1967 г. Апрель Том 91, вып. 4
УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.52

ТЕОРИЯ РОСТА КРИСТАЛЛА И ДВИЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ *)

Дж. Кан

В теории роста кристалла проводится различие [1] между двумя главными механизмами роста:

1. Поверхность перемещается за счет бокового движения ступеней, высота которых равна одному или нескольким межплоскостным расстояниям; лишь в момент прохождения ступени элемент поверхности претерпевает изменение и перемещается в направлении своей нормали на расстояние, равное высоте ступени. Обычно полагают, что граница раздела фаз является резкой, и ступень на ней не размыта. Здесь мы дадим более общее описание ступени как перехода между двумя соседними областями поверхности, параллельными друг другу, идентичными по конфигурации, но сдвинутыми друг относительно друга на целое число межплоскостных расстояний. Так можно описать ступень на размытой границе, даже в том случае, если высота ступени много меньше ширины границы.

2. Поверхность перемещается по нормали к самой себе, причем для этого не требуется возникновения ступеней. Это означает, что каждый элемент поверхности под действием движущей силы процесса претерпевает непрерывное изменение, приводящее к перемещению поверхности. При наличии резкой границы такой процесс связан с более или менее однородными изменениями на большой площади каждого последовательно возникающего в кристалле нового слоя, тогда как в случае размытой границы он сопровождается одновременными изменениями в нескольких последовательных слоях.

Имеются двоякого рода различия между указанными механизмами. Одно — геометрическое: боковое, тангенциальное движение ступеней в одном случае и движение всей границы по нормали — в другом. Второе основано на поведении некоторого элемента поверхности во времени: в одном случае никакого движения или изменения, за исключением момента прохождения ступени, в другом — непрерывное изменение. Первый механизм будем называть механизмом неоднородного или слоистого роста, а второй — механизмом однородного или нормального роста.

Вопрос о том, какой в данной системе будет механизм,— основной в исследовании роста кристалла. Для ответа на этот вопрос ранее использовались два критерия:

1) Первый определяется тем, размыта поверхность или нет [1, 2]. Размытая поверхность — это такая, на которой реализуется постепенный переход от одной фазы к другой, охватывающий несколько атомных слоев. На резкой границе основная часть такого перехода связана с интервалом в одно

*) John W. Cahn, Theory of Crystal Growth and Interface Motion in Cristalline Materials, Acta Metallurgica 8, 554 (1960). Перевод Д. Е. Тёмкина.

межплоскостное расстояние. Обычно предполагалось, что размытая граница фаз может перемещаться однородно в направлении своей нормали. Вопрос о том, что считать достаточной размытостью, и о том, имеется ли резкий переход от одного механизма к другому при увеличении размытости, нигде в полной мере не обсуждался.

2) Другой критерий основан на том, является ли поверхность сингулярной или нет [3, 4]. Сингулярная — это такая поверхность, для которой поверхностное натяжение, как функция ориентации, имеет острый минимум. Как известно, для роста на сингулярных поверхностях необходимы ступени, тогда как несингулярная поверхность, как обычно полагают, может непрерывно перемещаться в направлении своей нормали.

Указанные два критерия классификации систем (в соответствии с ожидаемым механизмом роста) часто используются как взаимозаменяемые, хотя они дают неидентичные ответы. Кроме того, для каждого из критериев не исследованы граничные случаи. К примеру, весьма возможно, что поверхность, несингулярная в отсутствие движущей силы, становится сингулярной, когда приложена движущая сила.

Цель статьи — разработать другой критерий классификации. Рассмотрим требования, необходимые для реализации слоистого роста. Очевидно, что слоистый рост будет иметь место в таких условиях, когда любой участок поверхности, даже при наличии движущей силы, может достичь состояния метастабильного равновесия. В последующем этот участок стремится сохранить подобную равновесную конфигурацию, пока не пройдет ступень. После прохода ступени установится идентичная конфигурация с той разницей, что поверхность переместилась на расстояние, равное высоте ступени. Если при наличии движущей силы не достигается равновесие поверхности, то граница фаз будет непрерывно перемещаться.

Таким образом, основной отличительной чертой является способность поверхности достигать равновесия в присутствии движущей силы. Поэтому в данной статье мы исследуем характер этого равновесия. Основной вывод, к которому приводит такое исследование, заключается в следующем: для любой поверхности или границы раздела фаз в кристаллической среде существует критическая движущая сила такая, что если она превышена, поверхность (или граница фаз) движется в направлении своей нормали (нормальный рост), а если не превышена—перемещается в соответствии с механизмом слоистого роста. Этот критерий, основанный на представлении о движущей силе, мы сравним с уже описанными двумя критериями. Многое из того, что здесь обсуждается, относится не только к границе твердой и жидкой фаз, но и к границам в кристаллической среде, когда обе фазы имеют одинаковые решетки (например, к границам антифазных доменов, к стенкам ферромагнитных и сегнетоэлектрических доменов).

В следующей части мы исследуем происхождение и величину минимумов свободной энергии поверхностей и стенок доменов в кристаллической среде. Мы установим, что во всех случаях при достаточно малых движущих силах имеет место механизм слоистого роста, и в последующих частях изучим детали этого механизма, обусловленные размытием границы.

I. СОПРОТИВЛЕНИЕ РЕШЕТКИ ДВИЖЕНИЮ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА

В случае, когда движущая сила равна нулю, граница, параллельная плоскости с низкими кристаллографическими индексами, примет равновесную конфигурацию. Поскольку граница находится в кристаллической среде, то равновесными (соответствующими минимумам свободной энергии) будут также идентичные конфигурации, но смещенные на целое число межплоскостных расстояний. Мы можем представить себе перемещение границы как целого в направлении своей нормали. Все промежуточные положения границы обязательно соответствуют более высоким значениям свободной энергии. В данном разделе мы рассмотрим это повышение свободной энергии. С подобной зависимостью свободной энергии связано

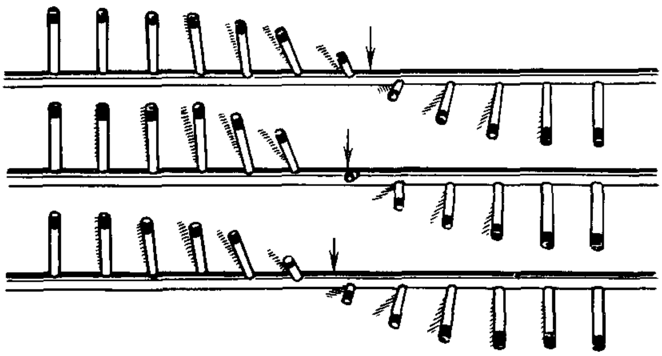

Рис. 1. Схематичное изображение движущейся доменной стенки.

Каждая палочка характеризует направление намагниченности атомной плоскости, каждый ряд палочек характеризует доменную стенку в некоторый момент времени. Стрелки направлены к центру доменной стенки.

появление как сопротивления движению границы фаз, так и критической движущей силы, необходимой для однородного нормального перемещения границы.

Для резкой границы раздела эти представления очевидны. Обычно принимается, что слоистый рост в этом случае имеет место вплоть до предельно больших движущих сил. Промежуточные состояния такой границы при однородном ее перемещении можно характеризовать различными степенями заполнения одного атомного слоя. Можно определить химический потенциал, соответствующий заданной степени заполнения [2]. Он достигает максимального значения при некоторой промежуточной степени заполнения; это максимальное значение определяет критическую движущую силу, которая, как можно ожидать, будет весьма большой.

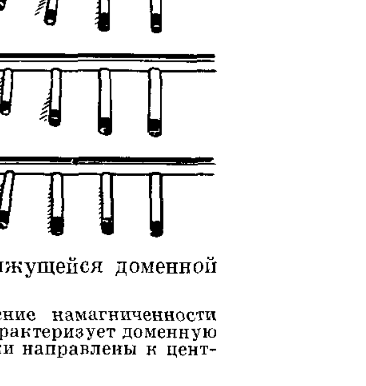

Рис. 2. Свободная энергия доменной стенки рис. 1 как функция ее положения.

Минимумы соответствуют конфигурациям A и C, а максимумы — B.

У размытой границы раздела имеется много мыслимых путей перехода из одного положения равновесия в другое. Мы воспользуемся тем обстоятельством, что интересующий нас путь проходит через наименьший барьер свободной энергии. Этот барьер, поскольку он также является экстремумом свободной энергии (седловой точкой), удовлетворяет тому же уравнению равновесия, из которого мы находим равновесную конфигурацию. На рис. 1 схематично показаны две конфигурации 180°-ной стенки магнитных доменов. Эти конфигурации удовлетворяют условиям равновесия, но имеют разные свободные энергии. Доменная стенка, симметричная относительно промежуточной плоскости, обладает меньшей свободной энергией [5]. На рис. 2 дана схема изменения свободной энергии в зависимости от положения границы.

Обратимся теперь к расчету изменения свободной энергии, которым сопровождается однородное перемещение границы раздела в кристаллической среде (будем полагать, что при движении граница остается параллельной плоскости с низкими индексами).

Примем, что избыточная свободная энергия F на единицу площади границы в отсутствие движущей силы может быть записана как сумма членов, относящихся к атомным плоскостям, в виде

$$\left.\begin{aligned} F &= a \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{f(u_n) + Ka^{-2}(u_n - u_{n+1})^2\}, \\ u_{-\infty} &= u', \quad u_\infty = u'', \quad f(u') = f(u'') = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (1,1)$$

Здесь u_n — некоторый параметр, характеризующий n-ю плоскость решетки, u' и u'' — значения u в обеих фазах; a — межплоскостное расстояние; K — некоторая константа. К примеру, u может характеризовать долю занятых мест, состав, угол между намагниченностью и определенным направлением или степень порядка. Функция $f(u_n)$ описывает увеличение свободной энергии при образовании единицы объема однородного материала, характеризуемого параметром u_n, из рассматриваемых фаз, характеризуемых параметрами u' и u''. Второй член соответствует дополнительной работе, необходимой для помещения подобного материала в среду с меняющимся u_n, и назван градиентной энергией [6]. В теории магнитной доменной стенки $f(u_n)$ — энергия кристаллографической анизотропии, а второй член — обменная энергия [7]. Экстремумам F соответствуют значения u_n, являющиеся решениями разностного уравнения

$$\frac{df}{du_n} + 2Ka^{-2}(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) = 0. \qquad (1,2)$$

После подстановки (1,2) в (1,1) для поверхностного натяжения σ получаем выражение

$$\sigma = a \sum_n \left\{ f(u_n) - \frac{1}{2} u_n \frac{df}{du_n} \right\}, \qquad (1,3)$$

где u_n должно удовлетворять уравнению (1,2).

В общем случае может быть найдено по крайней мере две последовательности u_n. Одна соответствует поверхностному натяжению равновесной конфигурации, а вторая — поверхностному натяжению в седловой точке. Вследствие периодичности кристаллической структуры каждая последовательность u_n остается решением при изменении n на целое число (это изменение соответствует переносу границы раздела на целое число межплоскостных расстояний).

Граница раздела остается резкой, если значения f для промежуточных значений u велики в сравнении с $Ka^{-2}(u' - u'')^2$. В этом случае легко получить решение уравнения (1,2) и найти σ. Однако для размытых границ решение уравнения (1,2) сопряжено со значительными трудностями и существенно облегчается при приближенной замене уравнения (1,2) дифференциальным [6].

Считая u непрерывной функцией z (z — расстояние от границы раздела по нормали), получаем вместо (1,2) дифференциальное уравнение

$$\frac{df}{du} + 2K \frac{d^2u}{dz^2} = 0,$$

интегрирование которого дает

$$f = K\left(\frac{du}{dz}\right)^2$$

или

$$z=\int\limits_{u(0)}^{u(z)}\sqrt{K/f}\,du. \qquad (1,4)$$

Здесь u при $z=0$ выбрано произвольно.

При отождествлении функции непрерывной переменной $u(z)$ с u_n имеется некоторый произвол в выборе значений z, соответствующих плоскостям решетки. Как только выбрано z для одной плоскости решетки, остальные полностью определены. Пусть величина z, соответствующая положению нулевой плоскости решетки, равна $-\alpha$. Величина α определяет, таким образом, положение границы раздела относительно фиксированной плоскости решетки. Тогда

$$u_0=u(-\alpha)$$

и

$$u_n=u(na-\alpha).$$

Используя при суммировании формулу Пуассона *), мы можем на основании уравнения (1,3) и решения $u(z)$ уравнения (1,4) вычислить поверхностное натяжение как функцию α:

$$\sigma=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(f(u)-\frac{1}{2}u\frac{df}{du}\right)dz+2\sum_{s=1}^{\infty}\left[A_s\cos\frac{2\pi s\alpha}{a}-B_s\sin\frac{2\pi s\alpha}{a}\right], \qquad (1,5)$$

*) Формула суммирования Пуассона [8] позволяет суммировать значения функции непрерывной переменной в точках, расположенных с одинаковым интервалом,

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}y(na)=\frac{\sqrt{2\pi}}{a}\sum_{s=-\infty}^{\infty}Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right),$$

где $Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right)$ — косинус-трансформанта функции y:

$$Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}y(z)\cos\frac{2\pi sz}{a}\,dz$$

Так как изменение знака s не меняет Y, то

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}y(na)=\frac{1}{a}\int\limits_{-\infty}^{\infty}y(z)\,dz+\frac{2\sqrt{2\pi}}{a}\sum_{s=1}^{\infty}Y\left(\frac{2\pi s}{a}\right)$$

Смысл формулы Пуассона совершенно ясен. Рассмотрим два первых члена. Мы хотим вычислить сумму значений функции непрерывной переменной в периодически расположенных точках. Интеграл от этой функции, первый член суммы, дает первое приближение (здесь все части функции имеют одинаковый вес). Интеграл

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}y(z)\cos\frac{2\pi z}{a}\,dz=\sqrt{2\pi}\,Y\left(\frac{2\pi}{a}\right)$$

служит контролем того, является ли первый член хорошим приближением. Он сравнивает значения y при z/a близких к целому числу и далеких от него и дает в первом приближении разность между суммой и интегралом. Остальные члены являются поправками более высокого порядка.

Для рассматриваемой проблемы преимущество метода суммирования Пуассона заключается в быстрой сходимости рядов в случае размытой границы, а также где

$$A_s = \int_{-\infty}^{\infty} \left(f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) \cos \frac{2\pi s z}{a} dz,$$

$$B_s = \int_{-\infty}^{\infty} \left(f(u) - \frac{1}{2} u \frac{df}{du} \right) \sin \frac{2\pi s z}{a} dz.$$

Первый член дает величину поверхностного натяжения в случае, когда граница находится в сплошной среде. Второй член описывает периодическое изменение поверхностного натяжения при однородном перемещении границы раздела по решетке и характеризует сопротивление решетки движению границы. Основное предположение, сделанное при выводе этого выражения, заключается в том, что, независимо от величины α, граница описывается одной и той же функцией $u(z)$. Это допущение, по-видимому, вполне приемлемо в случае размытых границ [9].

Для того чтобы получить некоторое представление о порядке величин, примем, что

$$f(u) = f_0 (1 - u^2)^2,$$
$$u' = -1, \quad u'' = 1.$$

Решая уравнение (1,4), получим

$$u = \operatorname{th} \sqrt{\frac{f_0}{K}} z, \tag{1,6}$$

а выражение (1,5) дает

$$\sigma = \frac{8}{3} \sqrt{K f_0} \left\{ 1 + \frac{2\pi^2 K^{1/2}}{a f_0^{1/2}} \sum_{s=1}^{\infty} s \left(1 - \frac{\pi^2 s^2 K}{2a^2 f_0} \right) \operatorname{csch} \left(\frac{\pi^2 s}{a} \sqrt{\frac{K}{f_0}} \right) \cos \frac{2\pi s \alpha}{a} \right\}. \tag{1,7}$$

Величину $n = 2\sqrt{K/f_0 a^2}$ можно рассматривать как ширину границы раздела, выраженную в числах межплоскостных расстояний. При больших n уравнение (1,7) принимает вид

$$\sigma = \frac{8}{3} \sqrt{K f_0} \left\{ 1 - \frac{\pi^4 n^3}{2^4} \exp\left(-\frac{\pi^2 n}{2} \right) \cos \frac{2\pi\alpha}{a} \right\}. \tag{1,8}$$

Отсюда видно, что при увеличении n σ быстро перестает зависеть от положения границы. Полезно ввести безразмерную периодическую функцию

в простоте введения положения границы раздела α. Рассмотрим сумму при различных α:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} y(na - \alpha) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} y(z-\alpha)\, dz + \frac{2}{a} \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} y(z-\alpha) \cos \frac{2\pi s z}{a} dz =$$

$$= \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} y(z)\, dz + \frac{2\sqrt{2\pi}}{a} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ Y_c \left(\frac{2\pi s}{a} \right) \cos \frac{2\pi s \alpha}{a} - Y_s \left(\frac{2\pi s}{a} \right) \sin \frac{2\pi s \alpha}{a} \right\},$$

где

$$Y_c \left(\frac{2\pi s}{a} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y(z) \cos \frac{2\pi s z}{a} dz, \quad Y_s \left(\frac{2\pi s}{a} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y(z) \sin \frac{2\pi s z}{a} dz.$$

Периодическая зависимость суммы от α удобно выражается в форме ряда Фурье.

$g(\alpha) \geqslant 0$, определенную соотношением

$$\sigma(\alpha) = [1 + g(\alpha)]\sigma_0, \qquad (1,9)$$

где σ_0 — минимальное значение σ, рассматриваемого как функция α. Таким образом, периодическая часть σ дается выражением $\sigma_0 g(\alpha)$, а $g(\alpha)$ — относительное отклонение поверхностного натяжения от его равновесного значения. Приближенное выражение (1,8) дает

$$g(\alpha) = \frac{\pi^4 n^3}{2^4} \exp\left(-\frac{\pi^2 n}{2}\right)\left(1 - \cos\frac{2\pi\alpha}{a}\right).$$

В случае, когда имеется движущая сила, изменение полной свободной энергии системы (на единицу площади поверхности), обусловленное однородным перемещением границы раздела на $\delta\alpha$, приближенно дается выражением

$$\delta F = \left(\Delta F_v + \sigma_0 \frac{dg}{d\alpha}\right)\delta\alpha, \qquad (1,10)$$

где ΔF_v — движущая сила, т. е. изменение свободной энергии при превращении единицы объема. Механизм слоистого роста реализуется только тогда, когда существует такое α, при котором $\Delta F_v + \sigma_0 \frac{dg}{d\alpha} = 0$. Максимальное значение $\sigma_0\, dg/d\alpha$ при больших n равно $\pi\sigma_0 g_{\max}/a$. Следовательно,

$$-\Delta F_v = \frac{\pi\sigma_0 g_{\max}}{a} \qquad (1,11)$$

дает величину критической движущей силы, необходимой для однородного перемещения размытой границы. Однородное движение не требует появления ступеней, и если к тому же при движении отсутствуют диффузионные барьеры, как в случае магнитной доменной стенки, граница будет скользить, т. е. двигаться без термической активации. На рис. 3 показана зависимость свободной энергии системы от положения границы в случае, когда приложенная движущая сила имеет критическую величину.

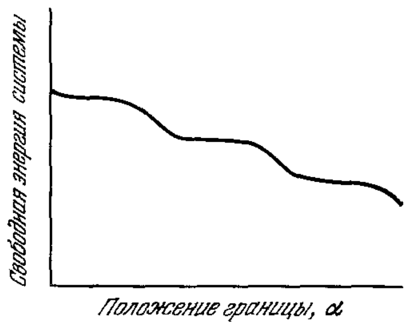

Рис. 3. Свободная энергия системы как функция положения границы раздела в условиях, когда приложена критическая движущая сила (уравнение (1,11)).

Поскольку фактическая ширина размытой границы раздела относительно слабо зависит от ориентировки[6], ширина, выраженная в числах межплоскостных расстояний, обратно пропорциональна этому расстоянию a и, следовательно, обратно пропорциональна плотности заполнения атомных плоскостей. Таким образом, для плотноупакованных плоскостей сопротивление движению наибольшее, и равно нулю для плоскостей с иррациональными индексами.

Мы получили $g(\alpha)$ как функцию ширины n при больших n. Однако представление относительно $g(\alpha)$ полностью справедливо и для резких границ. Можно найти такую непрерывную функцию $u(z)$, в которой изменение от u' до u'' связано с расстоянием порядка одного межатомного и которая будет описывать границу в промежуточных стадиях ее однородного перемещения. Для резких границ максимальное значение $g(\alpha)$ может быть получено непосредственно из уравнения (1,1) и обычно бывает порядка единицы. Это соответствует очень большой движущей силе.

С другим предельным случаем мы сталкиваемся при рассмотрении стенки магнитных доменов. Здесь n — порядка сотни и $g(\alpha)$ столь мало́, что критическая движущая сила соответствует неизмеримо малым магнитным полям, и любая поддающаяся измерению движущая сила превышает критическую. Таким образом, в этом предельном случае предлагаемый в статье критерий соответствует критерию, основанному на представлении о размытости. Однако в системах с границами раздела, характеризуемыми промежуточными степенями размытия, критическая движущая сила имеет измеримую величину, т. е. будет наблюдаться как слоистый, так и нормальный рост.

Можно думать, что при достаточно малых $g(\alpha)$ граница способна перемещаться однородно за счет тепловых флуктуаций.

Это справедливо, если рассматривать достаточно малые участки границы раздела, однако не может осуществиться одновременно на большой площади. Таким образом, мы естественно приходим к механизму слоистого роста, а именно, к механизму роста путем двумерного зарождения. Мы в дальнейшем рассмотрим этот и другой существенный механизм слоистого роста — рост на винтовой дислокации, однако перед этим проанализируем вопрос о характере ступени, т. е. о переходной области между двумя участками границы раздела, различающимися по степени продвижения.

2. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СТУПЕНИ НА РАЗМЫТОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА

В предыдущем разделе показано, что поверхностная энергия границы раздела есть периодическая функция положения границы в кристаллической решетке. Если рассматривать более размытые границы, то периодическая часть свободной энергии становится малой в сравнении с поверхностным натяжением. Эта периодическая часть соответствует силе, стремящейся удержать границу в положении, параллельном плоскости с малыми кристаллографическими индексами. Хорошо установлено, что граница, если она слегка отклонена от некоторого кристаллографического направления, состоит из больших участков, соответствующих этому направлению и разделенных ступенями, высота которых равна целому числу межплоскостных расстояний. В этой части мы изучим характер и энергию подобных ступеней, аналогично тому, как исследовалась сильно размытая граница.

Рассмотрим границу раздела, не вполне параллельную плоскости с низкими кристаллографическими индексами. Ее положение можно описать, задав α как функцию x и y координат в кристаллографической плоскости. Введем такую величину L, чтобы дополнительная свободная энергия поверхности, обусловленная ее наклоном, описывалась выражением

$$\int \left\{ g(\alpha)\,\sigma_0 + L\left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial y}\right)^2\right]\right\} dx\,dy. \qquad (2,1)$$

Первый член равен работе (уравнение (1,9)) перемещения границы, параллельной плоскости с малыми индексами, в положение α, а второй член представляет собой работу, необходимую для отклонения границы от рассматриваемого направления с малыми индексами до совмещения с направлением, определяемым производными α по x и y. Величину L можно определить, если допустить, что $u(z)$ не зависит от α и ее производных. Это дает

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)^2, \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y}\right)^2. \qquad (2,2)$$

Для кубической решетки и скалярного u

$$L\left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial y}\right)^2\right] dx\,dy = dx\,dy \int\limits_{-\infty}^{\infty} K\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right] dz.$$

Здесь K имеет тот же смысл, что и в выражении (1,1). Рассматривая это уравнение вместе с (2,2), находим

$$L = \int K\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 dz = \frac{1}{2}\sigma_0. \qquad (2,3)$$

Этот результат является следствием того, что поверхностная энергия на единицу площади в непрерывной среде или при кубической симметрии и скалярном u не зависит от ориентировки. Если искать минимум выражения (2,1) при условиях, что $g = 0$ при $x = \pm\infty$ и $\alpha(+\infty) - \alpha(-\infty) = a$, то получим

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)^2 = g(\alpha),$$

а для избыточной энергии ε на единицу длины ступени

$$\varepsilon = \sqrt{2}\,\sigma_0 \int\limits_0^a \sqrt{g(\alpha)}\,d\alpha \qquad (2,4)$$

или, приближенно,

$$\frac{\varepsilon}{a\sigma_0} = \sqrt{g_{\max}}. \qquad (2,5)$$

Ширину ступени можно определить следующим образом:

$$w = \frac{a}{\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_{\max}} = \frac{a}{\sqrt{g_{\max}}}. \qquad (2,6)$$

Можно думать, что величина w много больше ширины границы раздела. Это разумно даже для относительно резких границ. Например, как показал расчет [1], ступени на поверхности кристалл — пар имеют весьма много положительных и отрицательных изломов высотой в несколько атомных расстояний, а эта высота тем больше, чем больше равновесная адсорбция. Обычно считают $\varepsilon/a\sigma_0 = 1$. Однако эта величина всегда меньше единицы и весьма мала для размытых границ.

Так как при малых отклонениях от рассматриваемого кристаллографического направления поверхность может быть представлена в виде ряда ступеней, знание энергии этих ступеней позволит нам найти форму минимума на полярной диаграмме поверхностного натяжения и на основании этой формы установить, можно ли рассматривать поверхность как сингулярную или нет.

Пусть θ — угол между поверхностью и кристаллографическим направлением с малыми индексами, а σ_0 — поверхностное натяжение границы, имеющей указанную кристаллографическую ориентировку. Тогда для кубической решетки при достаточно больших θ (таких, чтобы число ступеней было больше, чем это обусловлено тепловыми флуктуациями)

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 + \left(\frac{\varepsilon}{\sigma_0 a}\right)\theta = 1 + \sqrt{g_{\max}}\,\theta. \qquad (2,7)$$

3. ТЕОРИЯ РОСТА ПУТЕМ ДВУМЕРНОГО ЗАРОЖДЕНИЯ

Когда движущая сила, перемещающая границу, меньше критической движущей силы для однородного движения, поверхность должна перемещаться за счет движения ступеней. Если на поверхности отсутствуют выходы винтовых дислокаций, то ступени быстро исчезают, поверхность остается параллельной кристаллографической плоскости, пока за счет тепловых флуктуаций не зародится новая ступень (при этом происходит локальное изменение величины α). Классическая теория зарождения рассматривает площадку, продвинутую на одно межплоскостное расстояние и окруженную замкнутой ступенью. Линейное натяжение ступени препятствует развитию такого диска и он стремится исчезнуть [10], если не выполнено условие

$$\frac{\varepsilon}{r}+a\,\Delta F_v<0. \qquad (3,1)$$

Здесь r — радиус диска, а ΔF_v — движущая сила образования новой фазы.

Работа W образования диска критического радиуса r_c равна

$$W=-\frac{\pi\varepsilon^2}{a\,\Delta F_v}= \qquad (3,2)$$

$$=\pi r_c\varepsilon= \qquad (3,3)$$

$$=-\frac{\pi}{2}r_c^2 a\,\Delta F_v, \qquad (3,4)$$

где

$$r_c=-\frac{\varepsilon}{a\,\Delta F_v}\,. \qquad (3,5)$$

Поскольку ступень может иметь заметную ширину, эти соотношения теряют силу, когда критический радиус становится меньше ширины ступени. Учет этого дает

$$w<r_c=\frac{W}{\pi\varepsilon}\,, \qquad (3,6)$$

$$\frac{a}{\sqrt{g_{\max}}}<\frac{W}{\pi a\sigma_0\sqrt{g_{\max}}}\,, \qquad (3,6')$$

или

$$W>\pi a^2\sigma_0. \qquad (3,7)$$

Это условие приводит к

$$-\Delta F_v<\frac{\sigma_0 g_{\max}}{a}\,. \qquad (3,8)$$

Таким образом, для выполнения условия (3,6) движущая сила должна быть в π и более раз меньше критической движущей силы, необходимой для нормального роста (уравнение (1,10)).

Рост, обусловленный двумерным зарождением, может быть выявлен экспериментально при условии, что $W<50\,kT$. Поэтому рост по классическому механизму двумерного зарождения можно обнаружить при условии

$$\pi a^2\sigma_0<50\,kT \qquad (3,9)$$

и движущих силах, меньших $\sigma_0 g_{\max}/a$. Это условие, определяющее возможность выявления роста по классическому механизму двумерного зарождения, зависит от размытости границы лишь косвенным образом.

Если условие (3,8) не выполнено, т. е. если движущая сила такова, что w больше вычисленного радиуса классического зародыша, тогда классическая теория зарождения теряет силу. В этом случае критический зародыш соответствует некоторой перевальной точке на поверхности свободной энергии системы, рассматриваемой в функции $\alpha\,(x,\,y)$:

$$F=\int\left\{\alpha\,\Delta F_v+\sigma_0\left[1+g\,(\alpha)+\frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial y}\right)^2\right)\right]\right\}dx\,dy.$$

Это уравнение есть двумерный аналог уравнения, использованного Каном и Хиллиардом [11] при изучении трехмерного зарождения (величина $(\alpha\,\Delta F_v+$

$+\sigma_0 g$) эквивалентна фигурирующей в [11] величине f, а $\frac{1}{2}\sigma_0\left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)^2+\right.$ $\left.+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial y}\right)^2\right]$ эквивалентна градиентной энергии). Рассмотренная здесь критическая движущая сила эквивалентна спинодали и, по-видимому, W непрерывно стремится к нулю при приближении $-\Delta F_v$ к критическому значению. Можно думать, что радиус критического зародыша уменьшается с увеличением движущей силы, пока не становится равным w, после чего вновь увеличивается и становится неограниченно большим при критической движущей силе. Максимальное необходимое изменение α, по-видимому, остается близким к a, пока w не станет равным r_c, а затем, с увеличением движущей силы, стремится к нулю. Таким образом, критический зародыш становится все более и более похожим на однородное перемещение границы раздела.

4. ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ НА РАЗМЫТОЙ ГРАНИЦЕ

Когда дислокация, характеризующаяся вектором Бюргерса с компонентой, нормальной к поверхности, пересекает эту поверхность, образуется неисчезающая ступень, оканчивающаяся в месте пересечения [1]. При действии движущей силы, когда одна фаза имеет преимущество перед другой, эта ступень перемещается и, поскольку один конец ее закреплен, вращается вокруг дислокации. Более удаленные от дислокации участки ступени должны переместиться на бо́льшие расстояния при обороте вокруг дислокации и поэтому отстают. Это приводит к спиральной форме ступени. Через некоторое время устанавливается стационарная форма спирали, в которой все ее элементы имеют одинаковую угловую скорость. Последнее достигается в результате совместного действия геометрических факторов и факторов, обусловленных кривизной ступени. При увеличении движущей силы увеличивается скорость вращения спирали и уменьшается расстояние между ее витками. Скорость роста дается выражением [1]

$$G=\frac{\omega a}{2\pi},$$

а угловая скорость спирали ω приближенно равна

$$\omega=\frac{V_\infty}{2r_c},$$

где V_∞ — скорость движения прямолинейной ступени при данной величине движущей силы, а r_c — радиус двумерного зародыша при той же движущей силе. Расстояние между витками спирали равно $2r_c$.

Эта теория не учитывает размытия границы раздела и должна выполняться вплоть до тех движущих сил, при которых расстояние между витками становится соизмеримым с шириной ступени. Это вновь приводит к условию

$$w<r_c=-\frac{\varepsilon}{a\,\Delta F_v}$$

или

$$-\Delta F_v<\frac{\sigma_0 g_{\max}}{a}.$$

Когда $-\Delta F_v$ становится больше $\sigma_0\, g_{\max}/a$, витки спирали перекрываются, что приводит к образованию более или менее непрерывного наклона вместо спирального ската. Пока не достигнута критическая движущая сила, рост следует рассматривать как протекающий по механизму слоистого роста, поскольку движение начинается на винтовой дислокации

ВЫВОДЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Показано, что механизм движения границы раздела в кристаллическом материале зависит от движущей силы, а не от природы границы раздела.

При достаточно больших движущих силах граница может перемещаться однородно, и при этом ни зарождение, ни дислокационный механизм не вносят вклада в процесс. Что́ значит достаточно большая движущая сила, зависит от размытости границы раздела: для очень размытых границ любая заметная движущая сила будет достаточной, а для резких границ необходимая движущая сила столь велика, что может оказаться практически недостижимой.

Интуитивное представление о том, что при росте на несингулярных поверхностях ступени не участвуют в процессе, не вполне оправдано, однако во многих случаях необходимая для этого движущая сила может быть весьма малой. Она может оказаться даже столь малой, что различия движущих сил, обусловленные неравновесностью формы, могут быть достаточными для того, чтобы поверхность кристалла приняла равновесную форму в соответствии с построением Вульфа. В этом случае невозможно получить кристалл с произвольно ориентированными плоскими гранями путем выращивания при достаточно малых движущих силах, поскольку поверхности кристалла принимают другие ориентировки, если дополнительная движущая сила из-за неравновесности формы достаточно велика.

Однако многие несингулярные поверхности размыты не столь сильно, так что движущие силы, необходимые для однородного их перемещения, будут иметь заметную величину; в этих случаях будет действовать механизм зарождения или спирального роста.

При малых движущих силах должен осуществляться механизм слоистого роста либо путем спирального, дислокационного роста, либо в отсутствие винтовых дислокаций путем двумерного зарождения. Вычислены энергия и ширина ступени на размытой границе. Поскольку ширина ступени может быть весьма большой, в механизм слоистого роста следует внести поправки в тех случаях, когда масштаб основных параметров этого механизма становится того же порядка, что и ширина ступени. Удобно ввести следующую классификацию в соответствии с величиной движущей силы — ΔF_v:

1. При $0 < -\Delta F_v < \sigma_0 g_{\max}/a$ должен наблюдаться классический механизм слоистого роста. Под этим мы понимаем следующее: в этой области процесс роста определяется теми явлениями, которые могут быть поняты на основе представления об энергии ступени ε, не зависящей от ΔF_v и описываемой уравнениями (2,4) или (2,5).

2. При $\sigma_0 g_{\max}/a < -\Delta F_v < \pi\sigma_0 g_{\max}/a$ механизм слоистого роста должен быть видоизменен с учетом того, что размер критического зародыша и расстояние между ветвями спирали сравнимы с шириной ступени. В этой области реализуется постепенный переход от классического слоистого роста к однородному перемещению границы раздела в направлении своей нормали.

3. При $-\Delta F_v > \pi\sigma_0 g_{\max}/a$ граница раздела перемещается в направлении своей нормали; для этого не требуется движение ступеней.

Применение изложенных принципов для описания кинетики затвердевания будет обсуждено в следующей статье [12].

M.I.T., Cambridge, Mass.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Phil. Trans. **A243**, 299 (1950) (см. перевод в сб. «Элементарные процессы роста», М., ИЛ, 1959, стр. 11).
2. K. A. Jackson, Growth and Perfection of Crystals (Edited by R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull), p. 319. Wiley, New York, 1958.
3. F. C. Frank, стр. 1 в ссылке [2].
4. N. Cabrera, Disc. Faraday Soc. **28**, 16 (1959).
5. C. P. Bean, частное сообщение.
6. J. W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
7. F. Bloch, Z. Phys. **74**, 295 (1932).
8. Ф. М. Морс, Г. Фешбах, Методы теоретической физики, ИЛ, 1958, т. I. Этот метод использован F. R. N. Nabarro, Proc. Phys. Soc. **59**, 256 (1947) при вычислении силы Пайерлса для дислокации.
9. J. W. Cahn, R. Kikuchi, J. Phys. Chem. Solids **20**, 94 (1961); **23**, 137 (1962).
10. J. W. Gibbs, Collected Works, vol. 1, Yale University Press, New Haven, Connecticut, 1948, p. 325.
11. J. W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **31**, 688 (1959).
12. J. W. Cahn, W. B. Hillig, G. W. Sears, Acta Metal. **12**, 1421 (1964) (см. перевод в настоящем номере журнала, стр. 691).