали рост макроскопических граней¹ кристаллов бензофенона и ромбической серы при низких пересыщениях с потоками $\sim 10^{16}$ молекул на 1 см^2 в секунду. Некоторые из их результатов представлены на рис. 37.

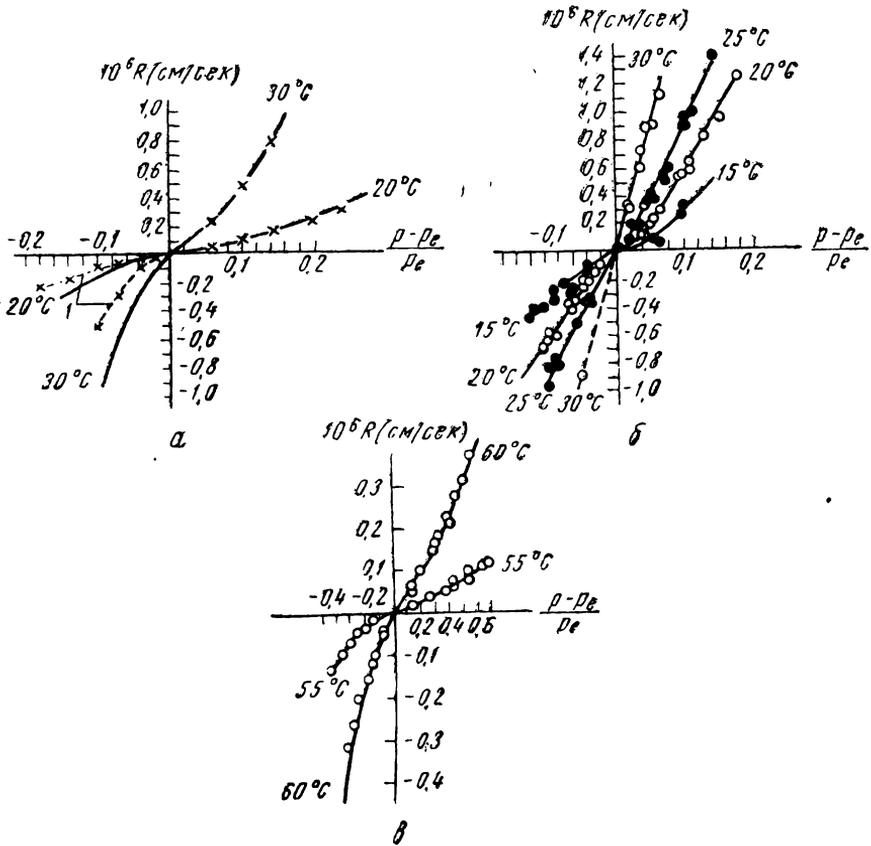


Рис. 37. Скорости роста R для грани (110) бензофенона (а), поликристаллов бензофенона (б) и грани (111) ромбической серы (в):

I —скорость, рассчитанная по уравнению (IV), 58)

Они сравнили свои результаты с полученными из уравнения Бартона и других исследователей [260], которое идентично уравнению (IV.63) и (V.4) или (V.6) с $f(\delta_{i-ad}) > \alpha_n$ и кривой на рис. 33. Они нашли параболическую зависимость для роста кристаллов в соответствии с уравнениями (V.4) или (V.6), когда $(p/p_e) < (p/p_e)_1$. Блестящее согласие между экспериментом, описываемым

¹ Большие монокристаллы, которые они использовали, вероятно, имели винтовые дислокации на всех гранях.

соответствующей экспериментальной кривой, и уравнением (IV.63) наблюдается, когда $\delta_{ad}=0,11^*$; $(p/p_e)_1=1,1$ при 20°C и когда $\delta_{ad}=0,135$; $(p/p_e)_1=1,1$ при 30°C . Однако по уравнению (IV.63) график зависимости $J_c(dJ_c/dS)$ от S , где пересыщение $S=(p-p_e)/p_e$, должен приближаться к прямой линии с наклоном 45° при больших значениях S . Практически кривые на графике при больших S непрерывно расходятся. Величина $(p/p_e)_1=1,1$ кажется слишком малой, так как отношение d^2R/dS^2 при $(p/p_e)_1$ будет отрицательным, согласно рис. 33, тогда как на рис. 37 величина d^2R/dS^2 при $(p/p_e)_1=1,3$ еще положительна. Это справедливо только для значений $(p/p_e) > (p/p_e)_1$, для которых уравнения (V.4) и (V.6) предсказывают различную кинетику процесса (см. рис. 33). Было бы очень интересно провести аналогичные эксперименты при несколько более высоких пересыщениях. Отметим, что эксперимент проводили при вакууме $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ н/м² ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.), и, таким образом, были возможны зависящие от времени загрязнения из остаточного газа. Все вышеизложенное подтверждает соответствие между теорией и экспериментом.

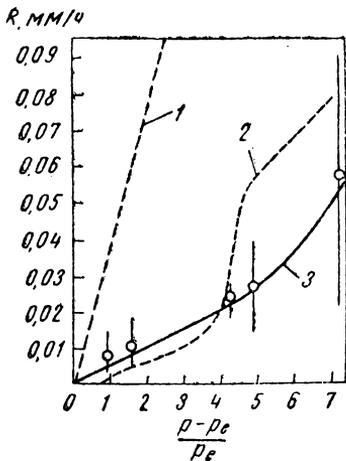


Рис. 38. Зависимость скорости роста R от пересыщения S для йода:

1—идеальная скорость роста, рассчитанная по уравнению (I. 2); 2—по данным Фольмера и Шульце [346]; 3—по данным Бредли и Драри [345]

Бредли и Драри [345] изучали рост краев гексагональных пластинок йода при 0° и 25°C в вакууме $\sim 10^{-3}$ н/м² (10^{-5} мм рт. ст.). Анализируя свои данные, они установили их соответствие с уравнениями (IV.63) и (V.4) или (V.6) для $(p/p_e)_1=1,135$, $\delta_{ad}=0,29$ при 25°C и $(p/p_e)_1=1,1$, $\delta_{ad}=0,29$ при 0°C . В области $1 < (p/p_e) < 1,07$ при потоках $\sim 10^{18}$ молекул на 1 см^2 в секунду Фольмер и Шульце [346], исследуя рост кристаллов йода, получили результаты, показанные на рис. 38, которые согласуются с уравнениями (IV.36) и (V.6) при $(p/p_e)_1=1,04$, но разброс данных в этой работе больше, чем у Бредли и Драри. Тем не менее относительно работы Бредли и Драри следует заметить, что скорость роста могла не соответствовать росту плоской поверхности, так как они измеряли рост краев маленьких пластинок. Могло сказываться также влияние примесей. Как в работе с бензофеноном, интересно было бы провести измерения при более высоких пересыщениях.

Бредли и Драри [345] также изучали кубические кристаллы четырехбромистого углерода, растущие в виде пирамид, ограни-

*) δ_{ad} — член «свободного угла» в адсорбции из пара.

ченных гранями (100). Дислокации, вероятно, были на всех гранях и данные для $1 < (p/p_e) < 1,04$, потоков $\sim 10^{18}$ молекул на 1 см^2 в секунду и $T=50^\circ\text{C}$ годны для вышеуказанного типа корреляции с $\delta_{ad}=0,0075$ и $p/p_e=1,1$.

Однако в случае роста краев пластинок моноклинного четырехбромистого углерода они имели линейный рост, $\delta_{ad}\sim 0,04$ и $(p/p_e)_1 < 1,0004$ для $1,0004 < (p/p_e) < 1,03$ и $T=40^\circ\text{C}$. Но, поскольку они измеряли рост краев пластинок, их результаты могут быть объяснены уравнением (V.15) с $(\sqrt{2} \bar{X}/b)\delta_{ad}=0,04$. Уравнение (V.15) относится к линейной скорости роста и кажущейся величине δ_{ad} , которая была значительно выше, чем для кубической формы.

Для всех вышеуказанных случаев, если адсорбция примесей играла важную роль, можно применить уравнение (IV.70) вместо уравнения (IV.63), фактор f_{imp} необходимо умножить на δ_{ad} . В частности, для четырехбромистого углерода, который имеет сферически симметричную молекулу и, следовательно, не проявляет большого δ -эффекта, величина δ_{ad} очень мала. Таким образом, адсорбция примесей могла влиять на результаты вышеуказанных работ.

Фольмер и Шульце [346] изучали рост P_4 при $T=0^\circ\text{C}$, потоках $\sim 10^{18}$ молекул на 1 см^2 в секунду и $1,001 < (p/p_e) < 1,07$. Скорость линейного роста уменьшалась до $(p/p_e)=1,001$ и данные были согласованы с помощью $\delta_{ad}=0,1$. Бартон и другие [260] предположили, что в данных условиях $(p/p_e)_1 < 1,001$. Результат может быть также объяснен, как и в предыдущем случае, уравнением (V.15).

Мак Натт и Мэл [347] исследовали рост кристаллов кадмия при $1,5 < (p/p_e) < 5$ в вакууме $\sim 10^{-3} \text{ н/м}^2$ ($10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$). Интенсивность пучков составляла $\sim 10^{10}$ атомов на 1 см^2 в секунду, температура поверхности 274 и 317°C и значение $(p/p_e)_{кр}$ было ~ 60 . Они наблюдали интерферометрически, что кадмий рос за счет бокового расширения на основной плоскости макроскопических ступеней. Эти ступени могли образовываться в результате зависящей от времени адсорбции некоторых примесей из остаточного газа в вакууме, хотя нарушение упаковки [333] не следует игнорировать как возможную причину образования макроскопических ступеней. Измерения боковой скорости движения макроскопических ступеней показали, что она уменьшается с увеличением высоты ступеней в соответствии с уравнением (IV.69). Таким образом, эти результаты подтверждают, что в основе механизма роста кристаллов, на котором основано уравнение (IV.69), лежит поверхностная диффузия.

Леммлейн и другие [348] провели подобные эксперименты с нафталином, дифенилом и *p*-толуидином при низких, но точно неизвестных пересыщениях. Вакуум в их работе не указан, но, вероятно, он был не выше 10^{-3} н/м^2 ($10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$). Они тоже нашли соответствие с уравнением (IV.69) для $j < 3$. Однако для $j < 3$ экс-

периментальные величины были почти в два раза ниже, чем полученные из уравнения (IV.69), что объясняется влиянием нарушенной упаковки на движение малых ступеней [333].

Паркер и Кушнер [349] измерили среднюю скорость роста граней низких индексов цинковых кристаллитов при 390°C в вакууме не выше $\sim 10^{-2}$ н/м² (10^{-4} мм рт. ст.) и при низких пересыщениях, соответствующих значениям (p/p_e) 1,009—1,08. Зависимость скорости роста кристаллов от пересыщения была линейной и $\alpha_c \approx 0,1$. С точки зрения работы Раппа и других [359], обсуждаемой в следующем разделе, которые получили для цинка при высоком пересыщении в вакууме 10^{-7} н/м² (10^{-9} мм рт. ст.) и при $T=70^\circ\text{C}$ $\alpha_c=1$, результаты Паркера и Кушнера могут быть объяснены уравнениями (IV.63) и (V.6) и рис. 33 или уравнениями (IV.70) и (V.6) и рис. 36. Было бы интересно провести эту работу при высоких пересыщениях, так чтобы могла наблюдаться область перехода от $\alpha_c \approx 0,1$ до 1.

Чернов и Дукова [350] измерили скорость роста кристаллов β -метилнафталина и паратолуидина из пара при низком пересыщении в вакууме не выше 10^{-3} н/м² (10^{-5} мм рт. ст.). Они наблюдали движение дислокационных ступеней в процессе роста кристалла. Их результаты соответствовали кривой на рис. 33 и уравнениям (IV.63) и (V.6) для спиралей со ступенями мономолекулярной высоты. Рост спиралей прекращался и начинала расти общая гладкая поверхность раздела, как только пересыщение достигало $(p/p_e)_{\text{кр}}$ (см. рис. 33), т. е. в точном соответствии с предсказанием модели. Для ступеней полимолекулярной высоты разрыв в кривой зависимости скорости роста от пересыщения происходил при низких пересыщениях. Это может означать повышение скорости двумерного образования зародышей при входном угле, образованном у основания больших ступеней.

Халлетт [351] наблюдал рост кристаллов льда за счет бокового распространения макроскопических ступеней. Скорость движения ступени была обратно пропорциональна высоте в соответствии с уравнением (IV.69). Из наблюдения зависимости роста круглых ступеней известной высоты от времени и сравнения результатов с ожидаемой скоростью роста за счет механизма поверхностной диффузии он рассчитал, что $\bar{X} \approx 7$ мкм (мк) при -6°C [см. (IV.38)]. Однако эта величина может не быть истинной длиной пробега молекулы при самодиффузии на поверхности льда, так как имевшиеся макроскопические ступени в этой работе указывали на возможность адсорбции примесей.

Для случая роста β -метилнафталина из разбавленного раствора в этаноле Козловский и Леммлейн [352] измерили скорость движения макроскопических ступеней как функцию пересыщения и их высоты. Как показано на рис. 39, они получили соответствие с уравнением (IV.69); скорость движения менялась обратно пропорционально высоте ступеней и скорости движения ступеней

данной высоты была прямо пропорциональна пересыщению. Последний вывод получен применением уравнения (IV.69) [см. (IV.66)] к низким пересыщениям, когда $\lambda_1 > \bar{X}$ и $\text{th}(\lambda_1/\sqrt{2\bar{X}})$. В соответствии с уравнением (V.2) они показали, что для спирали с $j=3$, расстояние λ падает с увеличением пересыщения (рис. 39). Отклонение от гиперболы при больших ΔT означает,

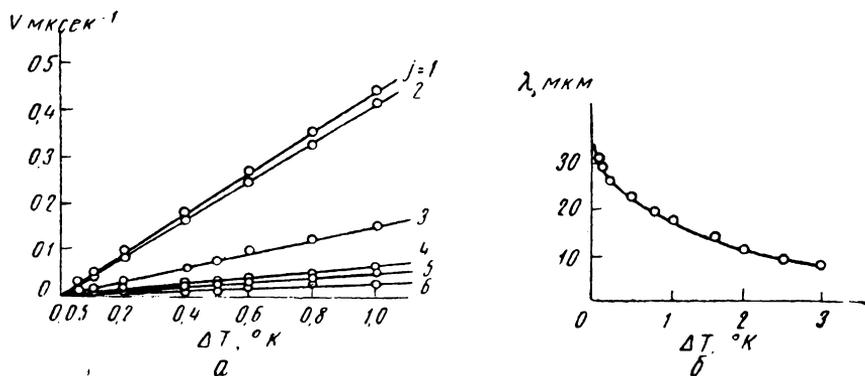


Рис. 39. Скорость распространения макроскопических ступеней метилнафталина при росте из разбавленного раствора в этиловом спирте как функция пересыщения [пропорционального пересыщению (a); расстояние между соседними ступенями для спиралей высоты $3a$ как функция ΔT (b)]

что область, в которой $\lambda_1 \leq \lambda_0$, расширялась так, что значение λ начинало приближаться к λ_0 , асимптотически приближая условия уравнения (V.6).

Таким же образом Кайшев и другие [353] показали, что для ступеней в растущей спирали расстояние λ падает с повышением пересыщения при электролитическом росте серебра и низких перенапряжениях.

Несмотря на то что согласие теории с экспериментом подтверждено и поверхностно диффузионный механизм, кажется, проверен, необходимо выяснить еще некоторые вопросы. Все основные количественные эксперименты проведены в низком вакууме и, следовательно, адсорбция остаточного газа могла влиять на кинетику роста кристаллов. Желательно измерить скорость роста кристаллов в интервале пересыщений, включая $(p/p_e)_1$ и $(p/p_e)_{кр}$, так как различные теории предсказывают различные кинетики при этих степенях пересыщения, а также рассчитать поверхностные энергии и коэффициенты поверхностной диффузии из вышеуказанных отношений и сравнить эти параметры с независимыми измерениями и теоретическими предсказаниями. Наконец, важно изучить морфологию роста, чтобы различать, происходит одновре-

менный рост над сплошной кристаллической поверхностью или только у краев пластинок, или у торцов усов.

Высокие пересыщения. Как обсуждалось в разделе, посвященном гетерогенному образованию зародышей из пара, во многих случаях после зародышеобразования на поверхности обнаруживали острова растущих кристаллов. Кристаллиты не должны часто сталкиваться друг с другом, пока средняя толщина осадка составляет несколько сотен молекулярных диаметров. Таким образом, вывод, согласно которому не все молекулы, падающие на гетерогенную поверхность, прилипают, когда толщина осадка составляет только несколько молекулярных диаметров, не доказывает, что $\alpha_c < 1$; молекулы, которые не прилипают, могут быть адсорбированы и повторно испарены с той части гетерогенной поверхности, на которой нет растущих ядер. Результат, что все молекулы прилипают к поверхности, допускает, но не доказывает, что $\alpha_c = 1$.

Результаты измерений α_c для роста толстых пленок или кристаллов представлены в табл. 10. Ранние измерения были сделаны Фольмером и Эстерманом [230], которые получили для ртути при -60° и -95°C $\alpha_c \approx 0,93$. Этот результат основан на предположении, что $\alpha_c = 1$ при -180°C , как следует из наблюдений Кнудсена [361]. Поскольку кристаллы ртути росли в виде пластинок при -60°C , вероятно, что отклонения α от единицы связаны с кинетикой, описываемой уравнением (V.15) для низких температур. Кроме того, низкий вакуум не исключал возможности адсорбции примесей.

Хавард [358] для роста кристаллов HgJ_2 при высоких пересыщениях получил $\alpha_c = 1$, и кривая на рис. 33 падала до пересыщений, приближающихся к нулю. Для этих результатов он предположил, что эффективное «равновесное» давление пара было примерно в 1,7 раза больше истинного давления пара, объясняя это тем, что пар конденсируется как метастабильная желтая орторомбическая модификация, которая имеет более высокое давление пара, чем стабильная красная тетрагональная фаза. Ньюкирк [362] изучал фазовое превращение в твердой двухйодистой ртути HgJ_2 и нашел, что межфазовая свободная энергия системы поверхность—пар у красной модификации больше, чем у желтой, на 15%. Следовательно, желтая модификация может зародиться и расти при температуре, когда, в соответствии с гипотезой Хаварда, стабильна красная модификация.

Хок и Нейман [357] для случая роста многогранных кристаллов калия получили результаты, соответствующие рис. 33, при $(p/p_e)_{\text{кр}} = 1,25$ (см. табл. 11). Однако они также наблюдали усы, растущие из многогранных кристаллов, которые указывали на то, что кристаллы были несовершенны и содержали винтовые дислокации. Измеренная величина $(p/p_e)_{\text{кр}}$ была заметно меньше рассчитанной из уравнения (IV.37). Сирс [300] считает, что на результатах работы сказывалась адсорбция примесей. Таким образом,

Таблица 10

Величины α_c , наблюдаемые в различных экспериментальных условиях: $(p/p_e)_{кр}$, рассчитанные из уравнения (IV. 37), и параметры, использованные при расчете (данные в скобках не приводятся в оригинальных работах, и оценены настоящими авторами)

Материал	Температура поверхности $^{\circ}\text{C}$	Давление остаточного газа мм рт. ст.	Интенсивность лучка $\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$	Степень пересыщения	α_c	Ссылка	Высота монослоя $h, \text{ \AA}$	$\Omega \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$	$\sigma \text{ эрг/см}^2$	$(p/p_e)_{кр}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Hg	-180 -95 -60	($\sim 10^{-5}$)	$\sim 5 \cdot 10^{16}$ $\sim 3 \cdot 10^{16}$ $\sim 3 \cdot 10^{16}$	($\sim 10^{23}$) ($\sim 10^6$) ($\sim 10^3$)	1,00 0,93 0,92	230	3,00	2,46	500	$\sim 10^{29}$ $\sim 10^8$ $3 \cdot 10^5$
Hg	До -133	10^{-15}	$6 \cdot 10^{13}$	$\sim 10^{10}$	1,00	163	3,00	2,46	500	$\sim 10^{12}$
Ag	20-500	$\sim 5 \cdot 10^6$? (мала)	?	0,3-0,8	184	2,04	1,70	1140	От $\sim 10^7$ до 11
Ag	≤ 300	($\sim 10^{-5}$)	($\sim 10^{12}$)	?	0,9-1,0	354	2,04	1,70	1140	74
Ag	-28. до 171	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{16}$	$\leq 10^{80}$ До 10^{18}	0,982 До 0,879	355	2,04	1,70	1140	$\sim 2 \cdot 10^{10}$ До 10^8
Ag	192	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{11}	$\sim 10^{12}$	$1,00 \pm 0,05$	183	2,04	1,70	1140	10^3
Ag	45 200	10^{-8} 10^{-4}	10^{14} $4 \cdot 10^{14}$	$\sim 10^{31}$ $\sim 10^{16}$	$0,99 \pm 0,02$ $1,00 \pm 0,01$	356	2,04	1,70	1140	10^6 $5 \cdot 10^2$
Ag	200 440	$6 \cdot 10^{-10}$ $3 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{14}$ 10^{14}	$\sim 10^{16}$ $\sim 10^6$	$1,00 \pm 0,01$ $0,98 \pm 0,02$	356	2,04	1,70	1140	$5 \cdot 10^2$ 20

Продолжение таблицы 10

Материал	Температура поверхности °С	Давление остаточного газа мм рт. ст.	Интенсивность пучка см ⁻² ·сек ⁻¹	Степень переэкспонирования	α _c	Ссылка	Высота монослоя h, Å	Ω 10 ⁻²³ см ³	σ эрг/см ²	(ρ/ρ _g)кр
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
K	11	(~10 ⁻⁶)	3·10 ¹⁴	520	1,0	357	3,79	7,47	100	3,0 2,2 2,2
	58			1,4						
	61			1,3						
HgJ ₂	22	(≥10 ⁻⁵)	~2·10 ¹⁶	10 до 100	~1	358			~100	
	14									
Cd	18	10 ⁻⁹	2·10 ¹⁶	2·10 ⁷	0,97±0,01	359	2,80	2,16	650	10
	19	5·10 ⁻⁷	2·10 ¹⁶	2·10 ⁷	1,00±0,01					
	23	10 ⁻⁴	2·10 ¹⁶	2·10 ⁷	1,00±0,01					
Zn	68	6·10 ⁻⁹	10 ¹⁶	8·10 ⁶	0,96±0,01	359	2,47	1,52	750	3·10 ²
Au	800	~1·10 ⁻⁶			>0,99	360				
Rh	1200	~1·10 ⁻⁶			>0,99	360				
W	От ~600 до ~1900	~1·10 ⁻⁶			0,998±0,0005	360				
Pt	1200	~1·10 ⁻⁶		10 ⁴	>0,998	360				
	300	~1·10 ⁻⁶		10 ³	>0,998					
	600—800	~1·10 ⁻⁶		—	~0,5					

уравнение (IV.70) с $\alpha_c \ll 1$ описывает данные для $(p/p_e) < 1,25$; степень пересыщения 1,25 была интерпретирована как $(p/p_e)''$ (V.68).

Дитмар и Нейман [310] измеряли скорость роста кристаллических плоскостей на кристаллах калия, содержащих плоскости низких индексов $\{110\}$, плоскости высоких индексов $\{hkl\}$ вблизи плоскостей $\{110\}$ и плоскости высоких индексов $\{hkl\}$ вдали от плоскостей $\{110\}$, и получили $\alpha_c \approx 0,9; 1,15$ и $1,0$ соответственно. Как и в предыдущей работе, была использована система с $(p/p_e)_{кр} = 2,8$ и температурой поверхности 59°C . Вакуум мог отличаться от вакуума в работе Хока и Неймана и был, вероятно, $\sim 10^{-5}$ н/м² (10^{-7} мм рт. ст.). Так как по указанным соображениям $(p/p_e) = 2,8$ может быть больше, но близко к $(p/p_e)''$ (рис. 36), эта работа показывает, что:

1) $\alpha_c = 1$ для шероховатых поверхностей высоких индексов, даже когда для плоскостей низких индексов $\alpha_c < 1$;

2) происходит диффузия атомов на поверхности низких индексов к краю, где они переходят на поверхность высоких индексов.

Эксперименты Паркера [363] по росту многогранных поверхностей $\{110\}$ кристаллов калия очень похожи на эксперименты Хока и Неймана, за исключением того, что он использовал калий высокой чистоты и отпаял свой прибор после обезгаживания при 400°C и давлении $2 \cdot 10^{-7}$ н/м² ($2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.). Он нашел $\alpha_c = 1$ для $(p/p_e) = 1,1-4,1$ при температурах $\sim 340^\circ\text{K}$. Паркер подозревал, что в его экспериментах, как и в экспериментах Хока и Неймана, присутствовали дислокации, и считает, что низкая величина α_c для $(p/p_e) < 1,25$, наблюдаемая Хоком и Нейманом, может быть обусловлена влиянием примесей на остановку движения ступеней в соответствии с предположением Кабреры и Вермильи [258]. Паркер предположил также, что эти наблюдения не согласуются с теорией настоящих авторов [41]. Однако, как установлено Храской [170], это расхождение не существенно, так как доля возмущенной площади поверхности в случае калия велика даже при низких концентрациях дислокаций [326]. Таким образом, теория предсказывает, что $\alpha_c = 1$.

Были проведены обширные работы по конденсации серебра. Девьен [354], используя метод радиоактивных индикаторов и малые интенсивности пучка, обнаружил, что α_c быстро приближается к единице, когда толщина конденсирующегося кристалла превышает толщину монослоя. Фраунфельдер [184], тоже используя метод радиоактивных индикаторов, вакуум $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ н/м² ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) и малые, но не указанные точно интенсивности пучка, получил для осаждения нескольких монослоев на, вероятно, загрязненной поверхности серебра величину α_c порядка $0,3-0,6$. Кроме того, он получил значение $\alpha_c = 0,4-0,8$ для свежесажденной пленки и поэтому интерпретировал свои результаты как иллюстрацию влияния примесей на α_c . Вероятно, что в работах Девьена и Фраунфельдера на поверхности во время роста было только

несколько ядер серебра (см. гл. III) и, следовательно, истинная величина α_c не была получена.

Янг и другие [183], используя метод радиоактивных индикаторов, нашли $\alpha_c = 1$ для осаждения нескольких монослоев на первоначально обезгаженных кристаллах серебра при 192 °С в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ н/м² ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.). Чандра и Скотт [353] измерили α_c для атомов серебра, отраженных от растущего кристалла, собирающихся на мишени. Величина α_c менялась от 0,982 при —28 °С до 0,879 при 171 °С в умеренном вакууме.

Так как теория (IV.37) предсказывает для чистого кристалла $\alpha_c = 1$, была высказана гипотеза [356], объясняющая полученное в работе Чандры и Скотта значение $\alpha_c < 1$ загрязнением кристаллов. Такого загрязнения в высоком вакууме (10^{-7} — 10^{-8} н/м², или с 10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст.) не должно быть. Рапп и другие [251] провели эксперимент, аналогичный эксперименту Чандры и Скотта, но в высоком вакууме¹. Температуру мишени для собирания атомов серебра, которые могли отразиться от растущего кристалла серебра, поддерживали при —78 °С. При высоком вакууме $\alpha_c = 1$. Однако $\alpha_c = 1$ было получено и в низком вакууме при 10^{-2} н/м² (10^{-4} мм рт. ст.), когда отношение потоков молекул серебра и газа примеси было равно 0,014.

Рапп и другие [359] получили $\alpha_c = 1$ для конденсации Zn и Cd в высоком вакууме и для конденсации Cd в низком вакууме (10^{-2} н/м², или 10^{-4} мм рт. ст.). Из этих результатов и результата Фраунфельдера [184] и других, указывающих на возможное снижение α_c в результате загрязнения газовой примесью, они заключили, что $\alpha_c = 1$ для чистого металла с моноатомной паровой фазой и что динамическая адсорбция газовой примеси может не снижать α_c , в то время как статическая адсорбция снижает α_c .

Шталь [364] изучал методом рентгеновской дифракции тонкие пленки ($\lesssim 1$ мкм, или 1 мк) различных металлов, полученные осаждением в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ н/м² ($1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). Рентгенограммы соответствовали окисям бериллия, алюминия, молибдена, никеля, магния, кальция и стронция. В толстых пленках только рентгенограммы магния, кальция и стронция соответствовали окисям. Результат Шталя, так же как и другие результаты [359], указывает на то, что может существовать критическая величина отношения потока молекул примеси к потоку молекул осаждающегося материала, выше которой динамическая адсорбция примесей влияет на кинетику конденсации.

В экспериментах Чандра и Скотта [355] величина α_c для золота и меди была меньше единицы, причем для золота коэффициент α_c менялся от 0,95 при 157 °С до 0,97 при 25 °С, а для меди—от 0,80 при 157 °С до 0,90 при 25 °С. Однако из этих результатов мож-

¹ Порядка 10^{-9} мм рт. ст. При вакууме 10^{-5} мм рт. ст. поток молекул остаточного газа, ударяющихся о поверхность, равен ~ 1 монослою в секунду, так что в таком вакууме всегда возможно загрязнение.

но заключить, что адсорбция примесей или некоторые другие факторы вели к низкой величине α_c . Для чистой поверхности коэффициент α_c должен быть равен единице.

Чапка [360—361] провел очень интересную серию экспериментов используя масс-спектрометрический метод, с помощью которого он мог измерять или поток испаряющихся молекул с нити источника, или долю этого потока, не конденсированную на второй «отражающей» нити. Он использовал ряд материалов при различных температурах поверхности (табл. 11). Остаточное давление в приборе Чапки было $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ н/м² ($1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) и обуславливалось в основном содержанием Н₂О, СО и СО₂. Отражающая нить могла быть разогрета до высокой температуры и затем охлаждена за 1—2 сек до температуры опыта. Так как масс-спектрометр дает по существу мгновенное измерение отражения (или повторного испарения), полученные им величины α_c , вероятно, характеризуют чистые поверхности. Как показано в табл. 11, Чапка нашел, что в соответствии с предсказанием для чистых металлических поверхностей $\alpha_c = 1$ для золота, родия и вольфрама. В случае платины коэффициент $\alpha_c \approx 1$ при 300 и 1200 °С и падал до 0,5 при 600—800 °С. Если α_c был меньше единицы, он зависел от температуры и времени. Когда температура падала за 1—2 сек от 1200 до 700 °С, отражение медленно росло в течение периода ~ 30 сек. Факт зависимости α_c от времени, по-видимому, показывает, что $(p/p_e) \approx (p/p_e)_1$ (рис. 33) при 600—800 °С и что изменение значения α_c связано с изменением \bar{X} и λ (V.3). при падении температуры от ~ 1200 до ~ 700 °С. С другой стороны, зависимость адсорбции примесей от времени могла влиять на кинетику конденсации при 700 °С. Преимущество использования масс-спектрометра заключается в том, что остаточные примесные газы могут быть идентифицированы и измерены.

В таком же приборе Чапка получил $\alpha_c = 0,4 \pm 0,2$ для атомов С и $d_c = 0,1 \pm 0,1$ для молекул С₃, падающих на спектроскопический графитовый стержень при 2000 °К и пересыщении $10—10^3$. Было обнаружено, что при температуре поверхности ~ 500 °С атомы С комбинируются на поверхности, образуя молекулы С₃. Малые значения α_c , найденные Чапкой, не могут быть в настоящее время детально интерпретированы. Однако то, что молекулы С₃ имеют вращательную степень свободы, в то время как атомы С ее не имеют, позволяет приписать результат, что α_c ниже для молекул С₃, δ -эффекту. Хотя данных по α_c для графита в настоящее время мало, эти работы показывают, что процесс в случае сложного состава пара значительно усложняется.

Кнакке и Странский [251] дали обзор работ Странского и сотрудников [366—368] по росту As, As₂O₃, P₂O₅, As₂S₂ и Sb₂O₃ в которых были получены очень малые величины α_c ($\sim 10^{-7}$). Они объясняют это активированной диссоциацией молекул пара до того, как происходит конденсация. Например, равновесный пар над As₂O₃ состоит главным образом из As₄O₆. Когда происходит

конденсация пара As_4O_6 , происходит диссоциация до молекул As_2O_3 , что и объясняет низкую величину α_c .

Что касается механизма роста при высоких пересыщениях, то наблюдали, что пленки, выращенные из пара, часто имеют предпочтительную ориентацию с полюсом плоскости низких индексов, нормальным к поверхности (см. [15]). Отсюда следует, что даже при пересыщениях, превышающих $(p/p_e)_{кр}$, рост в результате процесса двумерного образования зародышей протекает быстрее, чем в результате продвижения диффузной поверхности раздела [261]. Однако [15] случайные ориентации и рекристаллизованные структуры тоже наблюдались, и это подтверждает модель диффузной поверхности раздела. Таким образом, наряду с некоторыми доказательствами перехода при высоких пересыщениях к росту диффузной поверхности есть также доказательства того, что этот переход происходит только при $(p/p_e) > (p/p_e)_{кр}$. Следовательно, начало образования диффузной поверхности, не влияя на скорость роста кристаллов, может влиять на топографию поверхности.

Таким образом, немногочисленные данные о росте чистых кристаллов в монокристаллической паровой фазе при высоких пересыщениях показывают, что α_c , в соответствии с ожиданием, равно единице. Загрязнение снижает α_c для таких кристаллов. Как было показано для некоторых органических веществ, присутствие полимеров в равновесном паре над кристаллом обуславливает $\alpha_c \ll 1$.

Топография

С п и р а л и. Следуя предположению Франка [324], что спиральные дислокации являются причиной слишком низкой скорости роста кристаллов при пересыщении для двумерного образования зародышей, ряд исследователей рассмотрел рост спиралей [321, 322, 338, 369]. Спирали наблюдали при росте из пара или раствора на кристаллах берилла [370], карбида кремния [371, 372], золота [373], магния [374], кадмия [375, 376], WO_3 [377], антрацена, фтора, нафталина, фталинида, пирина, карбазола, камфарной и бензойной кислот [378], серебра [379], р-толуидина [348, 380], йодида кадмия [381, 382], парафина ($C_{28}H_{74}$) [383], н-гептана [384, 385] и др. В основном это были макроскопические спиральные ступени, наблюдаемые методом интерферометрии, электронной микроскопии и оптической микроскопии. В некоторых исследованиях [370, 371, 374, 376, 379], однако, методом фазово-контрастной микроскопии на свежеразращенных кристаллах наблюдали ступени мономолекулярной высоты, которые «оттенялись» благодаря селективной адсорбции или образованию соединений.

Франк и Форти, изучая рост серебра [379], получили доказательство того, что спирали начинаются в месте пересечения спиральной дислокации с поверхностью. Они выращивали кубо-октаэдры серебра при 950 °C при $(p/p_e) \sim 1,01$ и затем оттеняли моно-

атомные ступени на кристаллах, контактируя для этого кристаллы с пластилином на воздухе в течение 12 ч. Они различали ступени в спиральных, которые образовывались в процессе роста при 950 °С, и прямые ступени, связанные со скольжением дислокаций, ведущим к образованию спиралей (рис. 40). Скольжение ступеней заканчивалось у центра спиралей. Это доказывает то, что спирали берут начало у дислокаций, так как ступени скольжения могут зарождаться только дислокациями [379]. Танисаки [377] получил аналогичные результаты, исследовав рост WO_3 , Андерсон и

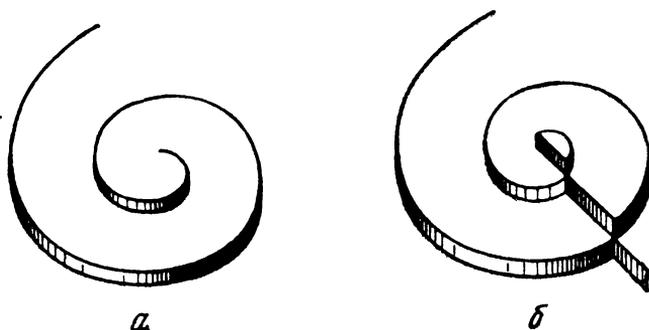


Рис. 40. Ступени на поверхностях низких индексов серебра [379]:
а—при росте; б—после скольжения

Доусон [386] наблюдали рост спиралей на *n*-нонатриаконтане и стеариновой кислоте, растущих из раствора, причем дислокации в этих случаях соскальзывали с кристалла (рис. 41).

Форти [381] и Ньюкирк [382] изучали источники двойных дислокаций (см. рис. 34) в процессе роста йодида кадмия из раствора. Леммлейн и Дукова [387] и Леммлейн и другие [348] наблюдали двойные источники во время роста кристалла *p*-толуидина из пара. Они обнаружили также случаи, когда две дислокации, относящиеся к источнику, или скользили, или росли вместе и, следовательно, взаимно уничтожали друг друга как центры роста. В экспериментах Леммлейна и других [348] и Дуковой [380] при росте кристаллов *p*-толуидина и нафталина в атмосфере пересыщенного пара, который изменялся до насыщенного, спирали превращались из спиралей роста в спирали испарения противоположного знака. Андерсон и Доусон [386] наблюдали источник двойных дислокаций при росте *n*-нонатриаконтана из раствора (рис. 42).

Франк [330], как отмечено выше, предположил, что дислокации с большим вектором Бюргерса повышают политипизм в кристаллах карборунда. Форти [381], таким же образом рассмотрев рост кристаллов йодида кадмия, заключил, что ступеней с высотой, не равной целому числу, кратному элементарной ячейке, должно быть меньше, чем ступеней с высотой, кратной размерам

ячейки, поскольку нарушения упаковки ассоциируются с высотой ступеней, не равной целому числу, кратному размерам ячейки. Статистический анализ его данных показал, что преобладают ступени кратной высоты.

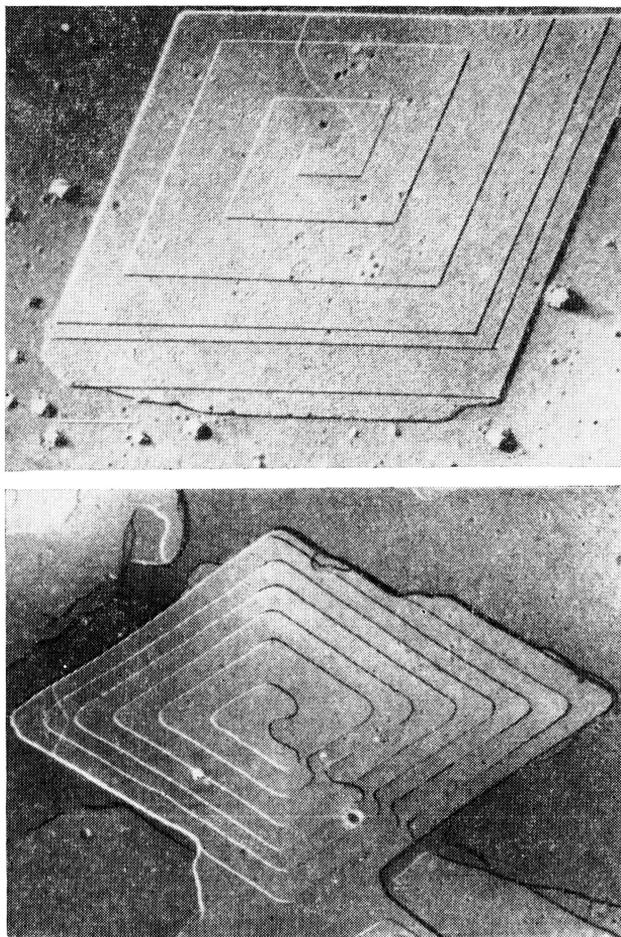


Рис. 41. Два примера роста спиралей *n*-нонатриаконтана [386], показывающие соскальзывание дислокаций за пределы кристалла после роста

Леммлейн и Дукова [387] для *p*-толуидина и нафталина и Влах [388] для карбида кремния наблюдали рост макроскопических спиралей, которые, когда пересыщение повышалось, расходились в спирали с малой высотой ступеней, в соответствии с предсказанием Кабреры [328] и Чернова и др. [320, 336].

Во многих вышеуказанных случаях расстояние λ между ступенями было постоянным, как следует из уравнений (V.4) или (V.6) для низкого пересыщения. Однако в некоторых опытах [322, 376, 379] расстояние между ступенями повышалось с расстоянием от источника, что может быть объяснено только аргументами [326], ведущими к уравнению (V.6). Этот результат можно интер-

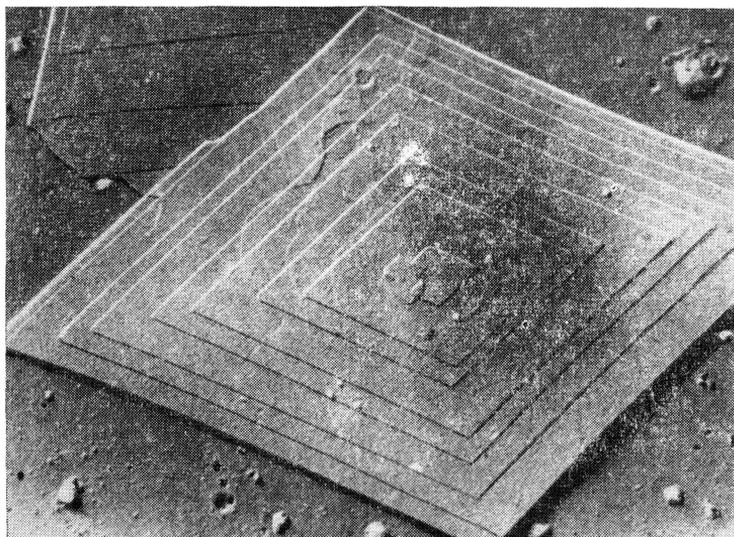


Рис. 42. Двойной спирально-дислокационный источник на нонатриактане

претировать как доказательство нестационарного поведения растущей спирали при $\lambda_1 < \lambda_0$ (V.2) и (V.6).

Прямые ступени. Изучая рост поликристаллов из паров, Ньюкирк [362] для HgJ_2 и Мель с сотрудниками [347, 375, 389] для кадмия наблюдали макроскопические ступени, которые начинались вблизи границ зерен и затем распространялись поперек данного монокристалла. Это было интерпретировано исследователями как свидетельство того, что мономолекулярные ступени образуются у многочисленных спиральных дислокаций, присутствующих у границ зерен, и что эти моноступени группируются в видимые макроскопические ступени при взаимодействии с некоторыми «несовершенствами». В свете модели Франка [258] для роста кристаллов вероятно, что несовершенства были примесями, адсорбированными из пара.

Сирс [316] на примере роста кристаллов хлорида калия из разбавленного раствора показал, что границы зерен могут быть ис-

точниками сложных дислокаций. Так, отдельные пластинки зарождаются при низких пересыщениях и растут только благодаря краевому механизму. Однако, когда две пластинки сталкиваются, образовав искаженную границу или скрещенную сетку винтовых дислокаций у места соединения, они начинают утолщаться. Это, вероятно, связано с процессом развития спиральной дислокации у искривленной границы¹. В другом эксперименте, иллюстрирующем роль дислокаций в росте кристаллов, Корндорффер и другие [390] наблюдали пластинки йодида кадмия, которые росли по краям из раствора, но не утолщались. Достаточно было отпечатать пластинки на вероятно совершенных основных гранях, как эти грани непосредственно начинали утолщаться. Это показывает, что спиральные дислокации образовывались в результате отпечатывания, как ожидается из теории деформации [266]. Образование «крыльев бабочки» в экспериментах Прайса [288], а также Сирса и Коулмена [391], когда два уса (в первом случае кадмиевых, а во втором цинковых) пересекались при росте из пара, подтверждает механизм Франка. Когда усы пересекаются, в месте их соединения образуется искаженная граница, а с ней — источники спиральных дислокаций, которые обуславливают формы роста типа пластинок или «крыльев бабочки».

В л и я н и е п р и м е с е й. Различные наблюдения макроскопических ступеней, описанные выше, были интерпретированы как связанные с адсорбцией примесей или реже с нарушением упаковки [333]. Форти [381] установил, что добавление «яда» CdJ_2 повышает высоту ступеней на кристалле йодида свинца, растущем из разбавленного раствора.

Ньюкирк [382] (на йодиде кадмия) и Форти [376] (на цинке) показали, что введение макроскопических частиц примеси в растущий кристалл вызывает зарождение у частицы концентрически упакованных тесных колец ступеней, которое продолжается до тех пор, пока частица не скроется в растущем кристалле. Наблюдения над прутьями и пластинками, растущими из раствора [316, 382], были интерпретированы [340] как подтверждение того, что спиральные дислокации образуются при введении макроскопических частиц примесей в растущий кристалл [339, 340]. Козловский [392] наблюдал образование спиральных дислокаций при захвате примесей пластинками β -метилнафталина, растущими из раствора. В данном растворе с коллоидными частицами графита спиральные дислокации исходили из точек контакта графита с растущей поверхностью. Отношение плотности спиральных дислокаций на растущей поверхности к концентрации частиц графита повышалось с увеличением скорости роста. Это говорит о том, что вероятность случаев роста, ведущих к спиральной дислокации, у примеси была больше при высоких пересыщениях.

¹ Этот результат также подтверждает гипотезу, высказанную в гл. IV. 3, что основные грани пластинок можно считать совершенными поверхностями низких индексов.

Сирс [300] и другие [313, 363] интерпретировали образование усов при росте кристаллитов калия из пара в опытах Хока и Неймана [357] как свидетельство адсорбции примесей. Адсорбцией примесей Нейман и Дитмар [393] объясняли позже собственные наблюдения роста усов калия. Адсорбция примесей ведет к $d^2 |J_c| d(1\lambda_c)^2 > 0$, что является условием Франка [258] для уса, растущего из массы кристалла, когда средний свободный пробег в паре велик.

Аномальные формы роста. Необычные формы роста наблюдали Коварский [394], Леммлейч и другие [348] и Иода [395]. В этих исследованиях роста *p*-толуидина [348] и MoO_3 [395] из пара

жидкие капельки образовывались на выступающих вперед макроскопических ступенях. Это позволяло ступеням выдвигаться более быстро в окрестностях капли, вследствие чего возникала топография, показанная на рис. 43. Это явление происходит, когда жидкость метастабильна относительно растущего твердого вещества. По-видимому, δ -эффект ведет к эффективному α_c , такому, что двухстадийный процесс

перехода пар \rightarrow жидкость \rightarrow твердое вещество происходит быстрее. Но δ -эффект может быть связан с тем, что в паровой фазе имеются полимеры, которые, диссоциируя, дают мономер, являющийся основной единицей роста кристалла.

Таким образом, изучение топографии доказывает возможность спирально-дислокационного роста при низких пересыщениях и поверхностно-диффузионного механизма роста кристаллов. Приближается ли расстояние между ступенями к асимптотической величине и относится ли оно специфически к (p/p_e) или к \bar{X} (V.4) или (V.6), окончательно не выяснено. Роль примесей в образовании макроскопических ступеней была установлена только косвенно.

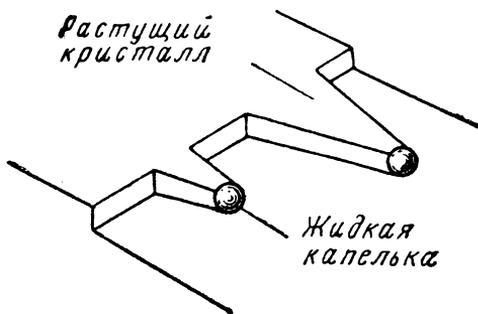


Рис. 43. Жидкие капельки в контакте с макроскопической ступенью, ведущие к более скорому росту в окрестностях капелек

Рост усов и пластинок

Рост усов был предметом обширного обзора [258]. Возможен ряд механизмов роста усов: «вытеснение» из основания, местное превращение соединения, электролиз и др. Здесь мы рассматриваем только рост из паровой фазы, включающий адсорбцию, поверхностную диффузию к торцу уса и приращение торца

Первое доказательство роста пластинок было получено Фольмером и Эстерманом [230], которые наблюдали, что в атмосфере пара при пересыщении $\sim 10^3$ пластинки ртути увеличиваются в результате роста краев в 1000 раз быстрее, чем можно ожидать за счет прямых столкновений. Это объясняется тем, что рост протекает вследствие поверхностной диффузии на совершенной поверхности основы к краю, где происходит прирост к растущему кристаллу. В работе Сирса [283] усы ртути росли в 500 раз быстрее, чем ожидалось из прямых столкновений. Кроме того, пересыщения были меньше, чем критические для двумерного зародышеобразования (условие, требуемое для стабильности призматических граней усов низких индексов). Сирс [282] также обнаружил, что рост усов ртути следует линейному закону роста по уравнению (V.14). В этой работе усы ртути зарождались и росли на поверхности из пирекса. При повторных испытаниях они появлялись на одних и тех же местах. Его наблюдения показывают, что усы наследовали спиральные дислокации от стеклянной поверхности.

Сирс [169] продемонстрировал на кадмии, цинке, серебре и CdS, что усы могут расти только при пересыщениях, меньших критического для двумерного образования зародышей. Этот результат подтверждает предположение о том, что стороны усов—совершенные стабильные кристаллические поверхности низких индексов. Этот взгляд подтверждают также Деврие и Сирс [291], которые наблюдали, что, когда усы растут от области низкого пересыщения у кончика до области высокого пересыщения, быстрый рост останавливается, торец уса начинает утолщаться и рост слоев происходит от кончика до основания. Кончик начинает утолщаться, вероятно, когда степень пересыщения у кончика достигает $(p/p_e)_{кр}$. Аналогично Морлокк [287] показал на хrome, никеле, железе, меди и золоте, что усы растут при пересыщениях, меньших критического пересыщения для двумерного зародышеобразования. Действием примесей он предотвращал рост усов всех данных металлов, кроме золота, когда поток атомов металла на поверхность был меньше потока молекул остаточного примесного газа при вакууме 10^{-4} н/м² (10^{-6} мм рт. ст.). Усы золота, которые менее чувствительны к отравлению примесями, чем другие металлы, растут при потоках атомов золота, меньших 0,1 потока молекул газа-примеси. Морлокк обнаружил, что тонкие усы ($\sim 0,04$ мкм, или 0,04 мк в диаметре) растут только до ~ 2 мкм (2 мк) в длину, тогда как толстые усы ($\sim 0,5$ мкм, или 0,5 мк в диаметре) растут до ~ 300 мкм (300 мк) в длину. Этот результат показывает, что остановка роста происходит из-за скольжения спиральной дислокации за пределы уса, вероятность которого для тонких усов была установлена [342].

Коулмен и Сирс [397] выращивали усы цинка в присутствии инертного газа и пришли к выводу, что «дендритный» рост усов из конусов на цинковой поверхности происходит как предсказано [329] (рис. 35). Коулмен и Кабрера [398] исследовали усы цинка

и кадмия, росшие в инертном газе, и установили, что призматические грани усов—плоскости (0110) и (0111) и, следовательно, являются совершенными поверхностями низких индексов. Аналогично Диттмар и Нейман [309] показали, что растущие из пара усы калия были ограничены призматическими гранями {110}.

Сирс [16] подтвердил результат Фольмера и Эстермана [230], относящийся к росту пластинок ртути из пара. Кроме того, он показал, что рост пластинок следует уравнению (V.15). В его опытах усы образовывались и росли на поверхности из пирексового стекла при $-63,5^\circ\text{C}$, в вакууме $\sim 10^{-4}$ н/м² (10^{-6} мм рт. ст.) и при $(p/p_e) \gtrsim 1600$, причем пропорция усов и пластинок менялась, как можно было ожидать, для $100 < (p/p_e) < 1600$. Хотя в общем рост пластинок и усов понятен, причина, в силу которой пластинки должны зарождаться при одном пересыщении, а усы—при другом, остается неясной. Действительно, Кобаяши [399] нашел, что при различных пересыщениях от 1 до 50% в интервале температур от 0 до -30°C лед образуется в виде различных пластинок, игл, столбиков, дендритов, капсул и полых призм.

Гомер [153] исследовал рост усов ртути в эмиссионном микроскопе при температуре вольфрамовой поверхности -78°C и вакууме 10^{-6} н/м² (10^{-8} мм рт. ст.) при пересыщении $\sim 10^2$. Скорость роста соответствовала уравнению (V.12) и находилась в обоих пределах, установленных уравнениями (V.13) и (V.14) соответственно. Гомер предположил, что рост усов прекращается, когда начинается двумерное образование зародышей на призматических гранях усов. Однако он наблюдал кручение Эшелби [400], которое указывает на присутствие спиральных дислокаций только в 20% усов после прекращения их роста. Это значит, что рост усов должен прекращаться из-за скольжения спиральной дислокации за пределы уса [342]. Кроме того, это может происходить в результате отравления кончиков [258]. Кручение Эшелби, показывающее присутствие спиральной дислокации, наблюдали также Сирс [401] при росте усов LiF из разбавленного водного раствора и Сирс и другие [402] при росте усов Al₂O₃ из паровой фазы.

Мелмед и Гомер [403] продолжили опыты Гомера и вырастили усы никеля, меди, железа, платины, титана, золота, алюминия, бария, германия, ванадия и серебра, которые имели оси низких индексов и, по-видимому, были ограничены плоскостями низких индексов. Кинетика роста следовала уравнению (V.12), подтверждая механизм роста, предложенный Сирсом [169]. Интересно, что они смогли вырастить усы высокотемпературных фаз железа и титана при $\sim 100^\circ\text{K}$. По-видимому, этот случай был рассмотрен в гл. III, 2, а¹. Паркер и Харди [404] провели аналогичные эксперименты с усами ртути и калия. Гомер [153], Мелмед и Гомер [403], Паркер и Харди [404] определяли коэффициенты по-

¹ «Закон состояний» Оствальда.

верхностной диффузии с помощью методики, рассмотренной при анализе уравнения (V.14). Как там отмечалось, есть оговорка относительно этой методики, которую учли в своей работе Паркер и Харди. Паркер и Харди получили большой разброс значений D_s определенных с помощью вышеуказанной методики для калия. Величина $\Delta H_{п.д}^*$ составляла только $\sim 2,1$ кдж (0,5 ккал), а предэкспоненциальный множитель был равен $\sim 10^{-6}$ см²/сек. Обе величины кажутся слишком низкими. Необычные значения D_s приписывают недостаткам метода.

При росте усов наблюдались некоторые другие интересные явления. Паркер и Харди [404] изучали влияние светового облучения на рост усов калия и ассоциировали этот эффект с фотоэмиссией калия. Гофман и другие [405] выращивали усы серебра и золота, восстанавливая для этого галогениды в присутствии поля ~ 1000 в/см, и нашли, что оси усов стремятся следовать силовым линиям поля. Спенсер и Драгсдорф [406] выращивали усы хлорида калия из раствора и отжигали при 550 °С в течение двух часов. Они наблюдали «разветвление» усов, характеризовавшееся постоянным интервалом между «ветвями». Их интерпретация этого явления, которая кажется единственной подходящей интерпретацией, состоит в том, что спиральная дислокация в исходном усе была частично краевой, частично винтовой. Считают, что спиральная дислокация превращается в спиральную конфигурацию. У каждого сечения этой спирали с поверхностью образовывалось ответвление уса у результирующего спирально-дислокационного места. Этот результат подтверждает гипотезу Уэбба [337], что спиральные дислокации могут вырастать за пределы уса.

Прайс [280] выращивал пластинки и усы цинка диффузией через аргон при $(p/p_e) = 1,5-3$ и при $T = 400$ °С. Медленно охладив эти кристаллы, он рассматривал их с помощью электронного микроскопа. Некоторые пластинки были свободны от дислокаций, в то время как другие нет. Однако тщательно выращенные пластинки были всегда свободны от дислокаций и, вероятно, что дислокации в некоторых кристаллах появились во время выращивания в держателе образцов электронного микроскопа. Прайс также обнаружил, что пластинки кадмия, которые выращивались из пара [288] и с которыми тщательно обращались [289], были свободны от дислокаций. Свободными от дислокаций были пластинки {111} платины, которые были выращены из пара платины на воздухе и дендриты {111} бромида никеля, выращенные из паров. Форти [407], используя электронную микроскопию для изучения пластинок йодида свинца, которые выращивались из раствора, установил, что некоторые пластинки не содержат дислокаций, параллельных основной плоскости пластинки, а другие содержат. Эти дислокации, по-видимому, возникали вблизи дефектов в кристаллах во время приготовления, а не во время начала роста кристалла [408]. Отсутствие дислокаций в некоторых примерах может быть связано с переползанием или скольжением дислокаций за преде-

лы пластинок¹. Однако не исключается возможность, что пластинки росли как совершенные кристаллы (как обсуждалось в теоретическом разделе).

Дитмар и Нейман [309] выращивали усы калия при 59 °С и при $1 < (p/p_0) < 1,7$ в вакууме 10^{-4} — 10^{-5} н/м² (10^{-6} — 10^{-7} мм рт. ст.). Скорость роста согласовывалась с уравнением (V.11). Но, когда по величине \bar{X} из уравнения (V.11) рассчитали D_s , его значение было, по-видимому, неприемлемо велико. Храска и Хирс [313] установили, что хорошее согласие с теорией и приемлемая величина D_s могут быть получены, если происходит адсорбция примесей на призматических гранях растущего уса.

Таким образом, наблюдаемые скорости роста усов могут быть объяснены на основе существующей теории. Влияние адсорбированных примесей на рост может быть показано только косвенно. Условия, необходимые для образования усов, и их отличие от условий образования пластинок не понятны. Хотя предложено несколько механизмов прекращения роста усов, механизм, действующий в частных примерах роста, остается спорным. Доказано, что в том случае, когда происходит кручение в усе, рост обуславливает аксиальный спирально-дислокационный механизм. Действительно, это наиболее удовлетворительный из различных механизмов, объясняющих рост усов. Однако в некоторых случаях роста усов и во многих случаях роста пластинок усы и пластинки были свободны от дислокаций. Рост свободных от дислокаций кристаллов может быть представлен как рост с дислокациями, которые впоследствии скользят или вырастают за пределы кристалла. Это последнее доказательство можно расценить таким образом, что пластинки и усы растут как совершенные кристаллиты. Для решения этого важного вопроса требуется провести дальнейшую работу.

3. ИСПАРЕНИЕ НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

а. Теория

Кинетика

При испарении, как обсуждалось ранее, ступени возникают у краев кристалла и, следовательно, находятся на поверхности испаряющегося кристалла независимо от того, есть там спиральные дислокации или их нет. Было отмечено, что расстояние между ступенями у краевого источника мало и падает в процессе

¹ Мы ссылаемся опять на работу Андерсона и Доусона (частное сообщение Форти) (см. рис. 41) и Леммлейна и других исследователей [348, 387], которые действительно наблюдали скольжение спиральной дислокации за пределы пластинки после прекращения роста.

испарения, обуславливая значение α_λ в уравнении (IV.58) равным единице в области, близкой к краю. Вдали от краевого источника расстояние между ступенями приближается к λ_0 и $\alpha_\lambda \approx 1/3$ по уравнению (IV.67). У спирально-дислокационного источника ступень должна оканчиваться у дислокации. По мере роста кристалла ступень может закручиваться в спираль. Для данной спиральной дислокации знак спирали испарения должен быть противоположен знаку спирали роста. Радиус кривизны спирали, как и раньше, дается уравнением (V.1) со значением ΔG_0 , полученным из уравнения (IV.47). Действительно, поскольку варианты спирально-дислокационной кинетики испарения аналогичны различным кинетикам роста, следовательно, вблизи источника спиральных дислокаций расстояние между ступенями дается уравнением (V.2).

При малых недосыщениях, когда $\lambda_1 \gg \lambda_0$, ступени с расстоянием λ_0 , возникающие у краев, должны доминировать в кинетике испарения. Даже при высоких недосыщениях, когда $\lambda_1 < \lambda_0$, поверхность низких индексов должна состоять из ступеней с расстоянием λ_0 между ними, за исключением областей вблизи спиральных и краевых источников. Следовательно, основной эффект¹ несовершенств в испарении кристаллов должен определяться поверхностью вблизи источников, где $\alpha_\lambda \approx 1$. Эффективная величина α_λ , используемая в уравнении (IV.58), равна [326]

$$\bar{\alpha}_\lambda \approx A_1 + A_2/3, \quad (V.16)$$

где A_1 —доля площади испарения вблизи источников ступеней; A_2 —доля, где $\lambda \approx \lambda_0$ и наблюдается почти асимптотическое движение ступеней.

Возмущенная площадь вблизи спиральных дислокаций была оценена [326] и результаты представлены в табл. 10. Другие несовершенства, такие как трещины, поры, границы зерен или макроскопические ступени, тоже оказывают влияние на увеличение A_1 в уравнении (V.16).

Как показал Кабрера с сотрудниками [325, 409, 410], энергия напряжения решетки, ассоциированная с дислокациями [266], сообщает дополнительную движущую силу для испарения вблизи дислокации. Этот эффект противоположен эффекту в росте кристаллов, когда энергия напряжения снижает движущую силу. Благодаря этой энергии не только спиральные дислокации, но все дислокации с вектором Бюргерса, лежащим в плоскости поверхности, могут способствовать преимущественному испарению. У такой дислокации свободная энергия образования дискообраз-

¹ Если край кристалла защищен вследствие адсорбции примесей или влияния диполей, обсужденного Странским [305], а спиральные источники не защищены, спирально-дислокационные источники должны контролировать кинетику испарения так же, как они контролируют кинетику роста (см. предыдущий раздел).

ной дырки должна описываться вместо уравнения (IV.29) следующим выражением:

$$\Delta G^0 = 2\pi r h \sigma + \pi r^2 h \Delta G_v - (\mu b^2 / 4\pi \zeta) [\ln(r/a) - 1]. \quad (V.17)$$

Здесь μ —модуль сдвига;
 b —величина вектора Бюргерса;
 ζ —множитель, равный единице для винтовой дислокации и единице минус коэффициент Пуассона для краевой дислокации.

Таким образом, свободная энергия образования должна быть меньше, вероятность зародышеобразования—больше и критическое недосыщение—меньше в случае зарождения дырки у такой дислокации, а не на совершенной кристаллической поверхности. Это влияние энергии напряжения относительно важно только для больших b или малых σ и особенно [325, 409, 410] важно, когда

$$r_0 = (\mu b^2 / 8\pi^2 \sigma) \gtrsim h. \quad (V.18)$$

Что касается металлических кристаллов, где b обычно не превышает размеров одной ячейки, то здесь влияние энергии напряжения вряд ли значительно. Для других кристаллов с большими величинами b -эффект может быть заметным. Когда удовлетворяется условие (V.18), дислокация должна разойтись в полую трубку с радиусом r_0 [441] даже при нулевой движущей силе, т. е. когда $\Delta G_v = 0$.

Если условие (V.18) не удовлетворяется, то, найдя максимум уравнения (V.17), получаем свободную энергию образования критического ядра

$$\Delta G^* = -(\pi \varepsilon^2 / h \Delta G_v) - (\mu b^2 h / 4\pi) \ln(-\varepsilon / bh \Delta G_v). \quad (V.19)$$

Частотный фактор для зародышеобразования у дислокации идентичен фактору уравнения (IV.51), за исключением фактора X_{\perp} , доли, которую занимают на поверхности места, пересекаемые дислокациями. Таким образом, скорость образования зародышей у дислокаций относится к скорости образования на совершенной поверхности низких индексов (IV.51) как

$$(J_{\perp} / J) = -(X_{\perp} \varepsilon / bh \Delta G_v) \exp(\mu b^2 h / 4\pi kT). \quad (V.20)$$

Ступени, образовавшиеся у краев, преобладают в кинетике испарения. Зародышеобразование у дислокаций, описываемое уравнением (V.20), только незначительно изменяет скорость испарения.

Последнее, в чем кинетика испарения отличается от кинетики роста кристаллов, заключается в следующем. Когда ступени испарения пересекают кристалл, минимум степени недосыщения у средней точки между двумя ступенями, где $(\partial n_s / \partial x) = 0$, согласно уравнению (IV.56), равен [326]

$$(n_s / n_{s_e})_{\min} = \operatorname{sech}(\lambda_0 / \sqrt{2} \bar{X}) \approx 0,1. \quad (V.21)$$

Следовательно, если $(p/p_e)_{кр}$ не больше 0,1, двумерное образование зародышей при испарении совершенной поверхности не должно начинаться, даже когда $p=0$. Таким образом, следует ожидать, что коэффициент $\alpha_{v_0} \approx 1/3$ сохраняет это значение до $p=0$ или, когда применяется более сложная форма уравнения (IV.58), величина $\alpha_\lambda = 1/3$ постоянна до $p=0$ (см. рис. 33).

Главное внимание здесь обращается на кристалл, в кинетике испарения или роста которого участвуют только мономолекулярные единицы. Хотя теоретические соображения, ведущие к уравнению (IV.58), применимы

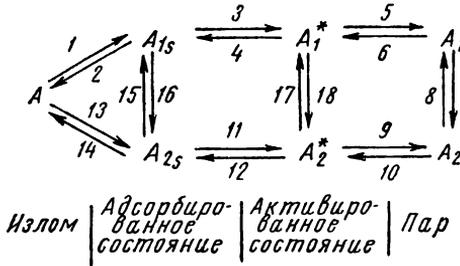


Рис. 44. Стадии испарения, в которых и маномер A_1 , и димер A_2 участвуют в кинетике

только к таким кристаллам, однако возможны другие случаи кинетики испарения. Если два вида полимерных молекул участвуют в испарении, то вместо трех групп скоростей реакций будет девять (рис. 44). Присутствие большего количества полимерных молекул должно еще более усложнить кинетику испарения. Попыток общего анализа кинетики испарения и роста для такого случая не

было. Однако следует заметить, что, если в кинетике участвует несколько полимеров, δ -ограничения (энтропийные) более вероятны для высших полимеров.

Если испарение происходит с диссоциацией соединения на элементы или с диспропорционированием, то становится возможным многообразие реакций, подобных изображенным на рис. 44. Итак, кинетика испарения следует уравнению (IV.58) и кинетике движения ступеней, развитой для совершенных кристаллов, если не испаряется одновременно несколько полимерных молекул. Единственное влияние несовершенств на испарение заключается в появлении дополнительных источников ступеней.

Топография

Так как ступени, образовавшиеся у краев, преобладают над ступенями, образовавшимися у спиральных дислокаций, в частности при малых недосыщениях, спиральные ступени должны появляться гораздо менее часто на испаряющихся поверхностях, чем на растущих поверхностях.

Влияние примесей на испарение должно быть таким же, как и обсуждавшееся ранее их влияние на рост кристаллов. Адсорбция примесей способствует образованию макроскопических ступеней [258] и ямок термического травления. Ямки травления представляют собой группу ступеней, очень близко расположенных

от дислокационного источника. Есть, по крайней мере, два возможных механизма образования ямок термического травления. Примеси могут адсорбироваться у ступени и снижать σ и, следовательно, λ_1 (V.2) [412]. Между тем, если примеси адсорбируются способом, зависящим от времени, они могут вызвать образование макроскопической ступени вокруг дислокационного источника ступеней [258]. Оба эти эффекта могут привести к заметным термическим ямкам травления. Если адсорбированные примеси защищают края кристалла, повышенное зародышеобразование у дислокации, согласно уравнению (V.20), может обусловить образование ямок даже у дислокаций, которые не имеют винтовой компоненты, нормальной к поверхности.

б. Эксперимент

Кинетика

Металлические поликристаллы. Коэффициент испарения для поликристаллов можно определить, сравнив результаты измерения давления пара методами Лэнгмюра [413] и Кнудсена [273] (см. гл. I). Величины α_v , полученные этим способом, представлены в первой части табл. 11. Эти данные относятся к металлам, для которых имеются надежные результаты, полученные обоими методами измерения. Рассмотрим испарение серебра, для которого кнудсеновские измерения равновесного давления пара [414, 415] находятся в блестящем согласии. Джонс и другие [417] из данных по свободному испарению получили для α_v величину 0,2. Подобно Хирс и Паунд [418] нашли α_v , равное 0,5 для поликристаллов, причем при осмотре поверхности они обнаружили макроскопические ступени, образование которых было, вероятно, связано или с адсорбцией примесей, или с уменьшением свободной энергии поверхности [452]. Поскольку эти макроскопические ступени или грани частично состояли из плоскостей {111}, было предположено, что кажущаяся величина α_v для поликристалла возникает из действительной величины α_v , равной $1/3$ для областей {111} и равной единице для участков граней с высокими индексами. Однако Вессель [416] провел эксперимент, в котором использовал полый серебряный диск с двумя просверленными с противоположных сторон отверстиями, т. е. вращающийся маятник. Таким образом, если кнудсеновский равновесный поток из отверстий превышает поток свободного испарения с цилиндрической поверхности, маятник должен отклоняться. Этим методом он получил $\alpha_v > 0,92$ при 960 °С, когда адсорбция примесей менее вероятна, чем при низких температурах. Следовательно, кажущийся результат для поликристаллического серебра предполагает, что $\alpha_v \approx 1$. Это согласуется с уравнением (IV.61), так как на плоскостях высоких индексов случайных поверхностей величина λ долж-

Таблица 11

Коэффициент испарения для различных металлов

1	2	3	4	5	6	7	8
Материал	Поверхность	Давление остаточного газа мм. рт. ст.	Температура поверхности °С	(p/p_e)	J_v см ⁻² , сек ⁻¹	α_v	Ссылка
I							
Ag	99,99%	<10 ⁵	860—951	K	—	1	414
Ag	99,99%	(~10 ⁻⁵)	721—956	K	—	1	415
Ag	Фольга	<10 ⁻⁵	960	0	~10 ¹⁸	1	416
Ag	Проволока	(10 ⁻³)	894—961	0	~10 ¹⁸	0,2	417
Ag	99,99%, пруток	10 ⁻⁵	744—843	0	~10 ¹⁵	0,5±0,2	418
Ag	Стружка	(10 ⁻⁴)	923—959	K	—	На 30% ниже	419
Cu	Стружка	(10 ⁻⁵)	969—1067	K	—	1	420
Cu	Стружка	(10 ⁻⁵)	714—1084	K	—	На 50% ниже	421
Cu	Проволока	(10 ⁻³)	973—1025	0	~10 ¹⁵	0,4	417
Cu	99,98%, листы	(10 ⁻⁵)	995—1083	0	~10 ¹⁵ —10 ¹⁷	1	422
Cu	99,98%, листы	5·10 ⁻⁷	873—1019	0	~10 ¹⁵	1	423
Be	{ 99,9%, порошок, плавленый в вакууме	~10 ⁻⁶	899—1282	K	—	1	231
Be	{ Порошок, отожженный в ва- кууме	<10 ⁻⁵	900—1200	0	~10 ¹⁵	0,3	424
Be	{ Порошок, отожженный в ва- кууме с адс. O ₂ с адс. N ₂	~10 ⁻⁶	904—956	0	~10 ¹⁵	0,8	425
Cd	99,95%	>10 ⁻⁶	904—956	0	~10 ¹⁵	0,02—0,1	
Cd	99,9%	(10 ⁻⁵)	208—261	K	—	0,25	426
Fe	{ Загрязненная маслом	(10 ⁻⁵)	249—303	K	—	1	427
Fe	{ Химически чистый лист	10 ⁻³	198—234	0	~10 ¹⁸	0,1—0,0	428
Fe	{ Стружка	<10 ⁻⁵	1282—1452 1227	K	—	0,8—1	416
(электроли- тическое)		<10 ⁻⁵		K	—	На 50% ниже	429
Fe	Лист	(10 ⁻⁵)	1144—1306	0	~10 ¹⁵	1	422
(электроли- тическое)							

Продолжение табл. 11

1	2	3	4	5	6	7	8
Материал	Поверхность	Давление остаточного газа мм. рт. ст.	Температура поверхности °С	(p/p_e)	J_v см ⁻² сек ⁻¹	α_v	Ссылка
Fe	Налет в вакууме над 99,99%-ным расплавом	10 ⁻⁶	1181—1256	0	~10 ¹⁶	0,8	430
Fe	99,7%, переплавленное в вакууме	5·10 ⁻⁷	1083—1246	0	~10 ¹⁵	0,5	431
Cr	99,9%, стружка	<10 ⁻⁵	1100—1235	K	—	1	429
Cr	Налет в вакууме над расплавом	10 ⁻⁶	914—1237	0	~10 ¹⁵	1,5—2	430
Cr	Плавильный в вакууме	10 ⁻⁶	1010—1288	0	~10 ¹⁵	1	432
Cr	Отлитый в вакууме	10 ⁻⁶	885—1015	0	~10 ¹³	0,5	433
Hg	Налет в вакууме	(~10 ⁻⁴)	(-39) — (-64)	0	~10 ¹⁴	1	230
II. K	» » »	<10 ⁻⁶	63	0	~10 ¹⁴	~1	230
{ Cu	Кристаллиты на поверхности W	(10 ⁻⁵)	775—942	0	~10 ¹⁴ —10 ¹⁷	1,5—3,0	434
{ Ag	{ (100), (111)	10 ⁻⁵	744	0	~10 ⁻¹⁴	0,4±0,1	418
III. Ag	{ (110)	10 ⁻⁵	744 843	0	~10 ¹⁵	0,6—0,2 0,8±0,2	
KCl	{ (100), (111)	~10 ⁻⁵	439—547	$1 > (p/p_e) > 0$	~10 ¹⁴	0,7 1	435
{ KCl	{ Порошок	~10 ⁻⁵			~10 ⁻¹⁴	0,7	
{ KJ	{ (110)	~10 ⁻⁵	477—597	0—0,8	~10 ⁻¹⁶	0,5	436
	{ (100)	~10 ⁻⁵	427—527	0—0,8	~10 ⁻¹⁶	0,5	
	{ (100)	~10 ⁻⁵	17—34	0	~10 ¹⁴	0,7	437
Ромбическая сера	{ (111)	~10 ⁻⁵	20—40	0	~10 ¹⁴	0,61—0,65 0,65—0,82	438
То же	{ (011)					0,39—0,57	
	{ (001)					0,59—0,55	
	{ (113)					0,3±0,1 0,3±0,1	439
CsJ	Грани низких индексов	<10 ⁻⁵	484—499	0	~10 ¹⁷		
CsBr	То же		512—557	0	~10 ¹⁷		
NaCl	{ (001)		601—662	0	~10 ¹⁷	0,16—0,23	
Na ₂ Cl ₂	{ (001)		601—662	0	~10 ¹⁶	0,11—0,18	

Продолжение табл. 11

1	2	3	4	5	6	7	8
Материал	Поверхность	Давление остаточного газа мм рт. ст.	Температура поверхности °С	(p/p_0)	J_v см ⁻² , сек ⁻¹	α_v	Ссылка
LiF	(001)		707—797	0	~10 ¹⁷	0,5	
Li ₂ F ₂	(001)		707—797	0	~10 ¹⁷	0,6	
Li ₃ F ₃	(001)		707—797	0	~10 ¹⁶	0,1—1	344
Ромбическая сера	(111)	5·10 ⁻⁶	60	0,6—1	~10 ¹⁶	0,6	
Бензофенон	(110)	5·10 ⁻⁶	20—30	0,75—1	~10 ¹⁶	0,2	344
	(111)		20—40	0,6—1		0,4—0,7	
	{ Поликристалл		15—30	0,85—1		0,7	
IV. Лед		<10 ⁻³	-57	0,95	~10 ¹⁸	1±0,5	440
	»	10 ⁻⁵	-85 до -60	0	~10 ¹⁴	0,94	441
»		—	—	0	—	0,07	442
HgCl ₂				0		~0,6	443
HgBr ₂				0		~0,5	
HgJ ₂				0		~0,4	444
Te ₂			317—407	0	~10 ¹⁷	0,4	
Se ₂ , Se ₆		<10 ⁻⁴	176	0	~10 ¹⁸	~1	
As ₂ , As ₄			260	0	~10 ¹⁵	0,05	
P ₂ , P ₄		<10 ⁻⁴	305—408	0	~10 ¹⁵	10 ⁻⁷	445
P ₄		10 ⁻⁶	250—450	0	~10 ¹⁵	10 ⁻⁷	446
NH ₄ Cl		10 ⁻⁴ —10 ⁻⁵	118—221	0	~10 ¹⁴	0,003—0,0004	447
Al ₂ O ₃		<10 ⁻⁵	1600	0	—	2·10 ⁻⁴	448
BN		10 ⁻⁶	1220—1720	0	—	10 ⁻³	449
AlN			1220—1720	0	—	10 ⁻³	450
C		10 ⁻⁶	2123—2233	0	~10 ¹⁵	0,37	451
						0,34	
						0,08	

Примечание. Величины в скобках не указаны в оригинальных работах, а оценены настоящими авторами. «К» в колонке (p/p_0) означает кнудсенское, почти равновесное измерение давления пара. Когда цитируется более чем одно измерение, одно берется как истинное, равновесное давление, а против других указывается % выше или ниже.

на быть очень малой (приближаться к параметру решетки). Величина α_v , меньшая единицы для свободного испарения [417, 418], по-видимому, связана с адсорбцией примесей в плохом вакууме, в котором проводились эти эксперименты.

Результаты для бериллия [231, 424, 425] показывают влияние примесей на α_v . Спеченный порошок обладает коэффициентом испарения 0,3 [424] и 0,6 [231], в то время как для переплавленного в вакууме бериллия $\alpha_v = 1$. Гульбраузен и Эндрю нашли, что остаточное давление в их системе было $\sim 10^{-4}$ н/м² (10^{-6} мм рт. ст.), когда они избежали влияния загрязнений. Хемисорбция кислорода снижала α_v до 0,02—0,10, а азот снижал α_v до 0,2. Таким образом, кинетика испарения, по-видимому, может следовать уравнению (IV.70). Топография поверхности не указывалась, и поэтому неизвестно, образовывались макроскопические ступени или нет.

Бенневиц [428] наблюдал, что $\alpha_v \approx 0,01$ для загрязненной поверхности кадмия и $\alpha_v \approx 1$ для чистой поверхности. Он установил, что величина α_v может быть равна $\sim 0,5$ для чистой поверхности; но в этом случае равновесное давление на 50% выше, чем более надежная величина, приведенная в табл. 12.

Равновесные давления пара железа и хрома известны только с точностью $\pm 50\%$. В этом пределе для этих металлов $\alpha_v = 1$. Хром более высокой чистоты дает более высокие значения α_v [429], что опять подтверждает влияние примесей.

В табл. 12 приведены только данные лэнгмюровских и кнудсеновских измерений по следующим причинам. В лэнгмюровских измерениях величина α_v иногда оценивается как единица, если рассчитанная по третьему закону термодинамики величина ΔH_0° постоянна в исследуемом интервале температур [422]. Однако ΔH_0° есть функция $RT \ln \alpha_v + C$. Следовательно, для большинства измерений, проведенных в ограниченном температурном интервале, целесообразна проверка по третьему закону термодинамики только величин, показывающих, что $\alpha_v > 0,1$. Если независимые измерения давления пара не производятся, неопределенность в отдельном измерении нужно считать равной $\pm 50\%$ ¹.

Карпентер и Мейр [454] описали опыты по измерению скорости испарения золотых нитей (99,95 или 99,999 %) в вакууме $\sim 10^{-3}$ н/м² (10^{-5} мм рт. ст.) при 850—950 °С, в которых скорость свободного испарения была такой, что $\alpha_v \approx 0,1$. Между тем при добавлении $4 \cdot 10^{-1}$ н/м² ($3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) кислорода было найдено, что $\alpha_v = 1$. Объясняя результаты, они предположили, что кислород реагирует с примесями, имеющимися на золоте, и удаляет их в виде летучих окислов. Скорость испарения оценивали, наблюдая уменьшение интенсивности света, проходящего через холодную стеклянную пластинку, на которой конденсировалось золото;

¹ Винтерботтом и Хирс [453] недавно показали, что часть из этих неопределенностей может снижать вклад поверхностной диффузии в эффузионный поток из камеры Кнудсена.

непосредственно скорость испарения измеряли лишь один раз. Кислород, по-видимому, скорее воздействует на скорость осаждения на холодную пластинку, чем на скорость испарения нити. Было бы интересно проверить эти возможности в случае свободного испарения. Аналогичными экспериментами по изучению испарения серебра Эрнас и Шьюмон (частное сообщение) установили, что на скорость испарения серебра при 900 и 975 °С кислород не влияет, если он находится в паре в следующих мольных долях: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. Полное давление системы (с азотом) составляло 10 н/м^2 ($10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$).

Для металлов, перечисленных в первой части табл. 12, доля многоатомных молекул в равновесном паре ничтожна [456] и, следовательно, δ -эффекты (энтропийные) многоатомных молекул должны отсутствовать. Поэтому, в соответствии с уравнением (IV.61), следует заключить, что для чистых поверхностей высоких индексов металлических кристаллов $\alpha_{v_g} \simeq 1$. Отклонения от уравнения (IV.61), вероятно, являются результатами адсорбции примесей или прямо, или косвенно, через образование макроскопических ступеней.

Во второй части табл. 12 приведены данные экспериментов, где получены аномально высокие коэффициенты испарения, что, по-видимому, связано с поверхностной диффузией на инертной поверхности. Образцы калия представляли собой маленькие кристаллиты на серебряной проволоке; медные и серебряные образцы — тонкие пленки на вольфрамовой поверхности. В первом случае поверхностная диффузия с кристаллита на серебряную проволочку и последующее испарение могли вести к большой кажущейся величине α_v . Этот эффект был продемонстрирован Клэнси [457], который показал, что кажущаяся скорость испарения нафталина повышалась благодаря поверхностной диффузии на различных поверхностях. Эксперименты Дитмара и Неймана [309] по испарению усов дали тот же результат; кажущаяся скорость испарения кончиков усов калия благодаря поверхностной диффузии вдоль низших призматических граней усов была в 1000 раз выше максимальной скорости, вероятной для прямого испарения у кончиков. Конечно, высокая скорость испарения могла быть обусловлена также окислением в плохом вакууме при условии, что получающийся окисел летуч.

Монокристаллы. Данные по испарению различных монокристаллов приведены в третьей части табл. 12. Для поверхностей низких индексов (110) и (111) кристаллов серебра была получена [418] величина $\alpha_v = 0,4$, которая находится в близком соответствии с уравнением (IV.67). Но, поскольку вакуум был низким, не исключена возможность адсорбции примесей (IV.70). Тем не менее исследование поверхности показало, что в процессе испарения макроскопические ступени не образовывались. Для поверхностей серебра (110) значение α_v было, очевидно, между 0,6 и 0,8. Однако поверхности (110) образовывали макроскопиче-

ские ступени, содержащие сегменты плоскостей $\{hkl\}$ и $\{111\}$, и это обстоятельство могло давать величину α_v между 0,4 и 1, в соответствии с наблюдаемым.

Бредли и Воланс [435] изучали испарение поверхностей (110) хлорида калия. Величина $\alpha_v=0,7$ была объяснена Бредли [458] тем, что $\alpha_{v_7}=\delta_{ad}$ (IV.63). Однако результат может быть также истолкован как $\alpha_v=\alpha_\lambda=\alpha_{v_6}$ (IV.61). Кнакке и другие [436] получили $\alpha_v\approx 0,5$ для поверхностей (100) хлорида и йодида калия. Они размещали свои образцы на дне серебряной трубки с отношением длины к диаметру от 1,4 до 25, и поэтому необходимо было использовать поправочный коэффициент Клаузинга [439], чтобы учесть сопротивление трубки потоку пара. Следует сделать оговорку относительно того, что коэффициент Клаузинга не учитывает поверхностной диффузии в трубке [453]. В этой связи кажется неправильным, что α_v может снижаться с увеличением отношения длины к диаметру¹. Наконец, работа Миллера и Куша [460] показывает, что в паре над хлоридом калия имеется $\sim 10\%$ димера, и это тоже может влиять на α_v .

Монокристаллы ромбической серы изучали несколько авторов [344, 437, 438], которые получили для плоскостей (111) $\alpha_v=0,6-0,7$. Этот результат был интерпретирован [223, 437] как $\alpha_{v_7}=\delta_{ad}$ (IV.63). Однако он может быть также интерпретирован как $\alpha_v=\alpha_\lambda=\alpha_{v_6}$ (IV.61). Это—подтверждение последней точки зрения, представленной графически на рис. 37. Из рисунка видно, что скорость испарения с поверхностей (110) бензофенона и (111) серы выше, чем скорость роста при эквивалентном пересыщении, и это различие больше при больших недосыщениях. Этот эффект следовало ожидать, так как рост не изменяет местную ориентацию поверхностей низких индексов, в то время как испарение изменяет ее, снижая вместе с тем расстояние между ступенями λ . При высоких недосыщениях испарение должно происходить интенсивно, и большая часть² поверхности должна быть покрыта ступенями, имеющими малые промежутки. Кривые на рис. 37, б показывают постоянное значение $\alpha_v\approx 0,8$ для поликристаллического бензофенона, что можно ожидать для плоскостей $\{hkl\}$ с расстояниями между ступенями $\lambda\ll\lambda_0$. По-видимому, хотя к этим результатам может быть применимо уравнение (IV.63) с $\delta_{ad}<1$, некоторый вклад поверхностной диффузии дает $\alpha_\lambda<1$.

Ротберг и другие [439] изучали испарение некоторых галогенидов и показали влияние многоатомных молекул в паровой фазе

¹ Последняя работа Странского и Хиршоулда [151] показывает, что расстояние между макроскопическими ступенями было ~ 20 нм (200 \AA)—несколько меньше, чем λ_0 , при больших недосыщениях (короткая длина трубки). Однако при малых недосыщениях расстояния между макроскопическими ступенями были ~ 1 мкв (1 мкм), т. е. значительно больше, чем λ_0 . Таким образом, кажущаяся аномалия объяснена и их результаты согласуются с предельной моделью Хирса и Паунда.

² Соответствующая плоскостям высоких индексов.

на α_v . Для поликристаллов йодида и бромида цезия, которые испарялись как мономеры, они получили $\alpha_v = 0,3$. Ротберг и другие любезно прислали свои образцы авторам настоящей книги, которые, исследуя поверхности, обнаружили на них плоскости низких индексов с макроскопическими ступенями или гранями. Следовательно, их результаты могут быть истолкованы как согласующиеся с уравнением (IV.67) и $\alpha_{v_0} \approx 1/3$. Ротберг и другие нашли также, что $\alpha_v = 18,7 \exp(-8200/RT)$ для хлорида натрия и $\alpha_v = 33,6 \exp(-9800/RT)$ для Na_2Cl_2 . Температурная зависимость α_v , когда испаряется несколько компонент одновременно, не удивительна, так как могут происходить реакции ассоциации и диссоциации. Эти реакции возможны в следующих случаях: 1) при перемещении молекулы из положения у излома; 2) в адсорбированном состоянии; 3) в процессе десорбции в пар.

Таким образом, результаты для монокристаллов могут быть интерпретированы как свидетельства поверхностной диффузии и энтропийных ограничений. Различие между этими двумя возможностями можно выявить, если рассмотреть топографию поверхности или сравнить результаты для поликристаллов и монокристаллов. В случае бензофенона такое сравнение показывает, что оба ограничения вносят вклад в α_v . Дальнейшие работы могут выяснить роль δ -эффектов, в частности если они будут проведены в высоком вакууме, так как большинство работ было выполнено в плохом вакууме и, следовательно, эффект адсорбции примесей не был исключен.

Поликристаллы с многоатомными молекулами в парах. Результаты по испарению поликристаллов неметаллов с полиатомной паровой фазой приведены в четвертой части табл. 12. Из ранних результатов по испарению льда [442] следовало, что $\alpha_v \approx \alpha_{v_0} \approx \delta_{ad} = 0,7$. Такое поведение можно ожидать, если объяснение низкого коэффициента испарения воды влиянием энтропии достаточно точно (см. табл. 8). Крамерс и Стеммерлинг [440] получили $\alpha_v \approx 1$, но в условиях, когда ограничения диффузии в паровой фазе были значительны. Следовательно, их результаты могут быть выше, чем истинная величина скорости свободного испарения. Однако Чудин [441] нашел, что при свободном испарении $\alpha_v \approx 1$. Если действительно для произвольных поверхностей $\{hkl\}$ поликристалла $\alpha_v \approx 1$, можно предположить, что $\alpha_v = \alpha_{v_0} = \alpha_\lambda \approx 1$, т. е. что нет энтропийных δ -эффектов. Предполагается также, что δ -эффекты при испарении воды незначительны. Как видно из результатов работ по испарению воды, приведенных в табл. 8, дальнейшее исследование для определения роли δ -эффектов в испарении льда и воды может быть целесообразным.

Мецгер и Мишер [443, 444, 461] установили, что для некоторых галогенидов ртути $\alpha_v \approx 0,6$. Позднее, используя в работе крутильную ячейку, они измерили скорость испарения и давление пара и нашли, что HgCl_2 испаряется как мономер. Следовательно, для HgCl_2 коэффициент испарения, равный 0,6, был признаком δ -эф-

фекта. Если предположить по аналогии, что HgVg_2 и HgJ_2 тоже испаряются как мономеры, то их коэффициенты испарения могут быть объяснены таким же способом. Кроме того, было найдено, [444], что теллур испаряется как димер с $\alpha_v \approx 0,4$ и селен на 90% как димер и на 10% как гексамер с $\alpha_v \approx 1$.

Мелвилл и Грей [445] получили для красного фосфора $\alpha_v \approx 10^{-7}$. Они предположили, что красный фосфор испаряется как P_2 , хотя равновесный пар состоит преимущественно из P_4 . Основываясь на рис. 44 (где A_1 соответствует P_2 и $A_2 - P_4$), они считают, что скорости 9 и 10 малы в связи с малым $\alpha_c (\alpha_c \approx 0)$ для P_4 и, следовательно, пренебрежимы по сравнению со скоростями 7, 8, 5 и 6. Таким образом, при свободном испарении скорость 5 должна быть определяющей. Однако, даже если α_v для P_2 был равен единице, полный α_v может быть $\sim 10^{-7}$, так как молярная доля P_2 в паре — порядка 10^{-7} . Позднее Кейн [446], изучая испарение красного фосфора, нашел, что $\alpha_v \approx 10^{-7}$. Но Кейн и Рейнольдс [447] определили масс-спектрометрически, что и равновесный пар, и поток свободного испарения красного фосфора состоят не только из P_4 . В свете этого доказательства предположение Мелвилла и Грея не может быть правильным, и красный фосфор должен испаряться как P_4 с $\alpha_v \approx 10^{-7}$. Низкая величина α_v для P_4 может быть интерпретирована, согласно уравнению (IV.64), как связанная с энергией активации перехода молекул P_4 от положения у излома в адсорбированное состояние. Это согласуется со взглядом Полинга и Симонетты [462], что при таком движении в молекуле может разрываться одна ковалентная связь.

Мецгер [444], используя крутильную аппаратуру, нашел, что мышьяк испаряется на 70% как As_2 и на 30% как As_4 с $\alpha_v \approx 0,05$. Низкая величина α_v была объяснена предположением Мелвилла и Грея [445]. Однако, согласно Кейну и Рейнольдсу [447], при свободном испарении в парах присутствует только As_4 , и, таким образом, механизм испарения мышьяка тоже неясен. Механизм испарения для красного фосфора и мышьяка окончательно не установлен, и вышеуказанная дискуссия иллюстрирует сложность кинетики испарения, в котором участвует несколько видов многоатомных молекул. Кратко упоминая другие случаи сложного испарения, Чапка и Инграм [463, 464] показали масс-спектрометрически, что равновесный пар над графитом состоит из C_3 , C_1 и C_2 . Торн и Уинслоу [451] получили для графита общую величину $\alpha_v \approx 0,15$. Используя величины Чапки и Инграма [463] для относительных ионных токов трех видов молекул в свободном испарении, Торн и Уинслоу оценили сечения ионизации для трех видов молекул и получили $\alpha_v = 0,08; 0,37$ и $0,34$ соответственно для C_3 , C_1 и C_2 .

Дрегер и другие [450] получили $\alpha_v = 10^{-3}$ для AlN и BN , которые при свободном испарении разрушались соответственно до $\text{Al}_{(г)}$, $\text{N}_{2(г)}$ и $\text{V}_{(тв)}$, $\text{N}_{2(г)}$. Они наблюдали, что α_v зависит от температуры, что указывает на наличие энергии активации испарения.

Сирс и Навье [449] нашли, что для окиси алюминия, которая диспропорционирует при испарении на Al , O , AlO , Al_2O_3 и Al_2O_2 [464], $\alpha_v = 2 \cdot 10^{-4}$. Шпинглер [448] установил, что $\alpha_v \approx 10^{-7}$ для соли NH_4Cl , которая при испарении диссоциирует на NH_3 и HCl . Энергия активации испарения в его опыте была равна 54,6 кдж (13 ккал), тогда как скрытая теплота испарения составляла 163,8 кдж (39 ккал). Он интерпретировал эти результаты как согласующиеся с уравнением (IV.64). Настоящими авторами кинетика испарения детально не рассматривалась; следует лишь отметить, что осложнения, показанные на рис. 44, возможны.

Итак, была проиллюстрирована сложная кинетика, связанная с испарением многоатомных молекул или соединений. В настоящее время кинетика таких реакций не может быть проанализирована однозначно из-за недостатка данных о тождественности состава пара в зависимости от времени, температуры, недосыщения и морфологии кристалла¹. В частности, и исследования по испарению монокристаллов в высоком вакууме могут быть очень желательны. Возможно, эти данные будут получены в результате масс-спектрометрических измерений [456].

Топография

Спирали и ступени. Леммлейн и другие [348] и Дукова [380] наблюдали ступени полимолекулярной высоты в процессе роста кристаллов *p*-толуидина и нафталина и обнаружили, что при измерении окружения кристалла от пересыщенного до недосыщенного пара спирали превращались из спиралей роста в спирали испарения противоположного знака. Дукова [465] изучала также испарение *p*-толуидина и нафталина. Скорость движения ступеней испарения повышалась и расстояние между спиральями уменьшалось с повышением пересыщения в соответствии с уравнениями (IV.66) и (IV.69). Полимолекулярные ступени при высоких недосыщениях превращались в меньшие ступени. Исходя из того, что в ее работе был, вероятно, низкий вакуум, результат этот можно объяснить тем, что возникали полимолекулярные ступени, которые образовались по механизму динамической адсорбции Франка [258]. При высоких недосыщениях скорость движения ступеней становится столь большой, что механизм Франка делается не приемлемым. Авторы данной книги считают [262], что полимолекулярные ступени разрушаются, действуя как источники меньших ступеней.

Вотава и Амелинкс [466, 467] нагревали кристаллы хлорида натрия до 780 °С в течение четырех дней в вакууме и затем отгоняли кристаллы, выдерживая их в слегка влажном воздухе в течение нескольких дней. Они наблюдали спирали испарения высокой в несколько постоянных решетки на поверхностях (001).

¹ Однако в очень недавнем обзоре Странского и Хиршуолда [151] приведены новые данные по испарению сложных молекул, которые хорошо согласуются с теорией, развитой школой Странского.

В одном случае они обнаружили ряд спиралей мономолекулярной высоты, образовавшихся у под-граней. Последний результат, по-видимому, показывает, что спирали образовывались из спиральных дислокаций. Бетге и Шаффер [468] вырастили из расплава кристаллы меди 99,99%-ной чистоты в вакууме 10^{-3} — 10^{-4} н/м² (10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.), которые имели макроскопические спирали испарения на плоскостях (111). Вотава и Бергхезан [469, 470] нагревали медь в вакууме около $\sim 10^{-3}$ н/м² (10^{-4} мм рт. ст.) при 900—1000 °С. Макроскопические спирали, происходящие из некогерентных двойниковых границ, опять указывали на то, что спирали образовывались у спиральных дислокаций. Сузуки [471] нагревал (100) и (111) поверхности меди в пределах 1 °С около точки плавления в вакууме 10^{-1} н/м² (10^{-3} мм рт. ст.) и наблюдал спиральные ступени, которые, как предполагалось, оттенялись частицами окисла. Он обнаружил, аналогично Форти и Франку [379], скольжение ступеней и сделал вывод, что спирали образуются у спиральных дислокаций. Янг [172] нашел макроскопические спирали вокруг полюсов (111) медной сферы, которая нагревалась до 1050 °С в вакууме $6,7 \cdot 10^{-7}$ н/м² ($5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.). Таким образом, во всех этих случаях спиральные ступени ассоциировались со спиральными дислокациями. В тех случаях, когда образовывались макроскопические ступени, вероятно, что адсорбция примесей из паровой фазы при плохом вакууме или из исходной твердой фазы способствовала образованию макроскопических ступеней по механизму Франка [258].

Образование макроскопических ступеней было замечено [41Е] на плоскостях $\{hkl\}$ поликристаллов серебра при высоких скоростях испарения; эти ступени, как было показано, влияют на кинетику испарения [418]. Здесь вероятно, что механизм влияния примесей Франка [258] вел к образованию макроскопических ступеней. Аналогично макроскопические ступени наблюдались на меди после ее испарения в высоком вакууме [472]. Макроскопические ступени найдены на меди после ее испарения в низком [470] и высоком вакууме [472], причем во втором случае образование этих ступеней, вероятно, было вызвано адсорбцией примесей изнутри кристалла.

Макроскопические ступени наблюдали также на хrome, который нагревали в атмосфере водорода до 1300—1500 °С при давлении $101,3$ кн/м² (1 атм) [473]; на серебре, которое нагревали до 800—900 °С в атмосфере воздуха или кислорода при давлении $101,3$ кн/м² (1 атм) [474—477], и на меди, которую нагревали в атмосфере воздуха при $66,7$ н/м² (0,5 мм рт. ст.) [478]. Все эти эксперименты были проведены в условиях, когда диффузия через паровую фазу могла влиять на скорость испарения и, следовательно, могла вести к граничным условиям у поверхности, близким к равновесным. Эти результаты означают, что макроскопические ступени образуются или по кинетическому механизму Франка [258], или в результате равновесной огранки [452]. От-

сутствие макроскопических ступеней на серебре, которое нагревали в серебряной камере при давлении воздуха $101,3 \text{ кн/м}^2$ (1 атм), когда испарение не могло происходить [477], подтверждает точку зрения, что кинетический механизм [258] ведет к образованию макроскопических ступеней.

Янг и Гуотмей [478] провели интересный эксперимент. Они нагревали сферический монокристалл меди до $900\text{—}1080^\circ\text{C}$ в высоком вакууме от $66,6\text{—}1,3 \cdot 10^{-6} \text{ н/м}^2$ (или $0,5\text{—}1 \times 10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$). На меди чистоты $99,98\%$ возникали макроскопические ступени с гранями низких индексов вокруг полюсов (100), (110) и (111) и макроскопические спирали вокруг полюсов (111). На $99,98\%$ -ной меди, которую нагревали в медном тигле до приблизительно равновесных условий, появлялись мелкие грани вокруг полюсов низких индексов, а также ямки травления, концентрация которых была равна $10\text{—}10^7 \text{ см}^{-2}$ около этих полюсов. Эти наблюдения предполагают, что примеси, находящиеся внутри меди во время испарения, аккумулируются и адсорбируются на поверхности, вызывая образование макроскопических ступеней. Между тем на $99,999\%$ -ной меди были обнаружены только очень слабые макроскопические ступени, когда ее нагревали в вакууме или в $99,999\%$ -ном медном тигле. Однако при нагревании в $99,98\%$ -ном медном тигле $99,999\%$ -ная медь образовывала грани подобно $99,98\%$ -ной меди. Это иллюстрирует роль примесей в образовании макроскопических ступеней. Таким образом, спиральные ступени, ассоциированные со спиральными дислокациями, наблюдались на испаряемых поверхностях низких индексов. Образование макроскопических ступеней в условиях быстрого испарения связывается с адсорбцией примесей из пара или изнутри испаряющегося кристалла. При малых недосыщениях макроскопические ступени могут возникать кинетически по механизму адсорбции примесей или благодаря равновесной огранке. Для выяснения механизма образования граней при малых недосыщениях необходима дальнейшая работа.

Ямки травления. Термические ямки травления¹ образовывались на ряде материалов, включая никель, цинк, медь [480], хром [473], хлорид натрия, хлорид калия, бромид калия [481] и титан [482], в условиях, когда не протекали реакции окисления. Хендриксон и Маклин [483] изгибали монокристаллы серебра и нагревали их при 600°C и давлении $101,3 \text{ кн/м}^2$ в смеси аргон плюс 10% кислорода. Они нашли, что плотность размещения ямок травления после изгибания и травления соответствовала концентрации дислокаций, ожидаемой из пластической деформации. Мы уже упоминали работу Янга и Гуотмея [478], которые тоже обнаружили, что ямки травления, вероятно, связанные, с дислокациями, возникали на поверхностях низких индексов

¹ Родственная и очень обширная область химических ямок травления не будет здесь детально обсуждена. Читатель отсылается к недавнему обзору Джонстона [479].

загрязненной меди только в условиях, близких к равновесным. Этого следовало ожидать, так как на чистом кристалле в условиях, близких к равновесным, расстояние между ступенями, расположенными вокруг дислокаций, должно быть таким большим, что макроскопически видимые ямки не должны образовываться [411]. Далее, они должны образовываться на поверхностях, которые либо содержат адсорбированные примеси, обуславливающие малые расстояния между ступенями вблизи дислокационных источников [258], либо выдерживались при очень малых не-

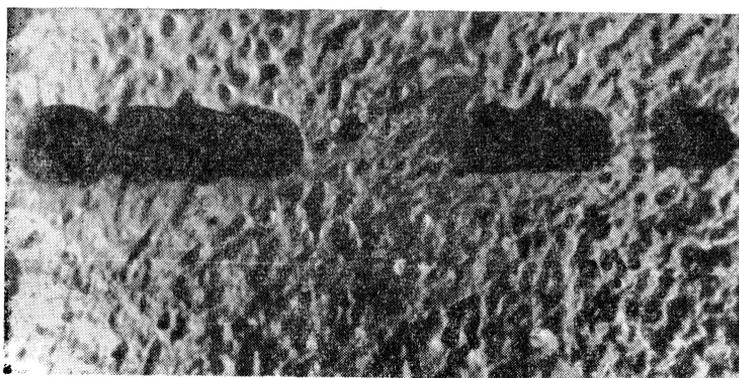
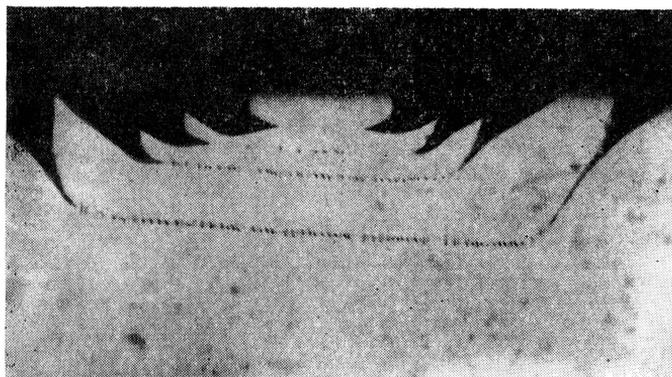


Рис. 45. Химические ямки травления у оттененных медью дислокаций, наблюдаемые методом инфракрасной микроскопии

досыщениях, предотвращавших образование ступеней у краев кристалла из разбросанных и неясных дислокационных ямок травления.

Наблюдались многочисленные примеры появления химических ямок травления у дислокаций в подобных условиях адсорбции примесей и при малых недосыщениях. Джилмен и Джон-

стон [208] наблюдали такие ямки на поверхностях (100) фторида лития, а Джилмен и другие [484] показали, что для образования ямок травления необходима адсорбция иона двухвалентного железа. Йвс и Хирс [299], используя метод радиоактивных индикаторов, подтвердили роль ионов двухвалентного железа и показали, что ямки травления образуются только при недосыщениях менее чем 20%. Даш [485] продемонстрировал, что химические ямки травления на монокристаллах кремния соответствуют оттененным медью дислокациям, наблюдавшимся методом инфракрасной микроскопии (рис. 45). Однако доказательство для корреляции с местами дислокаций при термических ямках травления не так строго, как в случае химических ямок травления.

При больших недосыщениях, когда испарение протекает с большой скоростью, положение не ясно. На чистых поверхностях высоких индексов ямки травления не образуются [278], как и следует ожидать, в связи с тем, что на таких кристаллах есть много ступеней. Однако в некоторых случаях на поверхностях низких индексов появляются макроскопические ямки травления вопреки предполагаемому требованию малых недосыщений, отмеченному выше. Очевидно, эти макроскопические ямки травления не ассоциированы с отдельными дислокациями. Употребив метод оттенения, Сузуки [471] обнаружил не менее десяти моноатомных спиралей, участвующих в отдельной макроскопической ямке травления на меди. Аналогично Вотава и Амелинкс [466, 467] наблюдали, что несколько моноатомных ступеней участвует в отдельной макроскопической ямке травления. Вассамиллет и Хирс [486] нашли методом Лэмбота [487], что плотность размещения дислокаций на поверхностях (111) и (100) кристаллов серебра составляет $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$. Однако концентрация макроскопических ямок типа отмеченных Сузуки [471] на меди была только 10^6 см^{-2} . Таким образом, макроскопические ямки травления, которые могут образовываться по механизму адсорбции примесей Франка [258], вероятно, не представляют отдельных дислокаций.

Итак, отдельные дислокации дают начало ямкам травления в присутствии адсорбата при небольшом недосыщении пара. В случае макроскопических ямок вопрос остается открытым, но приведенные доказательства свидетельствуют, что макроскопические ямки ассоциируются более чем с одной дислокацией.

VI. КИПЕНИЕ И КАВИТАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ

1. ВВЕДЕНИЕ

Кипение—это гомогенное или гетерогенное зарождение и рост пузырьков пара в перегретой жидкости при положительном (сжимающем) гидростатическом давлении. Кавитация—это соответствующий процесс в жидкости при отрицательном (растягивающем) гидростатическом давлении. Оба процесса представляют значительный научный интерес и играют очень важную роль во многих технологических процессах. Например, природа кипения—это главный фактор, определяющий коэффициент теплопередачи в трубках кипения. Кавитация у кончиков гребного винта—важная причина потери мощности в кораблях, и поэтому морские инженеры и конструкторы стремятся создать условия, которые сводили бы до минимума этот эффект.

Рост пузырьков при кипении, или кавитация, соответствует принципам, касающимся испарения жидкостей (см. гл. IV). Однако на практике это—необратимые процессы, и надежных экспериментальных работ по росту пузырьков в этих условиях неизвестно. Поэтому рост пузырьков при этом превращении здесь не будем рассматривать.

Есть ряд ярких доказательств применимости теории зародышеобразования к процессам конденсации и испарения, и по этой причине в настоящей работе дано довольно сжатое описание этой теории. Однако в литературе содержится мало удовлетворительных описаний более сложной теории образования зародышей при кипении и кавитации. Поэтому описание соответствующей теории гомогенного образования зародышей при кипении и кавитации должно быть более последовательным.

Отметим вначале, что, как и во всей теории образования зародышей, первое предположение заключается в том, что макроскопические термодинамические свойства применимы к зародышам. Основные различия между моделями зародышеобразования при конденсации и испарении, с одной стороны, и при кипении и кавитации, с другой стороны, заключаются в следующем:

1. В последних процессах количество молекул в зародышевом пузырьке пара определяется не только размером зародыша, но и гидростатическим давлением жидкости.

2. Как и в случаях испарения и конденсации, химический потенциал молекул в зародыше определяется кривизной поверхности конденсированной фазы. Однако при кипении или кавитации конденсированная фаза является, конечно, не зародышем, а пересыщенной основной фазой. Соответственно для зародышей, размеры которых превышают критические, всегда существует равновесие химического потенциала молекул в зародыше и в окружающей жидкости. Это равновесие удобно выражать через давление пара в зародышевом пузырьке:

$$p = p_e \exp(-2\sigma\Omega/rkT), \quad (\text{VI.1})$$

где p_e —равновесное давление пара массы жидкости при приложенном гидростатическом давлении P ;

σ —поверхностное натяжение;

Ω —молекулярный объем;

r —радиус кривизны сферического пузырька.

Это противоречит тому, что наблюдается при конденсации и испарении, когда равновесие химического потенциала молекул соблюдается только для ядра¹ критического размера.

3. При конденсации жидкостей всегда устанавливается механическое равновесие между пересыщенной паровой фазой и зародышем или ядром, когда гидростатическое давление в зародыше

$$P_1 = P_2 + 2\sigma/r, \quad (\text{VI.2})$$

где P_2 —давление пересыщенной фазы;

r —радиус капельки.

При образовании дискообразных испаряющихся зародышей на плотноупакованной твердой поверхности уравнение (VI.1) справедливо для зародышей и ядер всех размеров². С другой стороны, для зарождения пузырьков в жидкости механическое равновесие, предполагаемое уравнением (VI.2), выполняется только для ядра критического размера. В этих случаях соответствующий аналог уравнения (VI.2) может быть выражен как

$$p^* = P + 2\sigma/r^*, \quad (\text{VI.3})$$

где p^* —парциальное давление пара в пузырьке критического размера;

P —гидростатическое давление, приложенное к жидкости;

r^* —радиус пузырька критического размера.

Для $r < r^*$ $p < P + 2\sigma/r$ и для $r > r^*$ $p > P + 2\sigma/r$.

4. Для кавитации, когда $p_e > P = -|P|$, максимум на кривой зависимости гиббсовской свободной энергии образования от радиу-

¹ Эквивалентное положение может существовать при конденсации, н. е. Если равновесие вакансий получается в зародышах всех размеров, даже молекулярное равновесие между зародышами и пересыщенным паром возможно только для зародышей критического размера.

² Здесь P_1 — давление паровой фазы и P_2 — гидростатическое напряжение в твердом веществе ниже круглой периферической поверхности диска.

са пузырька отсутствует. Имеется только критический радиус r^* , выше которого $p > P + 2\sigma/r$. В этой точке кривая обрывается, так как обратимый путь для расчета чистого обратимого рабочего эффекта отсутствует и, следовательно, не происходит изменения гиббсовской свободной энергии при условии ограничения постоянной температуры и равного гидростатического натяжения P . Если рассматривать систему из жидкости, критического пузырька, цилиндра и поршня в изотермически изолированном постоянном объеме, то к поршню может быть приложена работа в обратном процессе, таком что при росте пузырька до макроскопического размера

$$W = \sigma A - E_{el} - ikT, \quad (\text{VI.4})$$

где A —конечная площадь поверхности раздела жидкость—пар;
 E_{el} —энергия упругого натяжения, которая была в жидкости;
 i —число молекул в конечном пузырьке.

Отмечено, что способность системы к обратимой работе может или повышаться, или понижаться, когда пузырек растет до критических размеров. Таким образом, видно, что кавитация жидкости при растягивающем напряжении—истинный случай разрыва, в котором скорость обычно определяется кинетикой образования сверхкритического пузырька в результате статистических флуктуаций.

5. Наконец, первоначальная ступень в росте зародыша при кавитации обычно не является переносом молекул из жидкой в паровую фазу пузырька. Очевидно, происходит перенос вакансий или части вакансии к зародышевому пузырьку.

2. КИПЕНИЕ

а. Теория гомогенного образования зародышей при кипении однокомпонентных жидкостей

Гиббсовская свободная энергия образования сферического пузырька радиусом r в перегретой жидкости при положительном гидростатическом давлении P равна выражению

$$\Delta G^0 = 4\pi r^2 \sigma + 4\pi r^3 \Delta G_v / 3, \quad (\text{VI.5})$$

в котором объемное изменение свободной энергии

$$\Delta G_v = - (kT/\Omega_v) \ln (p_e/P), \quad (\text{VI.6})$$

где p_e —давление пара перегретой жидкости;

Ω_v —молекулярный объем пара в пузырьке, который в приближении закона идеальных газов представляется в следующем виде:

$$\Omega_v = kT/p. \quad (\text{VI.7})$$

Здесь p —давление пара в пузырьке, определяемое уравнением (VI.1). Величина ΔG_v всегда отрицательна для перегретой жидко-

сти, и, таким образом, уравнение (VI.5) должно проявлять максимум при r^* , когда $(\partial \Delta G^\circ / \partial r) = 0$ и $\Delta G^\circ = \Delta G^*$. Поэтому форма графика уравнения (VI.5) подобна форме кривой для образования зародышей при конденсации¹ [ср. с (II.1)]. Однако в этом случае скорее, чем из обычного условия $(\partial \Delta G^\circ / \partial r) = 0$, критическая величина r^* и ΔG^* получается из анализа уравнения (VI.5) и условия для механического равновесия (VI.3), которое выполняется только для зародышевого пузырька критического размера.

Обратимая работа образования зародышевого пузырька любого размера в системе при P и T равна

$$\Delta G^0 = 4\pi r^2 \sigma + 4\pi r^3 (P - p) / 3, \quad (\text{VI.8})$$

где последний член представляет различие между работой, потраченной против внешнего давления, и работой, полученной при допущении, что в объеме была пустота до наполнения паром при давлении P . Применяя уравнение (VI.3) к описанию критических условий

$$r^* = 2\sigma / (p^* - P) \quad (\text{VI.9})$$

и

$$\Delta G^* = 4\pi r^{*2} \sigma / 3 = 16\pi \sigma^3 / 3 (p^* - P)^2, \quad (\text{VI.10})$$

значение p^* можно рассчитать, решив трансцендентное уравнение

$$(p^* - P) \Omega = kT \ln (p_e / p^*), \quad (\text{VI.11})$$

которое получается комбинированием уравнений (VI.1) и (VI.3).

Число критических пузырьков в кубическом сантиметре жидкости при метастабильном равновесии равно

$$n^* = n_0 \exp(-\Delta G^* / kT), \quad (\text{VI.12})$$

где n_0 — концентрация мономера в жидкости. Это выражение не учитывает поправки к свободной энергии образования ядра от поступательной и вращательной сумм по состояниям таких же, какие были рассмотрены в разделе о гомогенном зарождении, капелек в паре.

Этими статистическими эффектами в случае обычной вязкой жидкости можно пренебречь². Здесь нет поправки на свободную энергию отделения (II.17), когда свободная энергия образования ядра критического размера рассчитывается описанным ранее способом. Однако статистический член $n_0 / n_{0\text{вак}}$, подобный члену, обсужденному в связи с уравнением (III.14), уже включен в уравнение (VI.12) в расчете на распределение пустот среди имеющихся в жидкости мест.

¹ Случай образования зародышей при конденсации, когда химический потенциал критического ядра не такой же, как в пересыщенной фазе, отметим как маловероятный.

² Большая отрицательная поправка возможна при зарождении пузырьков в жидкости с нулевой вязкостью, такой как гелий.

Частота добавления отдельных молекул на единицу площади критического пузырька равна

$$\omega = p^*/(2\pi mkT)^{1/2} = n_s \bar{\omega} \exp(-\Delta G_{исп}/kT), \quad (\text{VI.13})$$

где n_s —число молекул, приходящихся на квадратный сантиметр жидкой поверхности;

$\bar{\omega}$ —частота переходов для активированных состояний;
 $\Delta G_{исп}$ —свободная энергия активации испарения.

С хорошим приближением можно записать:

$$\omega = n_s \nu \exp(-\Delta H_{исп}/kT), \quad (\text{VI.14})$$

где ν —колебательная частота молекул в жидкости;

$\Delta H_{исп}$ —энтальпия испарения.

Поверхность ядра критического размера $A^* = 4\pi r^{*2}$ и неравновесный фактор Зельдовича предполагаются такой же формы, как для конденсации (II.12). Соответственно скорость гомогенного образования пузырьков при кипении становится равной

$$J = Z\omega A^* n^* = (\Delta G^*/3\pi kTi^{*2})^{1/2} \cdot p^*/(2\pi mkT)^{1/2} \times \\ \times 4\pi r^{*2} \cdot n_0 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (\text{VI.15})$$

где $i^* = 4\pi r^{*3}/\Omega_v$ —число молекул в критическом пузырьке. Между тем из уравнения (VI.14)

$$J = (\Delta G^*/3\pi kTi^{*2})^{1/2} n_s \nu \exp(-\Delta H_{исп}/kT) \times \\ \times 4\pi r^{*2} \cdot n_0 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{VI.16})$$

Дёринг [4, 488, 489] вывел подобное соотношение:

$$J = [6\sigma/\pi m (3-b)]^{1/2} \exp(-\Delta H_{исп}/kT) n_0 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (\text{VI.17})$$

в котором $b = (p^* - P)/p^*$. Однако неясно, откуда появилось выражение $\exp(-\Delta H_{исп}/kT)$ в выводе Дёринга—Фольмера¹. Отметим, что уравнение (VI.17) не имеет решения, если $b=3$; это связано с приближением в выводе, которое может быть устранено с помощью графического метода, описанного в работах [4] и [490]. Таким образом, уравнение (VI.16), которое было выведено только с одним обычным предположением, что макроскопические термодинамические свойства могут быть приписаны зародышам, описывает кинетику гомогенного образования зародышей в процессе кипения лучше, чем уравнение (VI.17). Как и при конденсации, следует иметь в виду, что предположение о применимости макро-

¹ Подставляя в уравнение (VI.16) выражения для i^* , r^* и ΔG^* , находим, что отношение J , которое дается уравнением (VI.16), к J , которое дается уравнением (VI.17), равно

$$= [(3-b)/27]^{1/2} \exp(\Delta H_{исп}/kT).$$

скопических термодинамических свойств к зародышам может не выполняться; в таком случае величину σ , получаемую из корреляции уравнения (VI.16) с экспериментом, необходимо рассматривать как феноменологический параметр, представляющий барьер для зародышеобразования.

Тем не менее макроскопическое приближение обычно применимо для кипения, когда ядра критического размера могут быть порядка 1 мкм (1 мк) в диаметре и содержать миллионы молекул. Маловероятный случай образования зародышей в паре должен быть также отнесен к неполной термической аккомодации, так как зародышевые пузырьки находятся в хорошем термическом контакте с конденсированной фазой. Наконец, длительность большинства экспериментов по кипению достаточно велика, так что здесь не должно сказываться влияние временного фактора. По-видимому, изучение кипения представляет интерес для дальнейшего обоснования теории образования зародышей.

6. Экспериментальные данные по кипению однокомпонентных жидкостей

Экспериментальных данных, точно относящихся к гомогенному зародышеобразованию при кипении жидкостей, очень мало. Наиболее известны данные Уисмера [491] и его сотрудников [492] о критическом перегреве этилового эфира. Эти исследователи использовали U-образную капиллярную трубку, которая была связана с винтовым компрессором, как резервуар для жидкости.

При проведении экспериментов на жидкость в трубке, находящейся в термостатированной бане, первоначально действовало высокое давление, которое затем уменьшали до низкой величины с помощью компрессионного винта. Высокое давление измеряли металлическим манометром, а низкое давление — ртутным манометром. Конечное давление, которое было критическим для спонтанного образования пузырьков, записывалось. Конечное давление

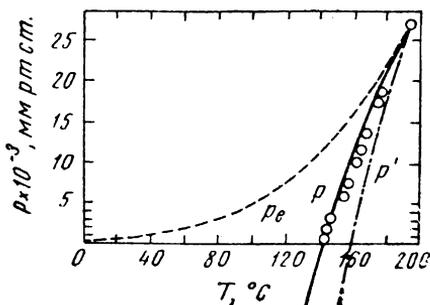


Рис. 46. Сравнение теории гомогенного зародышеобразования с наблюдениями критического перегрева этилового эфира

и температура описывают критический перегрев, необходимый для зарождения пузырьков. Полученные данные имели разброс, поэтому, учитывая тот факт, что большинство ошибок должно вести к низкой величине перегрева, только низшие пределы (низшие давления) брали как относящиеся к гомогенному зародышеобразованию. Значения давления сравнивали [4] с полученными из уравнения (VI.17) [или из уравнения (VI.16)] с подста-

новкой $J = 10 \text{ см}^{-1}\text{сек}^{-1}$. Результаты приведены на рис. 46, где рассчитанные величины представлены сплошной линией, а экспериментальные данные — кружочками. Из рисунка видно, что совпадение экспериментальных данных и рассчитанных величин очень хорошее¹. Здесь p_e — равновесное давление пара этилового эфира; P — конечное гидростатическое давление, которое является критическим для заметной скорости образования пузырьков, и P' — минимум давления для образования пузырьков, рассчитанный из уравнения Ван-дер-Ваальса. Очевидно, что испарение происходит в результате зарождения и роста пузырьков в соответствии с уравнением (VI.3) и, следовательно, до того, как давление пара жидкости станет равным сумме гидростатического и «внутреннего» давлений. Отметим, что Темперли [493] интерпретировал эти данные как температуры, при которых минимум давления на кривой Ван-дер-Ваальса практически равен нулю. По-видимому, это предельное соответствие следует рассматривать как случайное.

в. Гетерогенное образование зародышей на поверхности раздела твердое вещество — жидкость

Осталось рассмотреть роль гетерогенного образования зародышей как причину разброса данных Уисмера и других. Френкель [72] и Фишер [494] исследовали влияние поверхности раздела *твердое вещество—жидкость* на гетерогенное зарождение пузырьков в жидкостях. Аналогично выводу уравнения (III.6) для свободной энергии образования куполообразных ядер кристаллов на гладких поверхностях можно показать, что свободная энергия образования пузырька критического размера на плоской поверхности раздела твердой и жидкой фаз равна

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3\Phi_3(\theta')/3\Delta G_v^2 \quad (\text{VI.18})$$

или

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3\Phi_3(\theta')/3(\rho^* - P)^2, \quad (\text{VI.19})$$

где

$$\Phi_3(\theta') = (2 + \cos \theta')(1 - \cos \theta')^2/4 \quad (\text{VI.20})$$

и угол θ' равен π минус равновесный контактный угол между жидкостью и твердым веществом. В случае полного смачивания $\theta' = 180^\circ$ и $\Phi_3(\theta') = 1$ и поверхность раздела твердой и жидкой фаз не имеет каталитической силы для зарождения пузырьков. Если нет смачивания и $\theta' = 0^\circ$ и $\Phi_3(\theta') = 0$ и поверхность раздела твердой и жидкой фаз становится идеальным катализатором для зародышеобразования. В промежуточных случаях $\Phi_3(\theta')$ имеет такую же зависимость, как показано на рис. 11 для $\Phi_3(\theta)$. Как и при выводе уравнений (III.11) или (III.19), можно показать, что скорость

¹ Эти данные могут быть исправлены, если рассмотреть понижение температуры в жидкости при расширении ($\sim 1^\circ$); эта поправка должна улучшить согласие.

зарождения пузырьков у плоской поверхности раздела твердой и жидкой фаз равна

$$J = (\Delta G^*/3\pi kT i^*{}^2)^{1/2} \cdot p^*/(2\pi m kT)^{1/2} 2\pi r^*{}^2 (1 - \cos \theta') \times \\ \times n_s \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{VI.21})$$

Количественных данных, подтверждающих это уравнение, нет, но очевидно, что поверхность раздела твердой и жидкой фаз (на которой обычно имеются частицы примесей) может легко ускорять зарождение пузырьков и повышать разброс в данных по критическому перегреву.



Рис. 47. Коническая впадина на поверхности раздела твердой и жидкой фаз

Действительно, критические перегревы, наблюдаемые при обычной шероховатой поверхности раздела твердой и жидкой фаз, должны быть гораздо меньше, чем предсказанные уравнением (VI.21), так как входной угол и другие поверхностные несовершенства должны быть более сильными катализаторами образования зародышей, чем гладкая поверхность. Фишер [494] продемонстрировал этот принцип для случая конической трещины (рис. 47) на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, для которой равновесный контактный угол $\theta > 90^\circ$. Видно, что требуются огромные давления, чтобы продавить жидкость до дна впадины.

Когда такого давления нет, пар остается в трещине, и, если давление пара превышает гидростатическое давление жидкости, пузырек пара может легко вырасти с образованием макроскопического пузырька.

Льюис [495] изучал образование пустот в воде под давлением с помощью трубки Бертоле [496] при температуре воды 27—34 °С. Он пришел к выводу, что каталитическая активность пирексовых или стальных трубок для зародышеобразования зависит от степени несовершенства поверхности.

г. Образование пузырьков растворенных газов

Интересный случай образования пузырьков газов, растворенных в жидкости, может быть также описан уравнениями (VI.16) и (VI.21) с той разницей, что p_e в уравнении (VI.6) должно теперь соответствовать парциальному давлению газа, находящемуся в равновесии с пересыщенной жидкостью при данном гидростатическом давлении P . Кроме того, величина σ в уравнении (VI.10) не должна быть больше константой, а должна меняться в зависимости от парциального давления газа в зародыше в соответствии, например, с изотермой адсорбции Гиббса. Конечно, можно получить промежуточный случай, в котором и растворитель, и раство-

ренное вещество имеют заметные парциальные давления в зародыше критического размера. Количественные результаты, посвященные этому вопросу, отсутствуют, но имеется много качественных наблюдений каталитического действия поверхности на образование пузырьков растворенных газов. Примером тому может служить образование пузырьков CO_2 в кружке пива или образование пузырьков CO при раскислении стали в мартеновской печи.

д. Зародышеобразование в пузырьковой камере

Как и в гл. II, основные формулы, из которых выводятся уравнения (VI.16) и (VI.21), можно распространить на гетерогенное зародышеобразование на мельчайших частицах примесей, на ионах и т. д. Однако ограниченность данных, относящихся к таким процессам, не позволяет сделать в настоящее время детального теоретического вывода. Интересным примером, представляющим образование пузырьков на ионах, является водородная пузырьковая камера.

Пузырьковая камера, изобретенная в 1952 г. Глазером [497, 498], стала важным прибором для наблюдения частиц высоких энергий. В этом приборе летучая жидкость, такая как пропан, быстро расширяется до перегретого состояния и проходящие через жидкость частицы высоких энергий образуют пузырьки, которые наблюдаются как «трэки». Таким образом, принцип ее действия такой же, как и камеры Вильсона. Однако, как будет обсуждено ниже, кажется вероятным, что зародышеобразование происходит не на ионах, а на тепловых пиках в жидкости. Наиболее полными являются исследования зародышеобразования в пузырьковой камере Альфредсона и Йоханссона [499] и Йоханссона [500]. Они измеряли плотность пузырьков, создаваемых электронами с энергией $2,88 \cdot 10^{-12}$ дж (18 Мэв), как функцию падения температуры и давления в жидком пропане, фреоне-12 и гексафториде серы. Хотя их теоретическая интерпретация данных носит скорее качественный характер, они рассмотрели возможность образования пузырьков на ионах и в тепловых пиках.

С одной стороны, предполагая, что n элементарных зарядов равномерно распределены на поверхности пузырька, можно получить аналог уравнения (VI.3) для давления в ядре критического размера

$$p^* = P + 2\sigma/r^* - n^2(1 - E/n)e^2/8\pi Kr^4, \quad (\text{VI.22})$$

где E —диэлектрическая постоянная жидкости.

Беря максимум (VI.22) и считая, что изотермические условия для ограниченной степени перегрева, при которых пузырьки, несомненно, могут расти до видимых размеров, можно выразить через давления, получим

$$p^* - P = (27 \pi/2e^2)^{1/3} \sigma^{4/3} \epsilon^{1/3} [n^2(1 - E/n)]^{-1/3}. \quad (\text{VI.23})$$

Можно показать из (VI.23), что падение давления $\Delta P = p_e - P$, которое требуется для образования пузырьков, является функцией температуры:

$$\log \Delta P = \text{const} + K_1 \log (T_c - T), \quad (\text{VI.24})$$

где K_1 —постоянная, характерная для зародышеобразования на ионах;

T_c —критическая температура жидкости.

С другой стороны, может быть рассмотрен процесс зародышеобразования в тепловых пиках. Йоханссон [500] считал, что энергию для «адиабатического» образования пузырьков поставляют частицы высоких энергий, т. е. энергия получается не вследствие тепловых флуктуаций в жидкости. Суммируя поверхностную энергию, энергию, требуемую для испарения газа в объем пузырька, и работу, совершаемую против гидростатического давления, получаем полную энергию образования:

$$W = (32\pi\sigma^3/3\Delta P^2) [(\Delta H_{\text{исп}}\rho_{\text{пара}}/\Delta P) + \frac{1}{2} - (3T/2\sigma)(d\sigma/dT)], \quad (\text{VI.25})$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ —теплота испарения жидкости;

$\rho_{\text{пара}}$ —плотность пара.

Решение уравнения (VI.25) дает температурную зависимость падения давления, требуемого для образования пузырьков. Это соотношение идентично по форме с уравнением (VI.24) с тем исключением, что константы имеют различные величины. В этом случае вместо K_1 необходимо использовать константу K_2 , характерную для зародышеобразования в тепловых пиках.

Экспериментальные результаты лучше описываются с помощью K_2 . Это показывает, что зарождение пузырьков происходит в тепловых пиках и что ионы не участвуют в этом процессе. В обоих выводах игнорируются кинетические факторы. Как и в случае камеры Вильсона, проблема должна быть рассмотрена как временная.

3. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ КАВИТАЦИИ В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОСТИ

а. Теория

Несмотря на своеобразие этого явления, выводы и конечные формулы, относящиеся к образованию пузырьков в жидкости при гидростатическом растяжении, почти идентичны с рассмотренными в случае кипения. Далее, даже количественный анализ каталитического образования пузырьков у шероховатой поверхности раздела твердой и жидкой фаз такой же, как в случае кипения. Однако есть два важных различия, которые возникают из предположения, что первоначальная ступень роста зародышевого пузырька при кавитации характеризуется скорее переносом вакансии или части вакансии, чем переносом молекулы в паровую фазу. Это

предположение следует из того, что ядро критического размера при кипении содержит много молекул (в некоторых случаях порядка 10^6), в то время как ядро критического размера при кавитации может содержать примерно одну вакансию или даже меньше. Соответственно концентрация этих первоначальных ступеней на площади свободной поверхности зародыша равна

$$\omega = n_s \nu \exp(-\Delta G_d^*/kT), \quad (\text{VI.26})$$

где ΔG_d^* —свободная энергия активации диффузии в жидкости (обычно порядка 21 кдж/моль , или 5 ккал/моль).

Далее, неравновесный фактор должен быть модифицирован:

$$Z = (\Delta G^*/3\pi kT i_{\text{вак}}^{*2})^{1/2}, \quad (\text{VI.27})$$

где $i_{\text{вак}}^*$ —число вакансий (или первоначальных единиц повышения объема) в ядре критического размера.

Следовательно, аналог уравнения (VI.16) для гомогенного образования зародышей имеет вид:

$$J = (\Delta G^*/3\pi kT i_{\text{вак}}^{*2})^{1/2} \cdot n_s \nu \exp(-\Delta G_d^*/kT) \cdot 4\pi r^{*2} \times \\ \times n_0 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{VI.28})^1$$

Соответственно аналог уравнения (VI.21) для гетерогенного образования зародышей у плоской поверхности раздела твердой и жидкой фаз имеет вид:

$$J = (\Delta G^*/3\pi kT i_{\text{вак}}^{*2})^{1/2} \cdot n_s \nu \exp(-\Delta G_d^*/kT) \cdot 2\pi r^{*2} \times \\ \times (1 - \cos \theta) n_s \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (\text{VI.29})$$

Уравнения (VI.28) и (VI.29) были впервые выведены Фишером [494] в слегка упрощенной форме, который предположил, что Z и $n_s A^*$ могут быть взяты равными единице и $\nu \approx kT/h$. Его выражение для гомогенного зародышеобразования имеет вид:

$$J = (NkT/h) \exp[-(\Delta G_d^* + \Delta G^*)/kT], \quad (\text{VI.30})$$

где N —число Авогадро и, следовательно, J имеет размерность $\text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Соответствующее выражение для критического разрыва давления, при котором $J=1$, равно

$$P \approx -[16\pi\sigma^3/3kT \ln(B)]^{1/2}, \quad (\text{VI.31})$$

где, если использовать (VI.30) и пренебречь ΔG_d^* , $B=(NkT/h)$ или если использовать уравнение (VI.28),

$$B = (\Delta G^*/3\pi kT i_{\text{вак}}^{*2})^{1/2} n_s \nu \exp(-\Delta G_d^*/kT) 4\pi r^{*2} n_0.$$

Как и при кипении, неполная термическая аккомодация и временные факторы здесь не должны играть роли. В это выражение

¹ В этом уравнении скорее появляется концентрация мономера, чем концентрация вакансий, в связи со статистическим фактором $n_0/n_{\text{вак}}$, подобным статистическому фактору, обсужденному в связи с уравнениями (III.14) и (VI.12).

не входят статистические поправки, кроме статистического фактора, аналогичного статистическому фактору (III.14). Однако при кипении, что маловероятно, критический пузырь при кавитации может быть в радиусе порядка 10^{-7} см и содержать менее одной молекулы. Макроскопическое приближение в этом случае сомнительно.

Прежде чем приступить к рассмотрению данных по давлению разрыва, необходимо упомянуть несколько подобных уравнений, которые были выведены Дерингом [4, 488, 489, 490]. Его метод имел сходство с методами, описанными выше, но первоначальной ступенью в росте зародыша считали перенос молекул в паровую фазу зародышевого пузырька. Как обсуждалось выше, это предположение, вероятно, ошибочно для обычных условий опыта. Тем не менее это выражение для критического давления разрыва дает численный ответ, очень похожий на получаемый из (VI.31). Это вполне приемлемо, поскольку давление разрыва не зависит от предэкспоненциальных членов в выражении для J .

Вакешима [54] пересмотрел расчеты Фишера—Деринга [488, 490] с учетом влияния кривизны на поверхностное натяжение через модификацию квази-термодинамического вывода Толмена [76]. Но, как обсуждалось в связи с теорией гетерогенного зарождения капелек из однокомпонентных паров, сомнительно, значительно ли улучшат такие термодинамические методы уточнения поверхностного натяжения существующие описания.

б. Эксперимент

Могут быть использованы, по крайней мере, четыре метода для измерения давления разрыва жидкостей:

1. Медленное охлаждение стеклянной трубки, наполненной жидкостью, и измерение температуры, при которой происходит разрыв. Давление разрыва рассчитывается затем из коэффициента термического расширения и сжимаемости стекла и жидкости [256].

2. Наполнение металлического манометра жидкостью и прямое измерение силы растяжения [80, 114]. Ни один из этих методов не дает хорошо воспроизводимых результатов и наиболее точные наблюдаемые давления разрыва обычно ниже, чем давления, полученные этими методами. Это указывает на то, что зарождение пузырьков, вероятно, происходит гетерогенно у каталитически активных мест.

3. Многообещающий метод, которому уделяли недостаточное внимание,—это наблюдение пиков поглощения ультразвука.

4. Наиболее надежные данные о давлениях разрыва получены Бриггсом [154—156, 159, 162], который использовал центрифужный метод. Трубки, наполненные жидкостью, вращались в центрифуге, скорость вращения которой повышалась до тех пор, пока не происходил разрыв в жидкости. Значения давления разры-

ва различных жидкостей при 20 °С приведены в табл. 12 вместе с теоретическими величинами, рассчитанными из уравнения Фишера (VI.31) для гомогенного образования зародышей. Силы рас-

Таблица 12

Давление разрыва (данные Бриггса) различных жидкостей при 20 °С. Теоретические величины получены из уравнения Фишера (IV. 31) для гомогенного зародышеобразования

Жидкость	Давление разрыва			
	теоретическое		наблюдаемое	
	атм	Мн/м ²	атм	Мн/м ²
Вода	—1 380	—138	—270	—27
Хлороформ	—1 318	—31,8	—290	—29
Бензол	—352	—35,2	—150	—15
Уксусная кислота	—325	—32,5	—288	—28,8
Анилин	—625	—62,5	—280	—28
Четыреххлористый углерод	—315	—31,5	—275	—27,5
Ртуть	—23 100	—2310	—452	—45,2

Примечание. 1 атм=0,1 Мн/м².

тяжения, полученные экспериментально, во всех случаях ниже, чем теоретические. По-видимому, зарождение пузырьков протекает гетерогенно на поверхности раздела твердой и жидкой фаз.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новых статистических поправок в расчеты по образованию зародышей при кипении или кавитации нет, кроме статистического фактора.

Уравнение (VI.15) или (VI.16) можно рекомендовать для получения скорости гомогенного образования зародышей при кипении перегретой жидкости. Ядро критического размера (порядка 1 мкм, или 1 мк в диаметре) достаточно велико; это позволяет с уверенностью использовать макроскопические термодинамические величины для описания ядра. Из экспериментов по критическому перегреву следует, что термическая аккомодация и временные явления в процессах кипения не играют существенной роли. Эксперименты по критическому перегреву—наиболее однозначная проверка теории гомогенного образования зародышей. Примечательно, что уравнения очень хорошо описывают данные Уисмера [491, 492] и других.

Образование зародышей в пузырьковой камере изучали экспериментально и приближенно интерпретировали теоретически Альфредссон [499] и Йоханссон [499, 500]. Они заключили, что пузырьки зарождаются скорее в тепловых пиках, чем около ионов. Кажется необходимым кинетическое решение этого вопроса как временного.

Уравнение (VI.28) рекомендовано для определения скорости гомогенного зарождения пузырьков в жидкости под растягивающим гидростатическим давлением, а уравнение (VI.30) позволяет рассчитать давление разрыва. Хотя неполная аккомодация и временные проблемы не играют роли в экспериментах по давлению разрыва, размер критического ядра обычно так мал, что применение макроскопических термодинамических представлений опять становится сомнительным. Первоначальной единицей роста пузырькового зародыша является неизвестная доля вакансии.

Величины давления разрыва, полученные Бриггсом [162], ниже, чем теоретические, и их интерпретируют как связанные с гетерогенным образованием пузырьков на поверхности раздела твердой и жидкой фаз.

VII. ОБРАЗОВАНИЕ ПУСТОТ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

1. ВВЕДЕНИЕ

В заключение в качестве фазового превращения с участием пара будут рассмотрены процессы образования пустот в твердых веществах. Рост при этом превращении, по-видимому, просто определяется величиной границы, а также диффузией вакансий. Данных по кинетике зародышеобразования, относящихся к образованию пустот, очень мало, и поэтому здесь приведем только краткий расчет этих процессов. Образование пустот наблюдалось в диффузионных парах [170, 259] и при ползучести в области повышенных температур, когда ввиду того, что удельная межфазовая свободная энергия более изотропна, пустоты стремятся образоваться в виде шаровых сегментов. Установлено, что вакансии, охлажденные с повышенных температур, способствуют образованию дислокационных узлов в монокристаллических зернах [258, 290]. Согласно механизму, впервые предложенному Зайтцем [337] и Франком [343] (см. также [396, 408, 455]), эти дислокационные узлы образуются в результате зарождения дисков вакансий, ограниченных плоскостями низких индексов.

2. ОБРАЗОВАНИЕ ПУСТОТ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Для повышенных температур, когда подвижность вакансий, определяемая из коэффициента диффузии, высока, можно предположить, что устанавливается метастабильное равновесие между отдельными вакансиями и зародышами. Кинетика зародышеобразования дается уравнением (VI.28) для гомогенного зародышеобразования и (VI.29) для гетерогенного зародышеобразования, за исключением того, что в этом случае

$$\Delta G_v = (-kT/\Omega) \ln (n_{\text{вак}}/n_{\text{вак}_e}), \quad (\text{VII.1})$$

где $n_{\text{вак}}$ и $n_{\text{вак}_e}$ представляют соответственно действительную и равновесную концентрации вакансий¹. Уравнение, подобное

¹ Отметим, что $n_s \text{вехр}(-\Delta G_d^*/kT)$ (VI.28) — частота, с которой атом у поверхности пустоты диффундирует в кристалл, равная $n_{\text{вак}} \text{вехр}(-\Delta G_{\text{вд}}^*/kT)$, где $\Delta G_{\text{вд}}^*$ — свободная энергия активации диффузии вакансий.

(VI.29), но отличающееся в предэкспоненциальном множителе, было выведено Резником и Зайглем [365].

Резник и Зайгль изучали образование пор во время взаимной диффузии меди и цинка. Они нашли, что степень пересыщения критических вакансий $(n_{\text{вак}}/n_{\text{вак}e})_{\text{кр}} \approx 1,5$ и контактный угол $\theta = 150^\circ$ для гетерогенного зародышеобразования (по-видимому, на окиси цинка). Однако, по-видимому, требуется дальнейшая работа для точной проверки уравнения (VI.29), модифицированного для этого случая.

3. ОБРАЗОВАНИЕ ДИСКОВ ВАКАНСИЙ

Скорость образования дисков вакансий должна отличаться от описываемой уравнением (VI.28) только геометрией ядра критического размера. Свободная энергия образования диска критического размера равна

$$\Delta G^* = 2\pi r^* \sigma + 2\pi r^* \varepsilon + \pi r^{*2} h \Delta G_v = -\pi \varepsilon^2 / (2\sigma + h \Delta G_v), \quad (\text{VII.2})$$

где ε —энергия края диска;

σ —межфазовая свободная энергия круглой поверхности низких индексов;

h —высота диска.

Это выражение действительно, только когда $|h \Delta G_v| > |2\sigma|$. Были проведены многочисленные эксперименты, в которых исследовали закалку с повышенных температур (см. [335]); вакансии могут также диффундировать к стокам, таким как свободная поверхность, дислокации и границы зерен. Это рассмотрение слишком сложно для анализа перемещения вакансий [314, 355]. Таким образом, хотя в работах [258, 290] наблюдали узлы дислокаций вакантных дисков, кинетика образования дисков не была количественно изучена.

Тем не менее были получены данные [311] о закалке вакансий, которые могут относиться к атермическому зародышеобразованию, постулированному Фишером, Холломоном и Торнбаллом [99]. Они рассмотрели кинетику атермического образования зародышей для выпадения в конденсированных фазах, но их вывод может быть распространен на образование вакантных дисков. Пусть кристалл находится в равновесии при температуре T_Q , когда равновесная концентрация вакансий равна $n_{\text{вак}}$, и затем охлаждается до температуры T . Метастабильная равновесная концентрация критических ядер при T равна

$$n^* = n_0 \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (\text{VII.3})$$

где n_0 —концентрация мест в решетке; ΔG^* дается уравнением (VII.2). При температуре T_Q концентрация зародышей (субкритических при T_Q) равна

$$n_i = n_0 \exp(-\Delta G^0/kT_Q). \quad (\text{VII.4})$$

Если охлаждение от T_Q до T происходит очень быстро, так что зародыш, существующий при T , не диссоциирует во время охлаждения, зародыши, критические при T , будут существовать уже в заметном количестве, если n_i (VII.4) больше, чем n^* (VII.3). Так как для образования ядер n_i при температуре T не требуется термической флуктуации, этот процесс называется атермическим зародышеобразованием [99]. Для атермического зародышеобразования при $n_i > n^*$

$$(\Delta G^0/T_Q) < (\Delta G^*/T). \quad (\text{VII.5})$$

Теперь ΔG^0 дается уравнением (VII.2), которое в этом случае принимает вид

$$\Delta G^0 = 2\pi r^{*2}\sigma + 2\pi r^*\varepsilon, \quad (\text{VII.6})$$

так как $\Delta G_v = 0$ при T_Q . Также

$$r^* = -\varepsilon/(2\sigma - h\Delta G_v) \quad (\text{VII.7})$$

и, следовательно, подставляя (VII.2) и (VII.6) в (VII.5), получаем условие для заметного атермического образования зародышей:

$$(T_Q/T) > 2 - [2\sigma/(2\sigma + h\Delta G_v)]$$

или

$$(T_Q/T) \gtrsim 2 - (2\sigma/h\Delta G_v). \quad (\text{VII.8})$$

Член $(2\sigma/h\Delta G_v)$ отрицателен и меняется по величине от большого числа, когда $T \cong T_Q$, до величины, близкой к единице, когда $T \ll T_Q$.

Борле и Келер [311] провели тщательные эксперименты, в которых они охлаждали золотую проволоку до комнатной температуры и изучали кинетику уменьшения концентрации вакансий. Было найдено аномальное поведение, которое показывает присутствие агрегатов вакансий в проволочках, охлажденных до температуры $T_Q \gtrsim 700$ °C. Они и Зайтц [278] анализировали эту аномалию, предположив, что агрегаты образуются при охлаждении. Агрегаты вакансий образуются при $(T_Q/T) \gtrsim 3,3$, т. е. в соответствии с уравнением (VII.8) и согласно предположению Фишера и других [99]. Эти результаты могут быть объяснены с точки зрения атермического зародышеобразования.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование и рост пустот в твердых веществах должны следовать по существу такой же кинетике, как и в жидкостях. Новых статистических поправок к свободной энергии образования ядер критических размеров нет. Кинетика образования пустот в твердых веществах количественно не изучалась. Однако она кажется многообещающим полем для изучения, так как это один из случаев гомогенного образования зародышей. Наконец, возможно, что во время эксперимента по охлаждению происходит образование агрегатов вакансий.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*, N. Y. (1938).
2. W. Kossel, *Nach. Ges. Wiss. Göttingen*, 135 (1927).
3. I. N. Stransk, *Z. phys. Chem.*, **136**, 259 (1928); **11**, 421 (1931).
4. M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Dresden und Leipzig (1939).
5. L. Onzager, *Phys. Rev.*, **37**, 405 (1931).
6. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *Theory of Rate Processes*, N. Y. (1941), (см. перевод: С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948).
7. H. Hertz, *Ann. Phys.*, **17**, 177 (1882).
8. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **29**, 179 (1911).
9. M. Knudsen, *Ann. Phys.* **34**, 593 (1911).
10. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **48**, 1113 (1915).
11. H. S. W. Massey, E. H. S. Burhop, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, London (1952), (см. перевод: Г. Мэсси, Е. Бархон. Электронные и ионные столкновения, ИЛ, 1958).
12. F. M. Devienne, *Mem. des Sciences Phys. Acad. Sci. Paris*, **56**, 1 (1953).
13. K. Schäffer, *Fortschr. chem. Forsch.*, **1**, 61 (1949).
14. K. F. Herzfeld, Eucken — Wolf Hand. *und Jahrbuch der Chem. Phys.*, **3**, 95 (1937).
15. G. Erlich, *Structure and Properties of Thin Films*, N. Y. (1959).
16. G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **25**, 637 (1951).
17. W. Gaede, *Ann. Phys.*, **41**, 331 (1913).
18. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **52**, 105 (1917).
19. R. A. Millikan, *Phys. Rev.*, **22**, 1 (1923).
20. P. S. Epstein, *Phys. Rev.*, **23**, 710 (1924).
21. R. W. Wood, *Phil. Mag.*, **30**, 300 (1915); **32**, 314 (1916).
22. J. P. Taylor, *Phys. Rev.*, **35**, 375 (1930).
23. S. J. Hruska, *Trans. AIME*, **227**, 248 (1963).
24. I. Estermann, O. Stern, *Z. Phys.*, **61**, 95 (1930).
25. I. Estermann, R. Frish, O. Stern, *Z. Phys.*, **73**, 348 (1931).
26. F. Knauer, O. Stern, *Z. Phys.*, **53**, 799 (1929).
27. B. Josephy, *Z. Phys.*, **80**, 755 (1933).
28. R. R. Hancox, *Phys. Rev.*, **42**, 864 (1932).
29. A. Ellett, H. F. Olson, *Phys. Rev.*, **31**, 643 (1928).
30. J. M. B. Kello, *Phys. Rev.*, **41**, 635 (1932).
31. H. A. Zahl, *Phys. Rev.*, **36**, 893 (1930).
32. A. Ellett, H. F. Olson, H. A. Zahl, *Phys. Rev.*, **34**, 493 (1929).
33. F. C. Hurlbut, *Recent Research in Molecular Beams*, N. Y. (1959).
34. G. K. Wehner, *Phys. Rev.*, **102**, 690 (1956).
35. J. E. Lennard — Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A156**, 6 (1936); A. F. Devonshire, *ibid*, **A156**, 269 (1937).
36. C. Zener, *Phys. Rev.*, **43**, 335 (1932).
37. I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **8**, 149 (1916).

38. N. Cabrera, *Disc. Faraday Soc.*, **28**, 16 (1959).
39. R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1173 (1960).
40. E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **44**, 916 (1914).
41. J. P. Hirth, G. M. Pound, *J. Phys. Chem.*, **64**, 619 (1960).
42. S. Miyamoto, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 794 (1933).
43. N. Fuchs, *Phys. Z. Sowiet*, **4**, 481 (1933).
44. J. E. Lennard—Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A163**, 127 (1937).
45. J. H. McFee, Ph. D. Thesis, Carnegie Institute of Technology (1960).
46. J. E. Lennard—Jones, C. Strachan, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A150**, 442 (1935).
47. G. W. Sears, J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **33**, 494 (1960).
48. N. F. Ramsey, *Molecular Beams*, p. 35, London (1956); (см. перевод Н. Рамзей, Молекулярные пучки, ИЛ, 1960).
49. O. Stern, *Z. Phys.*, **2**, 49 (1920); **3**, 417 (1920).
50. G. M. Rothberg, M. Eisenstadt, P. Kusch, *J. Chem. Phys.*, **30**, 517 (1959).
51. T. Alty, C. A. MacKay, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A149**, 104 (1935).
52. A. Ellett, V. W. Cohen, *Phys. Rev.*, **52**, 509 (1937).
53. F. L. Hughes, *Phys. Rev.*, **113**, 1036 (1959).
54. H. Wakeshima, *J. Phys. Soc. (Japan)*, **16**, 6 (1961).
55. R. Smoluchowski, in «Phase Transformations in Solids», pp. 149—183, N. Y. (1951).
56. D. Turnbull, J. H. Hollomon, in «The Physics of Powder Metallurgy», pp. 109—143, N. Y. (1951).
57. R. S. Bradley, *Quarterly Reviews (London)*, **5**, 315 (1951).
58. V. K. Ламер, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270 (1952).
59. G. M. Pound, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1278 (1952).
60. J. H. Hollomon, D. Turnbull, in «Progress in Metal Physics», v. 4, pp. 333—388, Lond. (1953) (см. перевод: Д. Холломон, Д. Тарнбалл. Образование зародышей при фазовых превращениях, в сб. «Успехи физики металлов», т. I, стр. 304), Металлургиздат, 1959).
61. W. J. Dunning, in «Chemistry of Solid State», pp. 159—183, N. Y. (1955).
62. D. Turnbull, in «Solid State Physics», v. 3, pp. 225—306, N. Y. (1956).
63. G. M. Pound, in «Liquid Metals and Solidification», pp. 87—105, Cleveland (1958).
64. W. G. Courtney, *Texaco Experiment Inc. Report TM-1250*, July (1961).
65. J. Lothe, G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2080 (1962).
66. M. Volmer, A. Weber, *Z. phys. Chem.*, **119**, 277 (1925).
67. R. Kaischew, I. N. Stanski, *Z. phys. Chem.*, **26B**, 317 (1934).
68. J. W. Gibbs, *Collected Works*, vol. I, Thermodynamics, New Haven (1948).
69. B. E. Sundquist, R. A. Oriani, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2604 (1962).
70. P. Веcker, W. Döring, *Ann. Phys. (5)* **24**, 719 (1935).
71. Я. Зельдович, *ЖЭТФ*, **12**, 525 (1942).
72. Я. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*. Изд. АН СССР (1945).
73. H. Reiss, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1286 (1952).
74. A. J. Barnard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A220**, 132 (1953).
75. C. N. Yang, T. D. Lee, *Phys. Rev.*, **87**, 404 (1952).
76. R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333 (1949).
77. J. G. Kirkwood, F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 338 (1949).
78. F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **23**, 419 (1955).

79. H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1216 (1952).
80. R. S. Vincent, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **53**, 126 (1941).
81. J. W. Cahm, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).
82. E. W. Hart, *Phys. Rev.*, **113**, 412 (1959).
83. J. W. Cahm, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1121 (1959).
84. J. W. Cahm, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **31**, 688 (1959).
85. M. Volmer, H. Flood, *Z. phys. Chem.*, **A170**, 273 (1934).
86. W. G. Courtney, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2249 (1961); **36**, 2018 (1962),
38, 1448 (1963).
87. J. P. Hirth, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **101**, 905 (1963).
88. C. T. R. Wilson, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **192**, 403 (1899).
89. C. T. R. Wilson, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **193**, 289
(1899).
90. C. T. R. Wilson, *Phil. Mag.*, **7**, 681 (1904).
91. C. F. Powell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A119**, 553 (1928).
92. J. Zeldovich, *Acta Physicochim.*, **18**, 1 (1943).
93. A. Kantrowitz, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1097 (1951).
94. R. F. Probst, *J. Chem. Phys.*, **19**, 619 (1951).
95. F. C. Collins, *Z. Electrochem.*, **59**, 404 (1955).
96. H. Wakeshima, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1614 (1954).
97. D. Turnbull, *Trans. AIME*, **175**, 774 (1948).
98. H. L. Frish, *J. Chem. Phys.*, **27**, 90 (1957).
99. J. C. Fisher, J. H. Hollomon, D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, **19**, 775 (1948).
100. G. Wulff, *Z. Krist.*, **34**, 449 (1901).
101. C. Herring, in «Structure and Properties of Solid Surfaces», 5—72,
Univ of Chicago Press (1953).
102. A. Dinghas, *Z. Krist.*, **105**, 304 (1944).
103. I. N. Stranski, R. Kaischew, *Z. Phys. Chem.*, (B) **26**,
317 (1934).
104. I. N. Stranski, R. Kaischew, *Physik. Z.*, **36**, 393 (1935).
105. A. S. Skapski, *J. Chem. Phys.*, **16**, 396 (1948).
106. H. Flood, *Z. phys. Chem. (A)* **170**, 286 (1934).
107. J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*, Cambridge Univ. Press (1906).
108. O. Glemser, *Z. Electrochem.*, **44**, 341 (1938).
109. G. M. Pound, V. K. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2323
(1952).
110. H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 529 (1950).
111. N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **29**, 572 (1958).
112. C. T. R. Wilson, *Trans. Roy. Soc. (London)*, **A189**, 265 (1897).
113. W. Makower, *Phil. Mag.*, **5**, 226 (1903).
114. A. F. Scott, G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **9**, 726 (1941).
115. W. E. Hazen, *Phys. Rev.*, **65**, 259 (1944).
116. M. Pollermann, I. N. Stranski, *Diskussionstagung der Bunsengesellschaft*, Berlin (1952).
117. C. T. R. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A142**, 88 (1933).
118. J. G. Wilson, *Principles of Cloud Chamber Technology*, Cambridge Univ. Press (1951).
119. R. von Helmholtz, *Wied. Ann.*, **27**, 508 (1886).
120. C. T. O'Konski, W. I. Higuchi, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1598
(1956).
121. W. I. Higuchi, C. T. O'Konski, *J. Coll. Sci.*, **15**, 14
(1960).
122. A. Lansdorf, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1298 (1952).
123. V. I. Schaffer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 130 (1952).
124. F. J. M. Farley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A212**, 530 (1952).
125. G. M. Pound, V. K. LaMer, *J. Chem. Phys.*, **19**, 506 (1951).
126. W. H. Rodebush, J. V. Clarke, *Proc. Natl. Acad. Sci U. S.*, **44**, 536 (1958).

127. M. H. Edwards, W. C. Woodbury, *Can. J. Phys.*, **38**, 335 (1960).
128. A. Sander, G. Damkoehler, *Naturwiss.*, **31**, 460 (1943).
129. L. A. Madonna, C. M. Sciulli, L. N. Conjar, G. M. Pound, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **78**, 1218 (1961).
130. B. J. Mason, *Adv. in Phys.*, **7**, 221 (1958).
131. J. Maybank, B. J. Mason, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **74**, 11 (1959).
132. L. A. Madonna, C. M. Sciulli, L. N. Conjar, G. M. Pound, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **78**, 1218 (1961).
133. T. S. Needels, *Condensation and Crystallization in a Wilson Cloud Chamber Ph. D. Thesis*, Ohio State University, Columbus, Ohio (1950).
134. T. H. Laby, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **208**, 445 (1908).
135. I. Scharrer, *Ann. Phys.*, **35**, 619 (1939).
136. N. N. Das Gupta, S. K. Ghosh, *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 225 (1946).
137. A. J. Barnard, W. L. Monton, *Nature*, **182**, 1001 (1958).
138. Conference on Epitaxial Monocrystalline Thin Films, Pennsylvania (1963).
139. Я. Френкель, *Z. Phys.* **26**, 117 (1924).
140. C. A. Wert, C. Zener, *Phys. Rev.*, **76**, 1169 (1949).
141. A. Dupre, *Theorie Mechanique de la Chaleur*, Paris, p. 2883 (1869).
142. G. M. Pound, M. T. Simnad, L. Yang, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1215 (1954).
143. R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, N. Y. (1939) (см. перевод: Р. Фаулер, Е. Гургенхейм, *Статистическая термодинамика*, ИЛ, 1949).
144. J. P. Hirth, *Acta Met.*, **7**, 755 (1959)
145. K. L. Moazed, G. M. Pound, *Trans. AIME*.
146. D. Turnbull, B. Vonnegut, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1292 (1952).
147. J. H. Van der Merwe, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **63A**, 616 (1950).
148. H. Brooks, *Metal Interfaces*, p. 20, *Am. Soc. Metals* (1952).
149. N. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1476 (1959)
150. D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **18**, 198 (1950).
151. *Proc. International Symposium on Condensation and Evaporation of Solids*, Dayton, September, 1962, N. Y., 1963.
152. G. Tammann, R. F. Mehl, *States of Aggregation*, N. Y. (1925):
153. R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **28**, 457 (1958).
154. L. J. Briggs, *J. Appl. Phys.*, **21**, 721 (1950).
155. L. J. Briggs, *Science*, **112**, 427 (1950).
156. L. J. Briggs, *Science*, **113**, 483 (1951).
157. J. A. Becker, *Advances in Catalysis*, v. 7, p. 141, N. Y. (1955).
158. A. J. Dekker, *Solid State Physics*, p. 229, London (1958).
159. L. J. Briggs, *J. Chem. Phys.*, **19**, 970 (1951).
160. J. H. Chirigos, M. T. Simnad, G. M. Pound, *Thesis*, Carnegie Institute of Technology (1957).
161. И. Т. Прушинский, *ЖТФ*, **28**, 1402 (1958).
162. L. J. Briggs, *J. Appl. Phys.*, **24**, 488 (1953).
163. H. Mayer, H. Göhre, *Naturwiss.*, **49**, 253 (1962).
164. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **50**, 472 (1916).
165. C. Chariton and M. Semmenoff, *Z. Phys.*, **25**, 287 (1924).
166. I. Estermann, *Z. Phys.*, **33**, 320 (1925); *Z. Electrochem.*, **31**, 441 (1925).
167. J. D. Cockroft, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A119**, 293 (1923).
168. L. Yang, C. E. Birchemall, G. M. Pound, T. M. Simnad, *Acta Met.*, **2**, 462 (1954).
169. G. W. Sears, *Acta Met.*, **3**, 367 (1955).

170. R. S. Barnes, Proc. Phys. Soc. (London), **65B**, 512 (1952).
 171. T. N. Rodin, Disc. Faraday Soc., **5**, 215 (1949).
 172. J. F. Elliot, M. Gleiser, Thermochemistry of Steelmaking, p. 16 (London) (1960).
 173. K. G. Gunther, Z. Phys., **149**, 558 (1957).
 174—176. A. I. Fray, S. Nielsen, Brit. J. Appl. Phys., **12**, 603 (1961).
 177. H. Wegener, Z. Phys., **140**, 465 (1955).
 178. F. M. Devienne, Compt. rend., **231**, 740 (1950); **234**, 30 (1952); J. phys. rad., **13**, 53 (1952).
 179. F. M. Devienne, J. phys. rad., **14**, 257 (1953).
 180. F. M. Devienne, Compt. rend., **238**, 2397 (1954).
 181. F. M. Devienne, Mem. Sci. phys., **53**, 1 (1952); Vacuum, **3**, 392 (1953).
 182. P. Garin, P. Prugne, J. Phys. rad., **15**, 829 (1954).
 183. L. Yang, M. T. Simnad, G. M. Pound, Acta Met., **2**, 470 (1954).
 184. H. Fraunfelder, Helv. Phys. Acta, **23**, 347 (1950).
 185. H. Walther, Z. ang. Phys., **10**, 272 (1958).
 186. S. Wexler, Rev. Mod. Phys., **30**, 402 (1958).
 187. J. D. Livingston, Trans. AIME, **215**, 566 (1959).
 188. D. Walton, Phil. Mag., **7**, 1671 (1962).
 189. D. Walton, J. Chem. Phys., **37**, 1282 (1962).
 190. D. W. Pashley, Adv. in Phys., **5**, 173 (1956).
 191. F. C. Frank, J. G. Van der Merwe, Proc. Roy. Soc. (London), **A198**, 205, 215 (1949); **A200**, 125 (1949).
 192. H. Levinstein, J. Appl. Phys. **20**, 306 (1949).
 193. С. А. Семилетов, Кристаллография, **1**, 542 (1956).
 194. L. Bruck, Ann. Phys., **26**, 233 (1936).
 195. R. B. Кехое, Phil. Mag., **2**, 455 (1957).
 196. J. Mayer, M. G. Mayer, Statistical Mechanics, N. Y. (1940).
 197. B. W. Sloore, C. O. Tiller, J. Appl. Phys., **32**, 1331 (1961); **33**, 3461 (1962).
 198. L. G. Schulz, Acta cryst., **4**, 130 (1952).
 199. J. W. Matthews, Phil. Mag., **6**, 1347 (1961).
 200. P. Delavignette, J. Tournier, S. Amelinckx, Phil. Mag., **6**, 1419 (1961).
 201. G. W. Bryant, J. Hallett, B. J. Mason, J. Phys. Chem. Sol., **12**, 189 (1959).
 202. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, **62**, 33 (1930).
 203. V. K. LaMer, R. Gruen, Trans. Faraday Soc., **48**, 410 (1952).
 204. A. Gotzberger, Z. Phys., **142**, 182 (1953).
 205. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, ДАН СССР, **124**, 808 (1959).
 206. E. N. Da C. Andrade, J. G. Martindale, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **235A**, 69 (1935).
 207. F. I. Metz, R. A. Lad, J. Phys. Chem., **60**, 277 (1956).
 208. J. J. Gilman, W. G. Johnston, Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, p. 116, N. Y. (1957).
 209. S. C. Mossop, Proc. Phys. Soc. (London), **69B**, 161 (1956).
 210. E. M. Fournier, D'Albe, Quart. J. Roy. Met. Soc., **75**, 1 (1949).
 211. G. A. Bassett, Phil. Mag., **3**, 72 (1958).
 212. R. A. Aziz, G. D. Scott, Can. J. Phys., **34**, 731 (1956).
 213. L. Holland, Can. J. Phys., **35**, 697 (1957).
 214. R. A. Aziz, G. D. Scott, Can. J. Phys., **35**, 985 (1957).
 215. D. M. Evans, H. Wilman, Acta cryst., **5**, 731 (1952).
 216. Н. Т. Мельников, Е. Д. Шуккин, М. М. Уманский, ЖЭТФ, **22**, 775 (1952).

217. ASM—AIME Symposium on Surfaces; Structure. Energetics and Kinetics, ASM (1963).
218. M. Polanyi, E. Wigner, *Z. phys. Chem.*, **A139**, 439 (1928).
219. K. Hertfeld, *J. Chem. Phys.*, **3**, 319 (1935).
220. A. E. Stearn, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **5**, 113 (1937).
221. K. Neumann, *Z. Phys. Chem.*, **16**, 196 (1950).
222. S. S. Penner, *J. Phys. Chem.*, **52**, 367, 949, 1262 (1948); **56**, 475 (1952); **65**, 702 (1961).
223. R. D. Schultz, A. O. Dekker, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2133 (1955).
224. E. M. Mortensen, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **64**, 847 (1960).
225. P. C. Carman, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 829 (1948).
226. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, N. Y. (1950).
227. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **47**, 697 (1915).
228. K. Neumann, K. Schmoll, *Z. phys. Chem.*, **2**, 215 (1954).
229. K. Neumann, E. Völker, *Z. phys. Chem.*, **161**, 33 (1932).
230. M. Volmer, I. Estermann, *Z. Phys.*, **7**, 1, 13 (1921).
231. R. B. Holden, R. Speiser, H. L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3897 (1943).
232. W. Pruger, *Z. Phys.*, **115**, 202 (1940).
233. M. Баранаев, *ЖФХ*, **13**, 1635 (1939).
234. J. Wyllie, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A197**, 383 (1949).
235. H. Bucka, *Z. Phys. Chem.*, **195**, 260 (1950).
236. D. J. Trevoy, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2366 (1953).
237. K. C. D. Hickman, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1442 (1954).
238. K. C. D. Hickman, D. J. Trevoy, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1882 (1952).
239. R. Littlewood, E. Rideal, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1598 (1956).
240. J. Birks, R. S. Bradley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A198**, 226 (1949).
241. R. S. Bradley, G. C. S. Waghorn, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A206**, 65 (1951).
242. R. S. Bradley, A. D. Shellard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A198**, 239 (1949).
243. K. C. D. Hickman, W. A. Torpey, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1446 (1954).
244. N. H. Fletcher, *Phil. Mag.*, **7**, 255 (1962).
245. V. K. LaMer, *Retardation of Evaporation by Monolayers*, N. Y. (1961).
246. J. Stefan, *Wiener Ber.*, **98**, 1418 (1889).
247. H. Mache, *Z. Phys.*, **107**, 310 (1937).
248. I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **12**, 368 (1918).
249. N. Fuchs, *Phys. Z. Sowjet*, **6**, 225 (1934).
250. R. S. Bradley, M. G. Evans, R. W. Whytlaw-Gray, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A186**, 368 (1946).
251. O. Кнакке, I. N. Странский, *Progress in Metal Physics*, v. 6, p. 202 (1956) (см. перевод: О. Кнакке, И. Странский, *Механизм испарения*, в сб. «Успехи физики металлов», т. 3, 222, 1960).
252. L. Monchick, H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **22**, 831 (1954).
253. H. L. Frish, F. C. Collins, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1797 (1952).
254. J. S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.*, **36**, 446 (1958).
255. R. Speiser, J. W. Spretnak, *Vacuum Metallurgy*, Boston, (1955).
256. J. Meyer, *Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten*, Halle (1911).
257. N. Gudris, L. Kulikowa, *Z. Phys.*, **25**, 121 (1924).
258. F. C. Frank, *Growth and Perfection of Crystals*, p. 3, N. Y. (1958).

259. K. W. Balluffi, B. Alexander, *J. Appl. Phys.*, **23**, 937 (1952).
260. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A243**, 299 (1950).
261. J. W. Cahn, *Acta Met.*, **8**, 554 (1960).
262. J. P. Hirth, G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1216 (1957).
263. W. K. Burton, N. Cabrera, *Disc. Faraday Soc.*, **5**, 40 (1949).
264. R. Kaischew, *Acta Phys. Acad. Sci. Hungar.*, **8**, 19 (1957).
265. G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **31**, 157 (1959).
266. W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, N. Y. (1953).
267. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford (1957).
268. W. W. Mullins, *Acta Met.*, **7**, 746 (1959).
269. O. Knacke, I. N. Stranski, G. Wolff, *Z. Elektrochem.*, **56**, 476 (1952), *Z. physik. Chem.*, **198**, 157 (1951).
270. Conference on Clean Surfaces, *Ann. N. Y. Acad. of Sci.*, **101** (1963).
271. I. N. Stranski, *Z. phys. Chem.*, **11**, 342 (1931).
272. V. K. LaMer, D. Sinclair, *Chem. Revs.*, **44**, 245 (1949).
273. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **29**, 179 (1909).
274. V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270 (1952).
275. M. J. Lighthill, G. B. Whitham, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A229**, 281, 317 (1955).
276. J. N. Greenwood, D. R. Miller, J. W. Suiter, *Acta Met.*, **2**, 250 (1959).
277. A. A. Чернов, *ДАН СССР*, **117**, 983 (1957).
278. J. S. Koehler, F. Seitz, J. E. Bauerle, *Phys. Rev.*, **107**, 1499 (1957).
279. P. Charsley, P. E. Rush, *Phil. Mag.*, **3**, 508 (1958).
280. P. B. Price, *Phil. Mag.*, **5**, 417 (1960).
281. W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, **29**, 796 (1958).
282. G. W. Sears, *Acta Met.*, **3**, 361 (1955).
283. G. W. Sears, *Acta Met.*, **1**, 457 (1953).
284. T. R. Hogness, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 162 (1921).
285. E. R. Funk, H. Udin, J. Wulff, *Trans. AIME*, **191**, 1207 (1951).
286. H. Samelson, *J. Appl. Phys.*, **32**, 309 (1961).
287. C. R. Morelock, *Acta Met.*, **10**, 161 (1962).
288. P. B. Price, *Phil. Mag.*, **5**, 473 (1960).
289. P. B. Price, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1747 (1961).
290. P. B. Hirsch, J. Silcox, R. E. Smallman, K. Westmacott, *Phil. Mag.*, **3**, 897 (1958).
291. R. C. DeVries, G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1256 (1959).
292. G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **24**, 868 (1956).
293. G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1308 (1957).
294. *Handbook of Chemistry and Physics*, p. 1155, Ohio (1950).
295. J. B. Hudson, G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1509 (1961).
296. F. C. Frank, M. B. Ives, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1996 (1960).
297. M. B. Ives, Ph. D. Thesis, University of Bristol (1960).
298. B. W. Batterman, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1236 (1957).
299. M. B. Ives, J. P. Hirth, *J. Chem. Phys.*, **33**, 517 (1960).
300. G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **25**, 154 (1956) (см. перевод в сборнике [518]).
301. D. R. Brame, T. Evans, *Phil. Mag.*, **3**, 971 (1958).
302. V. A. Phillips, *Phil. Mag.*, **5**, 571 (1960).
303. J. W. Matthews, *Phil. Mag.*, **4**, 1017 (1959).
304. K. Bahadur, P. V. Sastry, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **78**, 594 (1961).
305. I. N. Stranski, *Z. Elektrochem.*, **35**, 393 (1929).
306. G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1045 (1956).
307. N. Cabrera, in «*Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*» p. 71, N. Y. (1959).

308. А. А. Чернов, Кристаллография, 1, 119 (1956).
309. W. Dittmar, K. Neumann, Z. Elektrochem., 61, 70 (1957).
310. W. Dittmar, K. Neumann, Z. Elektrochem., 63, 738 (1959).
311. J. E. Bauerle, J. S. Koehler, Phys. Rev., 107, 1493 (1957).
312. W. Dittmar, K. Neumann, Z. Elektrochem., 64, 297 (1960).
313. S. T. Hruska, J. P. Hirth, Z. Elektrochem., 65, 479 (1961).
314. H. Kimura, R. Maddin, D. Kuhlmann—Wilsdorf, Acta Met., 7, 145, 154 (1959).
315. G. W. Sears, J. Chem. Phys., 33, 1068 (1960).
316. G. W. Sears, J. Chem. Phys., 29, 479 (1958).
317. A. S. Michaels, A. R. Coville, J. Phys. Chem., 64, 13 (1960).
318. A. S. Michaels, F. N. Tausch, J. Phys. Chem., 65, 1731 (1961).
319. E. Teghtsoonian, B. Chalmers, Can. J. Phys., 29, 370 (1951); 30, 388 (1952).
320. А. А. Чернов, Успехи физики, 4, 116 (1961).
321. W. Dekeyser, S. Amelinckx, Les Dislocations et la Croissance de Cristaux, Paris (1956).
322. A. R. Verma, Crystal Growth and Dislocations, London (1953) (см. перевод: А. Варма, Рост кристаллов и дислокации, ИЛ, 1958).
323. W. G. Courtney, Am. Roc. Soc. Journal, 31, 751 (1961).
324. F. C. Frank, Disc. Faraday, Soc., 5, 48, 67 (1949).
325. N. Cabrera, M. M. Levine, Phil. Mag., 1, 450 (1956). (см. перевод в сборнике [518]).
326. J. P. Hirth, G. M. Pound, Acta Met., 5, 649 (1957). (см. перевод в сб. [518]).
327. R. A. Oriani, J. Chem. Phys., 18, 575 (1950).
328. R. Gomer, C. S. Smith, Structure and Properties of Solid Surfaces, Univ. Chicago Press (1953).
329. S. S. Brenner, G. W. Sears, Acta Met., 4, 268 (1956).
330. F. C. Frank, Phil. Mag., 42, 1014 (1951).
331. A. J. Forty, Phil. Mag., 43, 377 (1952).
332. F. C. Frank, Physica, 15, 131 (1949).
333. N. Cabrera, J. Chem. Phys., 21, 1111 (1953) (см. перевод в сб. [518]).
334. A. R. Lang, J. Appl. Phys., 28, 497 (1957).
335. W. M. Lomer, in «Progress in Metal Physics», v. 8, p. 255, Pergamon Press (1959).
336. M. Lifschitz and A. A. Chernov. Sov. Phys. Cryst., 4, 746 (1959).
337. F. Seitz, Phys. Rev., 79, 890 (1950).
338. F. C. Frank, Adv. in Phys., 1, 91 (1952).
339. J. C. Fisher, R. C. Fullman, G. W. Sears, Acta Met., 2, 344 (1954).
340. J. B. Newkirk, G. W. Sears, Acta Met., 3, 110 (1955).
341. G. Ehrlich, Acta Met., 3, 201 (1955).
342. I. P. Hirth, F. C. Frank, Phil. Mag., 3, 1110 (1958).
343. F. C. Frank, Carnegie Institute of Technology Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids, p. 89, Office of Naval Research (1950).
344. S. A. Kitchener, R. F. Strickland—Constable, Proc. Roy. Soc. (London) A245, 93 (1958).
345. R. S. Bradley, T. Drury, Trans. Faraday Soc., 55, 1849 (1959).
346. M. Volmer, W. Schülze, Z. phys. Chem., A156, 1 (1931).
347. J. E. McNatt, R. F. Mehl, Trans. ASM, 50, 1006 (1958).
348. Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова, А. А. Чернов, Кристаллография, 2, 423 (1957).

349. R. L. Parker, L. M. Kushner, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1345 (1961).
350. A. A. Chernov, E. D. Dukova, *Sov. Phys. Cryst.*, **5**, 627 (1961).
351. J. Hallett, *Phil. Mag.*, **6**, 1073 (1961).
352. M. I. Kozlovskii, G. G. Lemmlein, *Sov. Phys. Cryst.*, **3**, 352 (1960).
353. R. Kaishew, E. Budewski, J. Malinowski, *Z. phys. Chem.*, **204**, 348 (1955).
354. F. M. Devienne, *Vacuum*, **3**, 392 (1953).
355. S. Chandra, G. D. Scott, *Can. J. Phys.*, **36**, 1148 (1958).
356. R. A. Rapp, J. P. Hirth, G. M. Pound, *Can. J. Phys.*, **38**, 709 (1960).
357. F. Hock, K. Neumann, *Z. phys. Chem.*, **2**, 241 (1954).
358. R. N. Haward, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1401 (1939).
359. R. A. Rapp, J. P. Hirth, G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **34**, 184 (1961).
- 360—361. M. Knudsen, *Ann. Phys.*, **50**, 472 (1916).
362. J. B. Newkirk, *Acta Met.*, **4**, 316 (1956).
363. R. L. Parker, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1600 (1962).
364. H. Stahl, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1 (1949); H. Stahl, S. W ag e n e r, *Z. techn. Phys.*, **27**, 280 (1943).
365. R. Resnick, L. Siegle, *Trans. AIME*, **209**, 87 (1957).
366. I. N. Stanski, A. Kolb, *Naturwiss.*, **33**, 220 (1946).
367. I. N. Stranski, K. Becker, *Z. Naturforsch.*, **2**, 173 (1947).
368. I. N. Stranski, G. Wolff, *Z. Electrochem.*, **53**, 1 (1949).
369. A. J. Forty, *Adv. in Phys.*, **3**, 1 (1954).
370. L. J. Griffin, *Phil. Mag.*, **41**, 196 (1950).
371. A. R. Verma, *Nature*, **167**, 939 (1951); *Phil. Mag.*, **43**, 441 (1952).
372. S. Amelinckx, *Nature*, **167**, 939 (1951).
373. S. Amelinckx, *Phil. Mag.*, **43**, 562 (1952).
374. A. J. Forty, *Phil. Mag.*, **43**, 481 (1952).
375. W. I. Pollock, R. F. Mehl, *Acta Met.*, **3**, 213 (1955); *Trans. ASM*, **51**, 162 (1959).
376. A. J. Forty, *Phil. Mag.*, **43**, 481, 949 (1952).
377. S. Tanisaki, *J. Phys. Soc. (Japan)*, **11**, 620 (1956).
378. M. Brandstätter, *Z. Electrochem.*, **56**, 968 (1952).
379. F. C. Frank, A. J. Forty, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A217**, 262 (1953).
380. E. D. Dukova, *Sov. Phys. Dokl.*, **3**, 703 (1958).
381. A. J. Forty, *Phil. Mag.*, **43**, 72, 377 (1952).
382. J. B. Newkirk, *Acta Met.*, **3**, 121 (1955).
383. I. M. Dawson, V. Vand, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A206**, 555 (1951).
384. I. M. Dawson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A214**, 72 (1952).
385. P. M. Reynolds, A. R. Verma, *Nature*, **171**, 486 (1953).
386. N. G. Anderson, I. M. Dawson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A218**, 255 (1953).
387. Г. Г. Леммлейн, Е. Д. Дукова, *Кристаллография*, **1**, 477 (1956).
388. B. Vlach, *Sov. Phys. Cryst.*, **6**, 519 (1962).
389. A. Accary, R. F. Mehl, *Compt. rend.*, **244**, 2713 (1957).
390. A. Korndorffer, H. Rahbek, F. Sultan, *Phil. Mag.*, **43**, 1301 (1952).
391. G. W. Sears, R. V. Coleman, *J. Chem. Phys.*, **25**, 635 (1956).
392. M. I. Kozlovskii, *Sov. Phys. Cryst.*, **3**, 206 (1960).
393. K. Neumann, W. Dittmar, *Naturwiss.*, **42**, 510 (1955).
394. L. Kowarski, *J. Chem. Phys.*, **32**, 303 (1935).
395. E. Yoda, *J. Phys. Soc. (Japan)*, **15**, 821 (1960).
396. G. Snoeck, W. A. Tiller, *Phil. Mag.*, **5**, 43 (1960).

397. R. V. Coleman, G. W. Sears, *Acta Met.*, **5**, 131 (1957).
 398. R. V. Coleman, N. Cabrera, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1360 (1957).
 399. T. Kobayashi, *Phil. Mag.*, **6**, 1363 (1961).
 400. J. D. Eshelby, *J. Appl. Phys.*, **24**, 176 (1953).
 401. G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **31**, 53 (1959).
 402. G. W. Sears, R. C. DeVries, C. Huffine, *J. Chem. Phys.*, **34**, 2142 (1961).
 403. A. J. Melmed, R. Gomer, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1802 (1961); **30**, 586 (1959).
 404. R. L. Parker, S. C. Hardy, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1707 (1962).
 405. T. Hoffman, J. Mazur, J. Nikliborc, J. Rafalowicz, *Brit. J. Appl. Phys.*, **12**, 635, 342 (1961).
 406. W. J. Spencer, R. D. Dragsdorf, *J. Appl. Phys.*, **33**, 239 (1962).
 407. A. J. Forty, *Phil. Mag.*, **5**, 787 (1960); **6**, 587 (1961).
 408. D. Wilsdorf, *Phil. Mag.*, **3**, 125 (1958).
 409. N. Cabrera, *Semiconductor Surface Physics*, Philadelphia (1957).
 410. N. Cabrera, M. M. Levine, J. S. Plaskett, *Phys. Rev.*, **96**, 1153 (1954).
 411. F. C. Franc, *Acta Cryst.*, **4**, 497 (1951).
 412. D. A. Vermilyea, *Acta Met.*, **6**, 381 (1958).
 413. I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **2**, 329 (1913).
 414. C. L. McCabe, E. Birchenall, *Trans. AIME*, **197**, 707 (1953).
 415. Ю. В. Корнев, Е. З. Винтайкин, *ДАН СССР*, **107**, 661 (1956).
 416. G. Wessel, *Z. Phys.*, **130**, 539 (1951).
 417. H. A. Jones, I. Langmuir, G. M. J. Mackay, *Phys. Rev.*, **30**, 201 (1927).
 418. J. P. Hirth, G. M. Pound, *Trans. AIME*, **215**, 932 (1959).
 419. P. Harteck, *Z. phys. Chem.*, **134**, 1 (1928).
 420. H. N. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1529 (1953).
 421. R. B. McClellan, R. Shuttleworth, *Z. Met.*, **41**, 143 (1960).
 422. A. L. Marshall, R. W. Dornie, F. J. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1161 (1937).
 423. J. W. Edwards, H. L. Johnston, W. E. Ditmars, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2467 (1953).
 424. R. Schuman, A. B. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 442 (1942).
 425. E. A. Gulbrausen, K. E. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 383 (1950).
 426. T. A. O'Donnell, *Austral. J. Chem.*, **8**, 485 (1955).
 427. A. C. Edgerton, F. V. Ralieggh, *J. Chem. Soc.*, **123**, 3024 (1923).
 428. K. Bennewitz, *Ann. Phys.*, **59**, 193 (1919).
 429. C. L. McCabe, R. G. Hudson, H. W. Paxton, *Trans. AIME*, **212**, 102 (1958).
 430. В. Д. Буркалов, *Физ. мет. и металловед.*, **5**, 72 (1957).
 431. J. W. Edwards, H. L. Johnston, W. E. Ditmars, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4729 (1951).
 432. R. Speiser, H. L. Johnston, P. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4142 (1950).
 433. E. A. Gulbrausen, L. K. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 402 (1952).
 434. O. Knacke, R. Schmolke, *Z. Met.*, **47**, 22 (1956).
 435. R. S. Bradley, P. Volans, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A217**, 508 (1933).
 436. O. Knacke, R. Schmolke, I. N. Stranski, *Z. Krist.*, **109**, 184 (1957).

437. R. S. Bradley, Proc. Roy. Soc. (London), **A205**, 553 (1951).
 438. E. Rideal, P. M. Wiggins, Proc. Roy. Soc. (London), **A210**, 291 (1952).
 439. G. M. Rothberg, M. Eisenstadt, P. Kusch, J. Chem. Phys., **30**, 517 (1959).
 440. H. Kramers, S. Stemerding, Appl. Sci. Res., **A3**, 73 (1953).
 441. K. Tschudin, Helv. Phys. Acta, **19**, 91 (1946).
 442. M. Баранаев, ЖФХ, **20**, 399 (1946).
 443. F. Metzger, E. Miesher, Nature, **142**, 572 (1932).
 444. F. Metzger, Helv. Phys. Acta, **16**, 323 (1943).
 445. H. W. Melville, S. C. Gray, Trans. Faraday Soc., **32**, 271, 1026 (1936).
 446. J. S. Kane, Thesis, University of California (1956).
 447. J. S. Kane, J. H. Reynolds, J. Chem. Phys., **25**, 342 (1956).
 448. H. Spingler, Z. phys. Chem., **B52**, 90 (1942).
 449. G. W. Sears, L. Navais, J. Chem. Phys., **30**, 1111 (1959).
 450. L. H. Dreger, V. V. Dadape, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., **66**, 1556 (1962).
 451. R. J. Thorn, G. H. Winslow, J. Chem. Phys., **26**, 186 (1957).
 452. W. W. Mullins, Phil. Mag., **6**, 1313 (1961).
 453. W. L. Winterbottom, J. P. Hirth, J. Chem. Phys., **37**, 784 (1962).
 454. L. G. Carpenter, W. N. Mair, Trans. Faraday Soc., **55**, 1924 (1959).
 455. Сб. переводов: «Элементарные процессы роста кристаллов», ИЛ, 1959.
 456. M. G. Inghram, J. Drowart, in «High Temperature Technology», p. 219, N. Y. (1960) (см. перевод. М. Инграм, Г. Дроварт в сб. «Высокотемпературные исследования», ИЛ, 1962).
 457. V. J. Clancy, Nature, **166**, 275 (1950).
 458. R. S. Bradley, Proc. Roy. Soc. (London), **A217**, 524 (1953).
 459. P. Clausing, Ann. Phys., **12**, 961 (1932).
 460. R. C. Miller, P. Kusch, J. Chem. Phys., **25**, 860 (1956); **27**, 981 (1957).
 461. E. Miesher, Helv. Phys. Acta, **14**, 507 (1941).
 462. L. Pauling, M. Simonetta, J. Chem. Phys., **20**, 29 (1952).
 463. W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Phys. Chem., **59**, 100 (1955).
 464. G. DeMaria, J. Drowart, M. G. Inghram, J. Chem. Phys., **30**, 827 (1959).
 465. E. D. Dukova, Sov. Phys. Cryst., **6**, 357 (1961).
 466. E. Votava, S. Amelinckx, Naturwiss., **41**, 422 (1954).
 467. E. Votava, Z. Met., **47**, 309 (1956).
 468. H. Bethge, O. Schaffer, Naturwiss., **41**, 573 (1954).
 469. H. Votava, A. Berghezan, R. H. Gillette, Naturwiss., **44**, 372 (1957).
 470. E. Votava, A. Berghezan, Acta Met., **7**, 392 (1959).
 471. H. Suzuki, J. Phys. Soc. (Japan), **10**, 981 (1955).
 472. F. W. Young, J. Appl. Phys., **27**, 554 (1956).
 473. M. J. Fraser, D. Caplan, A. A. Burr, Acta Met., **4**, 186 (1955).
 474. W. Rosenhain, D. Ewen, J. Inst. Met., **8**, 149 (1912).
 475. J. A. Leroux, E. Raub, Z. anorg. Chem., **188**, 105 (1930).
 476. B. Chalmers, R. King, R. Shuttleworth, Proc. Roy. Soc. (London), **A193**, 465 (1948).
 477. E. D. Hondros, A. J. W. Moore, Acta Met., **8**, 647 (1960).
 478. F. W. Young, A. T. Gwathmey, J. Appl. Phys., **31**, 225 (1960).
 479. W. G. Johnston, in «Progress in Ceramic Science», v. 2 (1962).

480. J. C. Danko, A. J. Griest, *Trans. AIME*, **206**, 515 (1956).
481. E. Kern, H. Pick, *Z. Phys.*, **134**, 610 (1953).
482. P. Evans, *Acta Met.*, **5**, 342 (1957).
483. A. A. Hendrickson, E. Machlin, *Acta Met.*, **3**, 64 (1955).
484. J. J. Gilman, W. J. Johnston, G. W. Sears, *J. Appl. Phys.*, **29**, 747 (1958).
485. W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, **27**, 1193 (1956).
486. L. Vassamillet, J. P. Hirth, *J. Appl. Phys.*, **29**, 595 (1958).
487. H. Lambot, L. Vassamillet, J. Dejaice, *Acta Met.*, **1**, 711 (1953).
488. W. Doering, *Z. Phys. Chem.*, **B36**, 371 (1937).
489. W. Doering, *Z. Phys. Chem.*, **B38**, 292 (1938).
490. L. Bernath, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1310 (1952).
491. K. L. Wismer, *J. Phys. Chem.*, **26**, 301 (1922).
492. F. B. Kenrick, C. S. Gilbert, K. L. Wismer, *J. Phys. Chem.*, **28**, 1297 (1924).
493. H. N. V. Temperly, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **59**, 119 (1947).
494. J. C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, **19**, 1062 (1948).
495. G. M. Lewis, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **78**, 133 (1961).
496. M. Bertholet, *Ann. Chim.*, **30**, 232 (1950).
497. D. A. Glaser, *Phys. Rev.*, **87**, 665 (1952).
498. D. A. Glaser, *Phys. Rev.*, **91**, 762 (1953).
499. B. Alfredsson, T. Johansson, *Arkiv för Fysik*, **19**, 383 (1961).
500. T. Johansson, *Arkiv för Fysik*, **19**, 397 (1961).

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора русского перевода	5
Предисловие	6
I. Коэффициенты конденсации, испарения и термической аккомодации	7
1. Введение	7
2. Конденсация и испарение	7
3. Термическая аккомодация	9
4. Закон косинуса	14
5. Взаимосвязь между коэффициентами конденсации, испарения, термической аккомодации и другими факторами	19
II. Образование зародышей в паровой фазе	22
1. Введение	22
2. Теория гомогенного образования зародышей	22
3. Теория гетерогенного образования зародышей	33
4. Экспериментальные данные, относящиеся к образованию зародышей в паре	35
5. Заключение	46
III. Гетерогенное образование зародышей на поверхностях	48
1. Введение	48
2. Теория	48
3. Эксперимент	65
4. Заключение	84
IV. Рост и испарение жидкостей и совершенных кристаллов	85
1. Введение	85
2. Рост и испарение жидкостей	85
3. Рост и испарение совершенных кристаллов	96
4. Влияние примесей на рост и испарение совершенных кристаллов	113
V. Рост и испарение несовершенных кристаллов	118
1. Введение	118
2. Рост несовершенных кристаллов	119
3. Испарение несовершенных кристаллов	149
VI. Кипение и кавитация в жидкостях	167
1. Введение	167
2. Кипение	169
3. Образование зародышей при кавитации в однокомпонентной жидкости	176
4. Заключение	179
VII. Образование пустот в твердых веществах	181
1. Введение	181
2. Образование пустот при повышенной температуре	181
3. Образование дисков вакансий	182
4. Заключение	183
Литература	184

10. 03. 1.