

539.6

ДИФфуЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС МАССЫ
В ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНКАХ

Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	489
II. Ансамбль покоящихся островков	490
1. Взаимодействие островка с газом адатомов (491). 2. Преобразование формы островка к равновесной. Коалесценция в режиме преобразования формы (493). 3. Двумерная диффузионная коалесценция на гладкой поверхности монокристалла (496). а) Диффузия атомов в газовой фазе (496); б) Диффузия адатомов по поверхности (497). 4. Коалесценция электрически заряженных островков (499). 5. Коалесценция на шероховатой поверхности. Одномерная коалесценция (501). 6. Коалесценция на поверхности поликристалла (504). а) Граница — сток (504); б) Учет отличия ориентации соседних зерен (505). 7. Коалесценция, сопровождающаяся фазовым переходом (507).	
III. Ансамбль движущихся островков	508
8. Механизмы и кинетика диффузионного движения островков (508). а) Движение под действием внешних сил и броуновское движение (508); б) Движение островков во внешних силовых полях (512). 9. Увлечение островков движущимися ступенями (514). 10. «Дисперсионное упрочнение» поверхности (516). 11. Коалесценция в двумерном ансамбле движущихся островков (519). а) Коалесценция в режиме движения во внешнем силовом поле и броуновской миграции (519); б) Коалесценция в режиме «подметания» (520).	
Цитированная литература	522

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние полтора-два десятилетия начались и активно развиваются исследования физических процессов в островковых пленках (ОП), т. е. совокупности островков одного вещества, расположенных на поверхности другого. Интерес к проблеме поддерживается главным образом тем обстоятельством, что эксперименты с ОП являются источником важной, а иной раз уникальной, информации из области физики поверхностных явлений и, в частности, о кинетических константах (коэффициенты поверхностной диффузии D_s и удельные граничные потоки β_s), о характере взаимодействия между атомами, мигрирующими по поверхности кристалла, и элементами его реальной структуры — ступенями, дефектами, в том числе заряженными центрами, местами пересечения поверхности дислокационными линиями и др. ОП во многих случаях оказываются также удобной и легко обозримой моделью для изучения процессов, происходящих в гетерогенных объемных структурах.

Знание характеристик и свойств ОП важно также для понимания физики формирования сплошных пленок из паровой фазы, когда островковая пленка является этапом на пути к конечной цели.

С термодинамической точки зрения ОП является системой, которая удалена от состояния равновесия одновременно по многим параметрам.

Одним из основных признаков неравновесности ОП является наличие весьма развитой свободной и межфазной поверхностей, с которыми связана избыточная энергия. Естественно, что при повышенных температурах, когда появляется надлежащий диффузионный механизм, в ОП происходят процессы, ведущие к релаксации избыточной энергии. Эти процессы должны сопровождаться диффузионным переносом массы, который обеспечивает формирование промежуточных структур ОП, являющихся этапом на пути к равновесию, когда все вещество, сосредоточенное в ансамбле островков, должно собраться в макроскопическую каплю, форма которой определяется капиллярными константами вещества островков и подложки. Именно этому аспекту проблемы «островковые пленки» и посвящен наш обзор.

Круг явлений и процессов, обсуждаемых в обзоре, мы ограничили теми, которые происходят в режиме сохранения общего количества вещества Q в ОП в замкнутом объеме

$$Q = \kappa \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR + Q_0, \quad (1.1)$$

где $f(R, t)$ — функция распределения островков по размерам, изменяющаяся со временем; R — радиус островка, κ — безразмерный множитель, учитывающий геометрию островков, Q_0 — объем вещества ОП, заключенный в двумерном и трехмерном газе атомов вещества островков. Практически вне обсуждения остались явления, имеющие место в режиме, когда $Q \neq \text{const}$, т. е. когда происходит зарождение и рост новых островков или испарение и диффузия в объем кристалла-подложки сформировавшихся островков. Этот круг эффектов имеет отношение не столько к проблеме «островковая пленка», сколько к многократно обсуждавшимся во многих обзорах и монографиях¹⁻¹⁰ кинетическим эффектам, таким, как формирование зародышей новой фазы, рост кристаллов из газовой фазы, роль реальной структуры поверхности и приповерхностного слоя в явлениях зарождения и роста и др.

С точки зрения интересующих нас эффектов принципиально различными являются две ситуации: когда в ансамбле все островки покоятся, или когда в силу различных обстоятельств они могут перемещаться по поверхности подложки. В первой ситуации диффузионные потоки могут обусловить преобразование формы покоящихся островков и диффузионный поатомный транспорт вещества от островка к островку. Во второй ситуации на фоне названных процессов могут также происходить взаимные столкновения островков, сопровождающиеся их диффузионным слиянием. Обе ситуации осуществляются в реальных условиях и обсуждены в обзоре.

Все изложение ведется в основном в приближении «изотропного кристалла». Так как целью обзора является рассмотрение процессов переноса массы, фигурирующие в формулах коэффициенты диффузии D и кинетические коэффициенты β имеют смысл феноменологических констант вне их связи с конкретным механизмом соответствующих элементарных актов.

II. АНСАМБЛЬ ПОКОЯЩИХСЯ ОСТРОВКОВ

Покоящиеся островки одновременно могут участвовать в двух диффузионных процессах: преобразовывать собственную форму, минимизируя при этом свободную энергию, которая связана с островком, и, эмитируя или поглощая атомы, участвовать в процессе минимизации свободной энер-

гии ансамбля в целом. Оба эти процесса происходят в условиях взаимодействия островка с двумерным газом адсорбированных атомов (адатомов) вещества островка на поверхности кристалла-подложки.

1. Взаимодействие островка с газом адатомов

Во многих реальных ситуациях, осуществляющихся в ОП, линейный размер островка со временем изменяется вследствие наличия поверхностных потоков адатомов к островку или от него, которые обусловлены нарушением равновесия между островком и двумерным газом окружающих его адатомов. Мерой неравновесности системы является отличие химического потенциала атомов островка μ_R от химического потенциала адатомов вдали от островка $\bar{\mu}$, определяемого их средней концентрацией $\bar{\xi}$.

Квазистационарное распределение химического потенциала адатомов вблизи изолированного островка описывается радиально симметричной функцией $\mu(r)$, удовлетворяющей уравнению ¹¹

$$\lambda^2 \Delta \mu - (\mu - \bar{\mu}) = 0, \quad (1.1)$$

где $\lambda = \sqrt{D_a \tau}$ — средняя длина диффузионного пути адатома, D_a и τ — коэффициент диффузии адатомов вещества островка по поверхности подложки и среднее время жизни в состоянии адсорбции, в течение которого адатом либо десорбируется, либо захватится «ловушкой» на поверхности. В последнем случае λ имеет смысл среднего расстояния между «ловушками». Уравнение (1.1) представляет собой закон сохранения вещества с учетом потоков конденсации из пара, находящегося в равновесии с ансамблем островков, и десорбции (либо с учетом равновесия адатомов с ловушками на поверхности).

Уравнение (1.1) должно удовлетворять граничным условиям

$$\begin{aligned} \mu|_{r \rightarrow \infty} &= \bar{\mu}, \\ D_\mu \frac{\partial \mu}{\partial r} \Big|_{r=R_1} &= \beta_\mu [\mu(R_1) - \mu_R]. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Первое условие задает квазистационарное значение химического потенциала $\bar{\mu}$ вдали от островка. Вторым учитывается сопряжение диффузионного и граничного потоков вдоль периметра основания островка (R_1 — радиус основания).

Кинетические коэффициенты D_μ и β_μ связаны с коэффициентом D_a и удельным граничным потоком β_a ¹¹⁻¹⁴ соотношениями ¹¹

$$D_\mu = D_a N_0! \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial \mu} \right)_{T,P}, \quad \beta_\mu = \beta_a \left(\frac{\partial \bar{\xi}}{\partial \mu} \right)_{T,P}. \quad (1.3)$$

Удельный граничный поток β_a имеет физический смысл числа адатомов, присоединяющихся к единице длины периметра островка в единицу времени при единичном перепаде концентрации на границе островка *), $N_0 \approx 1/a^2$ — поверхностная плотность позиций для адсорбции, a — параметр решетки.

Решение уравнения (1.1) с граничными условиями (1.2) имеет вид

$$\mu(r) = \frac{\beta_\mu \lambda (\bar{\mu} - \mu_R)}{D_\mu K_0 (R_1/\lambda) - \beta_\mu \lambda K_0 (R_1/\lambda)} K_0 \left(\frac{r}{\lambda} \right), \quad (1.4)$$

*) Введенный таким образом коэффициент β_a ($[\beta_a] = \text{см}^{-1} \text{сек}^{-1}$) отличается множителем a^2 от соответствующего коэффициента β в статье ¹¹, имеющего размерность скорости.

где K_0 и K'_0 — модифицированная функция Бесселя и ее производная по аргументу. Потоки J_s адатомов к островку, вычисленные с учетом (1.4), оказываются зависящими от соотношения между радиусом R_1 и величиной λ . Последнее обстоятельство связано с тем, что при различных соотношениях между R_1 и λ меняется характерный линейный размер, определяющий градиент концентрации адатомов вблизи контура, и, следовательно, их поток к нему.

Рассмотрим практически важные предельные случаи.

1) $R_1 \ll \lambda$. Поток адатомов к островку (или от него) определяется выражением

$$J_s = -\frac{\tilde{D}_s N_0}{kT} \frac{\bar{\mu} - \mu_R}{R_1}, \quad \tilde{D}_s = \frac{D_s \beta_s a^2 R_1}{D_s + \beta_s a^2 R_1 \ln(\lambda/R_1)}. \quad (1.5a)$$

где $D_s = D_a \xi_0$ — коэффициент поверхностной гетеродиффузии, ξ_0 — равновесная концентрация адатомов вещества островка на подложке, $\beta_s = \beta_a \xi_0$.

2) $R_1 \gg \lambda$. В этом случае

$$J_s = -\frac{\tilde{D}_s N_0}{kT} \frac{\bar{\mu} - \mu_R}{\lambda}, \quad \tilde{D}_s = \frac{D_s \beta_s a^2 \lambda}{D_s + \beta_s a^2 \lambda}. \quad (1.5b)$$

Из (1.5a) и (1.5b) следует, что поток адатомов определяется поверхностной гетеродиффузией только если $D_s \ll \beta_s a^2 R_1 \ln(\lambda/R_1)$ или $D_s \ll \beta_s a^2 \lambda$. В этом случае $\tilde{D}_s = D_s$. При обратных неравенствах поток определяется скоростью усвоения или эмиссии адатомов островком и имеет вид $J_s = -(\beta_s/kT)(\bar{\mu} - \mu_R)$ в обоих рассмотренных частных случаях.

Реальность граничной кинетики при взаимодействии островков с газом адатомов убедительно продемонстрирована в экспериментах Шредника с сотрудниками¹⁵⁻¹⁸, которые в электронном проекторе исследовали кинетику роста и растворения двумерных островков гафния и циркония на поверхности вольфрама или ниобия, содержащей соответственно пересыщенный или недосыщенный двумерный пар адатомов вещества островков. В этих экспериментах было показано, что температурные зависимости скорости роста и растворения островков определяются разными энергиями активации: энергия активации процесса растворения получалась приблизительно в 2—3 раза более высокой, чем в процессе роста. Такая асимметрия роста и растворения при известных значениях $\bar{\mu}$ и μ_R , определяемых концентрациями адатомов, согласно (1.5), возможна лишь в случае, когда изменение направления процесса приводит к изменению лимитирующего его звена. Представляется вероятным, что скорость роста островков лимитируется поверхностной гетеродиффузией, а скорость растворения — граничной кинетикой, т. е. скоростью эмиссии атомов островками.

Располагая выражениями для потоков, можно рассмотреть задачи о взаимодействии островка с газом адатомов при конкретных предположениях о физических причинах, которые определяют разность $(\bar{\mu} - \mu_R)$. В качестве примера рассмотрим задачу о кинетике роста островка в форме сферического сегмента радиуса R , изменение которого определяется уравнением

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{J_s \omega}{R} \psi(\theta), \quad (1.6)$$

где $\psi(\theta) = 2 \sin \theta / (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$, θ — краевой угол, ω — атомный объем. Величина $(\bar{\mu} - \mu_R)$, фигурирующая в (1.4), в рассматриваемом

случае при малых пересыщениях может быть записана в виде

$$\bar{\mu} - \mu_R = kT \left(\frac{\delta \xi}{\xi_0} - \frac{\alpha}{R} \right) = \frac{2\gamma_1 \omega}{R^*} \left(1 - \frac{R^*}{R} \right), \quad (1.7)$$

где $\delta \xi = \bar{\xi} - \xi_0$, $\alpha = 2\gamma_1 \omega / kT$, $R^* = \alpha \xi_0 / \delta \xi$ — критический радиус, γ_1 — поверхностное натяжение вещества островка. Соотношений (1.4), (1.5а), (1.6) и (1.7) достаточно для того, чтобы получить следующее уравнение, определяющее временную зависимость скорости роста островка:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\psi_1(\theta)}{R^* R^2} \frac{\tilde{D}_S \gamma_1 \omega^2 N_0}{kT} \left(1 - \frac{R^*}{R} \right),$$

где $\psi_1(\theta) = \psi(\theta) / \sin \theta$.

Аналогично можно рассмотреть задачу о росте островка, некогда зародившегося на активном центре с зарядом q ^{19, 20} (см. раздел 4).

Обратим внимание на следующую особенность кинетики роста островков, которая связана с электростатическим взаимодействием заряженного центра с адатомами²⁰. Это взаимодействие можно представить себе как уменьшение потенциального барьера при диффузии адатома к центру на величину

$$\Delta Q = \frac{\partial u(r)}{\partial r} \frac{a}{2}, \quad (1.8)$$

где $u(r) = -pq^2/r^4$ — энергия взаимодействия между центром и адатомом, которую можно представить в виде энергии взаимодействия диполя с точечным зарядом, p — коэффициент поляризации адатома. В связи с сильной зависимостью $u(r)$ может оказаться, что при некотором $r = R_0$ величина $\Delta Q = Q_M$ — энергии миграции адатома. Это означает, что, попадая внутрь круга $r = R_0$, адатом будет безактивационно перемещаться к заряженному центру. Радиус R_0 «зоны захвата» адатома центром следует из (1.8):

$$\frac{R_0}{a} = \left(\frac{2pq^2}{a^4 Q_M} \right)^{1/5}, \quad (1.9)$$

и при разумном соотношении между константами может значительно превзойти параметр решетки. Так, при $p \approx 10^{-23} \text{ см}^3$ ²¹, $q \approx 5e = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ CGSE}$, $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $Q_M = 0,3 \text{ эв}$ получаем $R_0/a \approx 3 - 4$.

Подобная же оценка получается, если предположить наличие у адсорбированного атома эффективного заряда \tilde{q} , и записать $u(r) = -q\tilde{q}/r$ как энергию кулоновского взаимодействия адатома с центром. При $q \approx 0,1 e \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ CGSE}$, получаем также $R_0/a \approx 3 - 4$.

Заметим, что обсужденное явление и факт существования зоны захвата подобны «мигающей» вакансии и зоне ее неустойчивости, применительно к объему кристалла, рассмотренным ранее в работах^{22, 23}.

2. Преобразование формы островка к равновесной. Коалесценция в режиме преобразования формы

Задачу о равновесной форме островка в общем виде с учетом анизотропии поверхностного натяжения удобно рассмотреть, пользуясь построением типа построения Вульфа²⁴⁻²⁵, учитывая при этом, что, в отличие от свободных поверхностей, имеющих поверхностное натяжение γ_1 , поверхность контакта островков — подложка должна рассматриваться как имеющая натяжение $\gamma_{12} - \gamma_2$, где γ_{12} — натяжение межфазной границы, γ_2 — поверхностное натяжение вещества подложки. Такое определение натяжения этой поверхности следует из вариации свободной поверхностной

энергии системы островков — подложка ²⁶:

$$\delta F_S = \delta \int_{S_{12}} (\gamma_{12} - \gamma_2) dS + \delta \int_{S_1} \gamma_1 dS = 0. \quad (2.1)$$

При записи (2.1) учтено, что $dS_{12} = -dS_2$; индекс 1 относится к веществу островка, 2 — к веществу подложки. Пример соответствующего построения дан на рис. 1. Заметим, что аналогичное построение, выпол-

ненное применительно к аморфному островку, приводит к известному правилу, определяющему краевой угол $\theta = \arccos [(\gamma_2 - \gamma_{12})/\gamma_1]$.

Точное решение задачи о преобразовании произвольной формы островка к равновесной встречает значительные математические трудности. Легко, однако, оценить характерные времена преобразования формы островка, имеющего в разных измерениях разные размеры, отличающиеся мало, так, что самопроизвольный распад на более мелкие островки термодинамически невыгоден ²⁷.

Обсудим кинетику становления равновесной формы островка в изотропном приближении. Перенос массы, необходимый для становления изомерной формы, вообще говоря, может происходить либо объемной, либо поверхностной самодиффузией, либо диффузией через газ. Поверхностные потоки будут, однако, определяющими, когда $R < \tilde{R} = D_s a / D_v \dot{\gamma}$ (D_s и D_v — коэффициенты поверхностной и объемной самодиффузии). Даже в области вы-

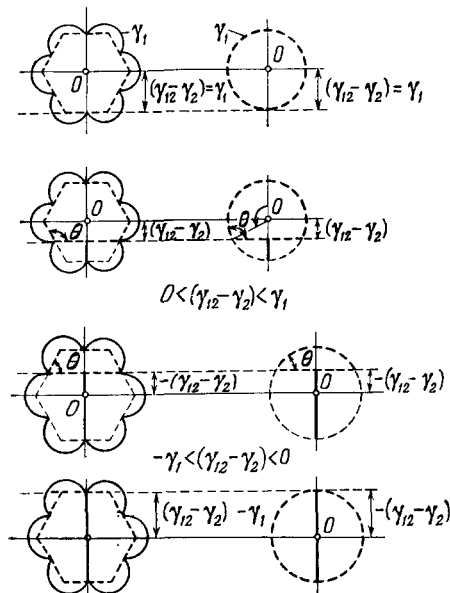


Рис. 1. Примеры построения Вульфа для определения равновесной формы островка на подложке при различных соотношениях между γ_1 , γ_2 и γ_{12} .

Справа — γ_1 изотропно, слева — γ_1 анизотропно ²⁸.

соких температур, когда отношение D_s/D_v имеет минимальное значение ($\approx 10^4$), величина $\tilde{R} \approx 10^{-4}$ см. Это означает, что в реальных ОП интересующие нас потоки являются поверхностными.

Оценки характерного времени τ становления изомерной формы мы выполним, полагая, что поверхностные потоки могут ограничиваться не собственно кинетикой самодиффузии адатомов по поверхности островка, но и скоростью отрыва атомов от участков поверхности с кривизной K , которая больше усредненной кривизны \bar{K} , или пристраивания их к участкам с кривизной, меньшей средней. Среднюю кривизну островка естественно определить выражением $\bar{K} = \int K(S) dS / \int dS$, где $K(S)$ —

локальная кривизна участка поверхности dS . Скорость эмиссии (встраивания) мы будем характеризовать величиной удельного граничного потока β' , нормированного на единичную поверхность островка ($|\beta'| = \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$) ^{13, 14}.

Поток адатомов вдоль поверхности островка можно записать в виде $J_a = -D'_\mu \nabla \mu_a$, где μ_a — химический потенциал адатомов, отсчитанный от значения μ_0 для атомов в островке бесконечных размеров, $D'_\mu = D_s N'_0 / kT$, N'_0 — поверхностная плотность атомов островка. Значение

μ_a в каждой точке поверхности островка, вообще говоря, отличается от локального значения химического потенциала атомов островка $\mu_s = K\gamma_1\omega$ ²⁸ (так же отсчитываемого от значения μ_0); именно поэтому встраивание (эмиссия) адатомов может лимитировать процесс преобразования формы. При этом $\mu_a > \mu_s$ в областях с $K < \bar{K}$ и $\mu_a < \mu_s$ в областях, где $K > \bar{K}$.

Несложный расчет приводит к следующей оценке величины τ :

$$\tau \approx kT \frac{\bar{R}^4}{\bar{D}_s' \gamma_1 \omega^2 N_0}, \quad \bar{D}_s' = \frac{D_s' \beta_s' a^2 R^2}{D_s' + \beta_s' a^2 R^2}, \quad (2.2)$$

где $\beta_s' = \beta' \xi_0'$; ξ_0' — равновесная концентрация собственных адатомов на поверхности островка.

Рассмотрим предельные случаи ограничения скорости преобразования формы островка.

а) $D_s' \ll \beta_s' a^2 R^2$. Скорость ограничивается поверхностной самодиффузией. В этом случае $\bar{D}_s' \approx D_s'$ и $\tau \sim R^4$.

б) $D_s' \gg \beta_s' a^2 R^2$. Скорость преобразования формы островка ограничивается скоростью встраивания или эмиссии адатомов. В этом случае $\bar{D}_s' = \beta_s' a^2 R^2$ и характерное время релаксации формы равно $\tau \approx kTR^2/\beta_s' \gamma_1 \omega^2$, т. е. $\tau \sim R^2$.

Оценим τ для металлических островковых пленок в предположении, что процесс ограничивается диффузией. Полагая в (2.2) $R \approx 10^{-6}$ см, $kT \approx 10^{-13}$ эрг, $D_s' \approx 10^{-8}$ см²/сек, $\gamma_1 \approx 10^3$ эрг/см², $\omega^2 N_0 \approx 10^{-30}$ см⁴, получаем $\tau \approx 10^{-3}$ сек. Если же $R \approx 10^{-4}$ см, то $\tau \approx 10^5$ сек. Приведенные оценки, сделанные в предположении об изотропности γ_1 , могут быть использованы и в случае, когда островок имеет кристаллическую огранку, в связи с тем, что характерная разница химических потенциалов, определяющая соответствующие потоки, оказывается слабо чувствительной к деталям геометрии островка. В этом случае, однако, более вероятно, что время релаксации формы будет определяться величиной удельного граничного потока в связи с затрудненностью эмиссии (встраивания) адатомов на зеркально гладких плоскостях, ограничивающих островок.

Часто в процессе формирования ОП островки имеют дископодобную форму с краевым углом меньше равновесного²⁹⁻³¹. В этом случае релаксация формы к равновесной приведет к стягиванию островка, уменьшению площади контакта с подложкой. Такой процесс иногда называют автокоалесценцией³⁰.

Близко расположенные неизомерные островки, преобразуя свою форму к изомерной, могут соприкоснуться и диффузионно слиться. Это произойдет, если расстояние между соседними неизомерными островками меньше, чем сумма радиусов островков равновесной формы. Легко оценить характерное время диффузионного слияния τ_c соприкоснувшихся островков, полагая для простоты, что их объемы одинаковы. В этом случае, в соответствии со смыслом происходящих процессов, для получения интересующей нас оценки можно воспользоваться формулой (2.2). Малость величины τ_c создает иллюзию «жидкоподобной» коалесценции, которая многократно экспериментально наблюдалась³²⁻³⁴ при исследовании кинетики роста ОП in situ.

Если краевой угол достаточно велик ($\theta \approx \pi$), время слияния островков можно определить более точно, воспользовавшись соотношением, описывающим кинетику спекания сфер механизмом поверхностной диффузии³⁵:

$$x^6 \approx 25 \frac{D_s' \gamma_1 \omega^2 N_0}{kT} R^2 t, \quad (2.3)$$

где x — радиус контактного перешейка, R — исходный радиус сфер. Полагая в (2.3) $x \approx R$, получаем для времени τ выражение, отличающееся от (2.2) множителем 25 в знаменателе.

Слияние островков часто сопровождается рекристаллизацией, при которой один из островков принимает ориентацию другого, имеющего меньшую свободную поверхностную энергию (с учетом границы островков — подложка). Так как отличие химических потенциалов атомов в контактирующих островках обратно пропорционально размеру островков, должен иметь место размерный эффект при рекристаллизации ОП (и вообще тонких пленок). Оценки показывают, что предсказываемый размерный эффект может экспериментально наблюдаться.

3. Двумерная диффузионная коалесценция на гладкой поверхности монокристалла

Основная идея расчета кинетики процесса восходит к работе Лифшица и Слезова³⁶, в которой построена теория коалесценции ансамбля включений в объеме кристалла. Согласно идеям работы³⁶, изменение радиуса данного островка со временем является следствием его диффузионного взаимодействия не с ближайшими соседями, а с обобщенным диффузионным полем. Применительно к двумерному ансамблю островков речь идет либо об обобщенном резервуаре атомов в трехмерной газовой фазе над поверхностью островковой пленки, либо об обобщенном поле адатомов.

Обобщенное диффузионное поле можно характеризовать некоторой концентрацией адатомов $\bar{\xi}$, зависящей от функции распределения $f(R, t)$ островков по размерам и находящейся в равновесии с островками, имеющими критический размер R^* . Островки с радиусом $R < R^*$ растворяются в диффузионном поле, так как вблизи них равновесная концентрация адатомов $\xi_R > \bar{\xi}$, а островки с $R > R^*$ — растут, так как для них $\xi_R < \bar{\xi}$. Сформулированная модель справедлива, если не теряет смысла понятие «диффузионное поле», т. е. двумерная плотность островков удовлетворяет неравенствам $[4(\bar{R} + \lambda)^2]^{-1} < N_s < (4\bar{R}^2)^{-1}$.

Задача о кинетике диффузионной коалесценции ансамбля островков сводится к решению уравнения непрерывности в пространстве размеров для функции $f(R, t)$,

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left[\bar{f}(R, t) \frac{dR}{dt} \right] = 0, \quad (3.1)$$

с учетом (I.4) из введения (гл. I).

Метод, развитый в³⁶, позволяет получить решение системы (3.1), (I.4), если известна зависимость от R величины dR/dt — скорости изменения со временем радиуса отдельного островка, находящегося в диффузионном поле средней концентрации атомов вещества островков.

Рассмотрим различные механизмы процесса двумерной коалесценции.

а) Диффузия атомов в газовой фазе. Изменение радиуса островка со временем в этом случае определяется выражением³⁷

$$\left(\frac{dR}{dt} \right)_g \approx \frac{\bar{D}_g}{R} (n - n_R) = \frac{\bar{D}_g}{R} \omega \frac{\alpha n_0}{R^*} \left(1 - \frac{R}{R^*} \right), \quad (3.2)$$

где $n = n_0 [1 + (\alpha/R^*)]$, $n_R = n_0 [1 + (\alpha/R)]$, $\bar{D}_g = D_g \beta' \omega R / (D_g + \beta' \omega R)$, D_g — коэффициент диффузии в газе, $n_0 = p_0/kT$, p_0 — давление насыщенных паров вещества островка. Как следует из (3.2), зависимость dR/dt от R различна в двух предельных случаях ограничения скорости островка.

1) $D_r \ll \beta' \omega R$. В этом случае величина $\bar{D} \approx D_r$. Асимптотический закон $\bar{R}(t)$ определяется формулой *)

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + \frac{D_r \gamma_1 \omega^2 p_0}{(kT)^2} t, \quad (3.3)$$

где R_0 — средний радиус островков в ансамбле в исходном состоянии.

2) $D_r \gg \beta' \omega R$. В этом случае $\bar{D}_r \approx \beta' \omega R$, и асимптотический закон имеет вид

$$\bar{R}^2 = \bar{R}_0^2 + \frac{\beta' \gamma_1 \omega^3 p_0}{(kT)^2} t. \quad (3.4)$$

б) Д и ф ф у з и я а д а т о м о в п о п о в е р х н о с т и. Как видно из (1.4) — (1.6), выражения для dR/dt и, следовательно, асимптотические законы изменения $\bar{R}(t)$ при этом механизме оказываются зависящими от соотношения между средним радиусом основания островков \bar{R}_1 и средней длиной диффузионного пути λ адатома по поверхности подложки. Выпишем законы $\bar{R}(t)$ ³⁷ для практически важных предельных случаев:

1) $\bar{R}_1 \ll \lambda$; $D_s \ll \beta_s a^2 R_1 \ln(\lambda/R_1)$: (режим диффузионного контроля):

$$\bar{R}^4 = \bar{R}_0^4 + \frac{\psi_1(\theta)}{\ln(\lambda/R_1)} \frac{D_s \gamma_1 \omega^2 N_0}{kT} t, \quad (3.5)$$

где $\psi_1(\theta) = \psi(\theta)/\sin \theta$;

2) $\bar{R}_1 \ll \lambda$; $D_s \gg \beta_s a^2 R_1 \ln(\lambda/R_1)$:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + \frac{\psi(\theta) \beta_s \gamma_1 \omega^2}{kT} t; \quad (3.6)$$

3) $\bar{R}_1 \gg \lambda$; $D_s \ll \beta_s a^2 \lambda$:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + \frac{\psi(\theta) D_s \gamma_1 \omega^2 N_0}{\lambda kT} t; \quad (3.7)$$

4) $\bar{R}_1 \gg \lambda$; $D_s \gg \beta_s a^2 \lambda$. В этом случае закон изменения $\bar{R}(t)$ совпадает с (3.6).

Полученные выражения (3.3) — (3.7), определяющие изменения $\bar{R}(t)$, позволяют найти законы изменения двумерной плотности островков, $N_s(t)$, со временем для каждого из рассмотренных случаев. Так как количество вещества, содержащееся в островках, существенно больше, чем находящееся на поверхности в виде отдельных адатомов, можно в (1.1) опустить Q_0 и записать $Q = \kappa N_s(0) \bar{R}_0^3 = \kappa N_s(t) \bar{R}^3(t)$, откуда

$$N_s(t) = N_s(0) \frac{\bar{R}_0^3}{\bar{R}^3(t)}.$$

Как следует из расчета, асимптотические функции распределения островков по размерам в каждом из рассмотренных случаев не зависят от исходного распределения и имеют следующий вид:

$$f_n(R, t) = \frac{N_s(t)!}{\bar{R}(t)} P_n(u), \quad u = \frac{R}{\bar{R}}.$$

Функции $P_n(u)$ оказываются одинаковыми для одинаковых показателей степени n ($n = 2, 3$ или 4), определяющих закон изменения $\bar{R}(t)$,

) Как показано в работе ³⁶, средний радиус \bar{R} островков в ансамбле практически совпадает с критическим радиусом R^ .

и зависят лишь от безразмерного отношения $u = R/\bar{R}$ ³⁶⁻⁴⁰. Табулированные асимптотические функции $P_n(u)$ изображены на рис. 2.

Формулы (3.3) — (3.7) дают принципиальную возможность измерять кинетические коэффициенты, контролирующие процесс коалесценции, по известному закону изменения $\bar{R}(t)$ и виду асимптотической функции распределения островков по размерам.

Экспериментально двумерная коалесценция в металлических ОП с эффективной толщиной от 10^{-8} до 10^{-5} см наблюдалась на различных

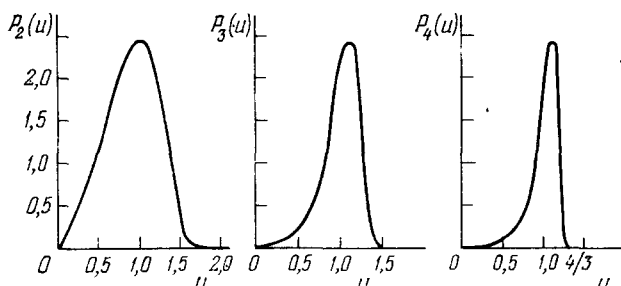


Рис. 2. Асимптотические функции распределения $P_2(u)$, $P_3(u)$ и $P_4(u)$.

подложках электронно-микроскопически⁴⁰⁻⁴⁴ и при помощи оптической микроскопии⁴⁵⁻⁴⁷. Типичные фотографии, иллюстрирующие последовательные стадии коалесценции и соответствующие им функции распределения островков по размерам, приведены на рис. 3 и 4.

Основные трудности интерпретации полученных экспериментальных результатов связаны с определением механизма и лимитирующего звена

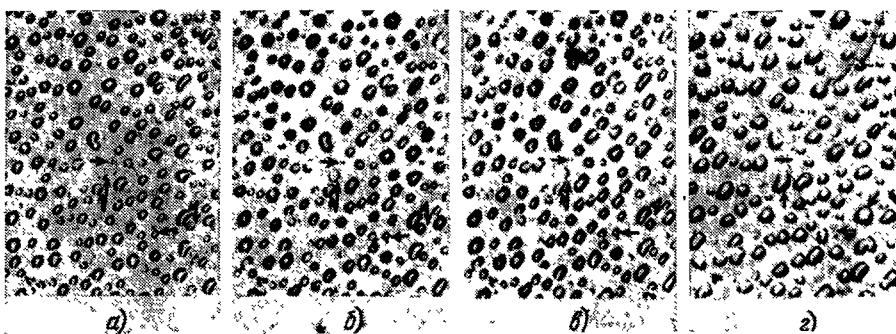


Рис. 3. Последовательные стадии коалесценции в ОП серебра на поверхности никеля $T = 850^\circ\text{C}$, t (час): 0 (а), 1,5 (б), 4,2 (в) и 8,2 (г). Стрелками указаны некоторые растворяющиеся и сливающиеся островки. $\times 300^{48}$.

процесса. Сравнивая между собой выражения, определяющие dR/dt для различных механизмов, можно показать³⁷, что для большинства металлических островковых пленок при $T \approx T_{\text{пл}}/2$ ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления вещества островков) основным механизмом коалесценции является механизм поверхностной гетеродиффузии.

Определение лимитирующего звена процесса является более сложной задачей. Если выполняется неравенство $\bar{R} \ll \lambda$, диффузионная и граничная кинетика дают разные законы изменения $\bar{R}(t)$ (см. формулы (3.5)

и (3.6)) и разный характер распределения островков по размерам (см. рис. 3), что позволяет определить лимитирующее звено. Если же $\bar{R} \gg \lambda$, то и диффузионная и граничная кинетика дают одинаковый закон $\bar{R}^3 \sim t$ (см. (3.7) и (3.6)), что затрудняет соответствующий вывод. Можно, однако, утверждать, что в ансамблях островков с малыми (по сравнению с $D_S/\beta_S a^2$) расстояниями \bar{l} между ними лимитирующим звеном процесса

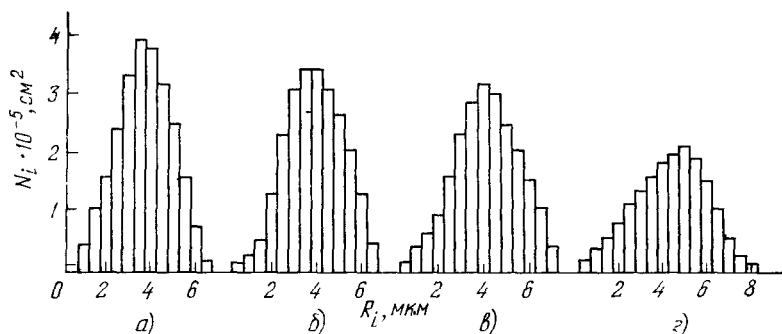


Рис. 4. Гистограммы распределения островков по размерам, соответствующие рис. 3.

является граничная кинетика. С увеличением \bar{l} будет расти сопротивление диффузионного звена и оно станет лимитирующим.

Коэффициенты поверхностной гетеродиффузии находились по кинетике двумерной коалесценции в работах ^{46, 47}, где по условиям эксперимента скорость коалесценции определялась не граничной, а диффузионной кинетикой. По данным этих опытов согласно (3.5) можно определить коэффициент $D_S = D_a \xi_0$. Данные о коэффициентах гетеродиффузии D_S , полученные из опытов по коалесценции, приведены в табл. I на стр. 506. Коэффициенты, определенные в ⁴⁷ по кинетике коалесценции, близки к полученным методом меченых атомов ⁴⁸. Заметим, что полученные в опытах по коалесценции (Ni, Ag, Au) сравнительно большие энергии активации поверхностной гетеродиффузии ($Q_S \approx 30 - 50$ ккал/моль) определяют температурную зависимость коэффициента $D_S = D_a \xi_0$ и складываются из энергии миграции адатома Q_M и энергии его образования Q_0 , которая может превосходить Q_M .

4. Коалесценция электрически заряженных островков

Островки могут оказаться заряженными либо вследствие частичной ионизации молекулярного пучка ²⁹, из которого формировалась ОП, либо из-за наличия на поверхности диэлектрической подложки электрически заряженных центров, которые являются центрами зародышеобразования в процессе формирования ОП ^{49, 50}. Наличие эффективного заряда q вне зависимости от его знака изменяет равновесную концентрацию адатомов вблизи островков, так как кроме сжимающего лапласовского давления $\approx 2\gamma_1/R$ появляется растягивающее «электростатическое» давление $\approx q^2/2\pi R^4$. Поэтому выражение, определяющее ξ_R , имеет вид ⁵¹

$$\xi_R = \xi_0 \left(1 + \frac{\alpha}{R} - \frac{s}{R^4} \right), \quad (4.1)$$

где $s = q^2\omega/2\pi kT$ (рис. 5, а). Как видно из (4.1), влияние заряда существенно при R порядка \tilde{R} . Величину \tilde{R} можно определить, сравнивая второе и третье слагаемые в (4.1):

$$\tilde{R} = \left(\frac{s}{\alpha}\right)^{1/3} = \left(\frac{q^2}{4\pi\gamma_1}\right)^{1/3}. \quad (4.2)$$

Вблизи островка с $R \approx \tilde{R}$ равновесная концентрация адатомов совпадает с ξ_0 . При $q \approx (5-10)e$ (e — элементарный заряд), $\gamma_1 \approx 10^3$ эрг/см², получаем $\tilde{R} \approx 10^{-7}$ см.

С учетом (4.1) для случая диффузионного контроля из (1.7) легко получить следующую зависимость dR/dt от R :

$$\frac{dR}{dt} \approx \frac{D_S N_0 \omega \psi_1(\theta)}{R^2} \left(\frac{\delta\xi}{\xi_0} - \frac{\alpha}{R} + \frac{s}{R^4} \right), \quad (4.3)$$

из которой видно, что имеются два критических радиуса, $R_1 \approx \tilde{R}$ и $R_2 \approx R^* = \alpha/(\delta\xi/\xi_0)$ (рис. 5, б). Островки с $R = R_1$ должны быть устойчивыми по отношению к диффузионному растворению и росту, так как

согласно (4.1) с уменьшением их размера ξ_R уменьшается, а с увеличением размера ξ_R растет. Критический радиус R_2 , как и R^* , термодинамически неустойчив.

Стабилизация заряженных металлических островков с $R \approx \tilde{R}$ может быть описана и как эффект квантовый, так как металлический островок малых размеров является потенциальной ямой для локализованных в ней электронов, определяющих избыточный заряд. Квантовомеханический расчет⁵¹, учитывающий наличие одного электрона в островке, приводит к следующей оценке \tilde{R} :

$$\tilde{R} \approx \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\gamma_1} \right)^{1/4},$$

где m — масса электрона, \hbar — постоянная Планка. При $\gamma_1 \approx 10^3$ дн/см, $\tilde{R} = 10^{-7}$ см.

Стабилизированный зарядом островок подобен фазону Кривоглаза^{52, 53}.

Рис. 5. Схематическая зависимость ξ_R (а) и dR/dt (б) от радиуса заряженного островка (сплошные кривые) и свободного от заряда (штриховые кривые) (из⁵¹).

В связи с устойчивостью критического размера R_1 , диффузионная коалесценция ансамбля заряженных островков должна отличаться следующими особенностями. Функция распределения островков по размерам должна описываться кривой с двумя максимумами. Размытость первого из них, который расположен вблизи \tilde{R} , зависит от распределения островков по степени их заряженности. Второй максимум описывает распределение по размерам тех островков, радиус которых достаточно велик для того, чтобы влиянием зарядов можно было пренебречь.

Процесс коалесценции в ансамбле заряженных островков должен происходить медленнее, чем при отсутствии заряда. Заряженные островки подкритических размеров по мере приближения их размера к \bar{R} перестают растворяться, в то время как незаряженные растворяются тем быстрее, чем меньше их радиус. С увеличением среднего размера островка влияние их заряженности на процесс коалесценции уменьшается.

Замедление процесса коалесценции в ОП золота на поверхности NaCl со средним размером островков $\bar{R} \approx 10^{-7}$ см по сравнению с ОП с $\bar{R} \approx 10^{-5}$ см экспериментально наблюдалось в работе ⁵¹ (рис. 6). Количество

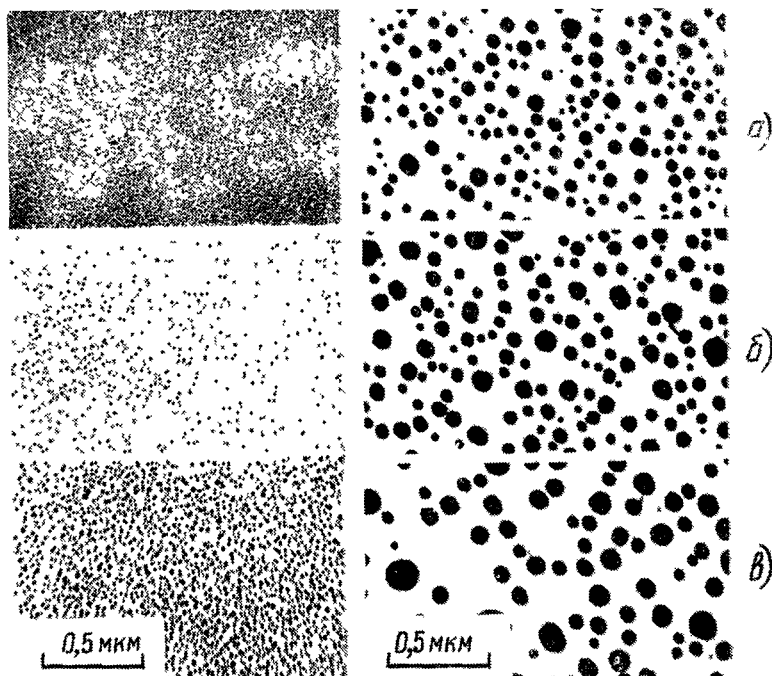


Рис. 6 Последовательные стадии в коалесценции в ОП разной дисперсности (Au на NaCl)⁵¹.

$T = 410^\circ\text{C}$, t (мин) 0 (а), 20 (б) и 60 (в).

вещества, перераспределенное между островками в пленке с $\bar{R} \approx 10^{-5}$ см оказалось при одинаковых температурных и временных режимах в 10^4 раз больше, чем в ОП с $\bar{R} \approx 10^{-7}$ см, что может быть объяснено возможным влиянием заряженных дефектов поверхности подложки на перенос массы.

Следует заметить, что заряженные центры, хаотически расположенные на поверхности кристалла, могут играть роль локализованных стоков диффундирующих адатомов ^{51, 54, 55}.

5. Коалесценция на шероховатой поверхности. Одномерная коалесценция

Поверхность произвольного сечения кристалла, как известно ^{11, 56}, покрыта ступенями естественной шероховатости, наличие которых должно влиять на процесс диффузионной коалесценции в ОП. Для того чтобы выяснить механизм такого влияния, обсудим роль изолированной атомной

ступени в процессе коалесценции ансамбля островков, расположенных вдоль нее. В реальной ситуации, если расстояние между ступенями существенно меньше линейного размера островка, островок располагается на множестве идентичных ступеней. В условиях термодинамического равновесия у каждой ступени будет происходить адсорбция адатомов вещества островков в меру коэффициента адсорбции χ . Вследствие адсорбции концентрация адатомов у ступени $\xi_l = \chi \xi_0$, и коэффициент «линейной гетеродиффузии» равен $D_{s,l} = D_l \xi_l$, где D_l — коэффициент броуновской миграции атомов, адсорбированных у ступеней. При надлежащей величине χ может оказаться, что $D_{s,l} \gg D_s$ даже в случае, когда $D_l < D_a$. В связи с этим диффузионный перенос массы между островками, расположенными в непосредственном соседстве вдоль ступени, будет более

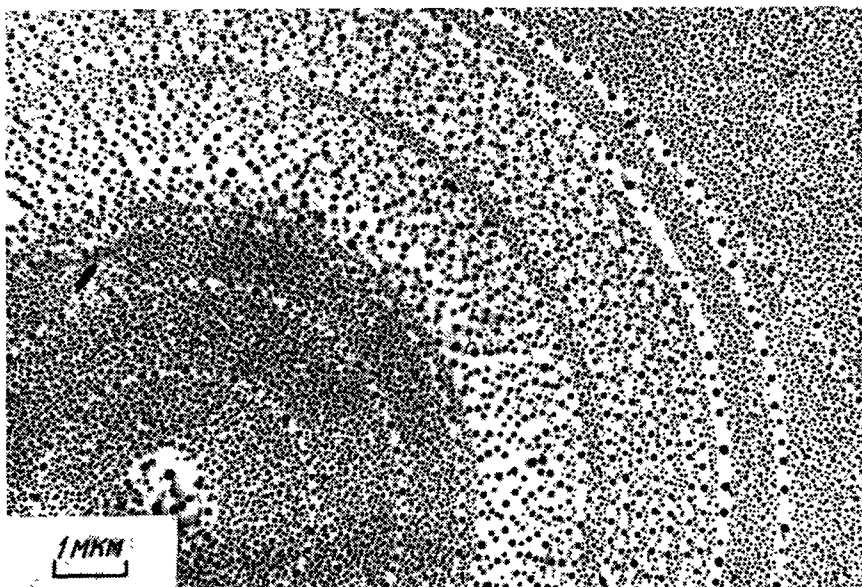


Рис. 7. Островки золота на гладких и ступенчатых участках поверхности LiF после отжига при $T = 380^\circ\text{C}$ в течение 20 час (из ⁵⁸).

интенсивным, что приведет к большему укрупнению островков на ступени по сравнению с ансамблем, который при прочих равных условиях расположен на «гладких» участках поверхности.

Наличие вблизи ступени полосы, где концентрация адатомов повышена, создает условия, благодаря которым совокупность островков, расположенных вдоль ступени, становится ансамблем взаимодействующих островков.

Критерий преимущественности «линейных» потоков адатомов к островку по сравнению с двумерными определяется очевидным соотношением ³⁷

$$m\chi \gg \pi \frac{D_a}{D_l} \frac{R}{a} \frac{d_l}{d_s},$$

где d_l и d_s — соответственно характерные расстояния, вдоль ступени и на поверхности, определяющие изменение концентрации адатомов от ξ до равновесной с данным островком, m — число ступеней, «пересекающих» островок.

Задача о линейной коалесценции рассматривалась в работах ^{37, 57} при разных предположениях о соотношении между D_a и D_l . В ⁵⁷ расчет кинетики коалесценции проводился в предположении, что $D_l \gg D_a$ в пренебрежении эффектом адсорбции. В ³⁷ предполагалось, что $D_l < D_a$, но коэффициент адсорбции достаточно велик. Результаты расчетов ^{37, 57} состоят в следующем.

Если число ступеней, «пересекающих» островков, фиксировано, а расстояние между островками $\bar{l} \gg \lambda_l$ — длины диффузионного пути атома,

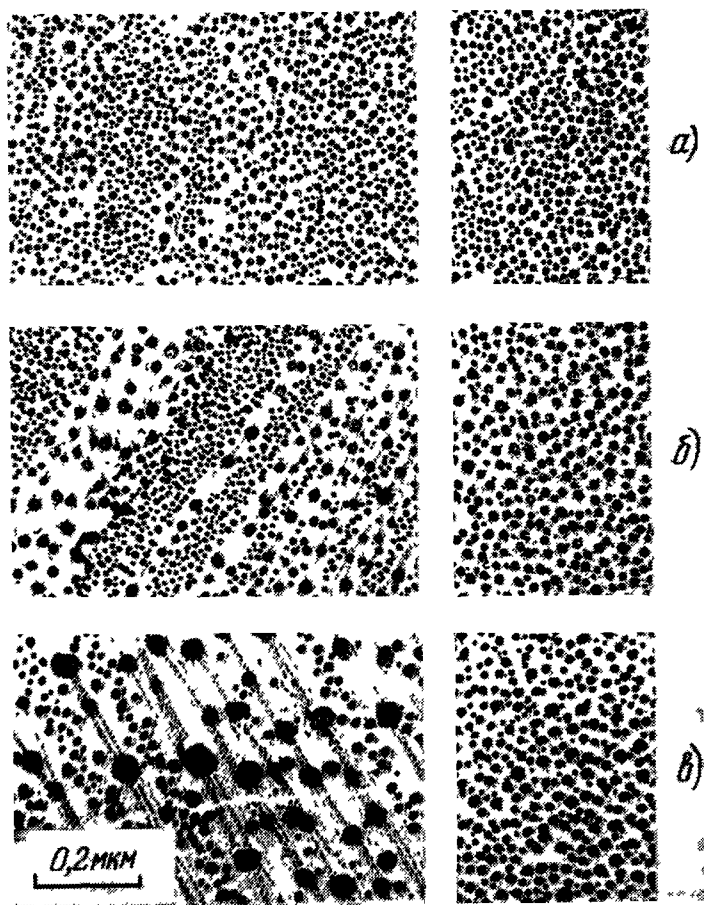


Рис 8. Последовательные стадии коалесценции островков Au на гладких (справа) и ступенчатых участках поверхности LiF (из ⁵⁸)
 $T = 380^\circ \text{C}$ t (час) 0 (а), 6 (б) и 20 (в)

адсорбированного у ступени, — то асимптотический закон изменения со временем среднего размера островков, расположенных вдоль линии, имеет вид $\bar{R}^4 \sim t$, вне зависимости от того, диффузионная или граничная кинетика ограничивает скорость процесса. Если островки расположены на шероховатой поверхности и число ступеней, пересекающих островков, пропорционально его радиусу, закон имеет вид $\bar{R}^3 \sim t$. В случае $\bar{l} \ll \lambda_l$ из условия постоянства количества вещества в островках, расположенных вдоль ступени, следует, что $\bar{l} \sim 1/\bar{R}^3$, в результате чего получается закон $\bar{R}^7 \sim t$.

Преимущественная роль «линейной» диффузии в процессе коалесценции островковых пленок золота на поверхности (100) монокристалла LiF, содержащей ступени, экспериментально наблюдалось в работе⁵⁸. Проводившиеся опыты были дифференциальными и заключались в одновременном наблюдении в пределах одного образца за коалесценцией в островковой пленке, располагающейся на шероховатых и гладких участках поверхности. На рис. 7 приведена фотография, иллюстрирующая распределение островков золота на различных участках поверхности холмика роста, образованного круговыми концентрическими слоями, имеющими приблизительно одинаковую высоту ($\approx 5 \cdot 10^{-7}$ см). Островки, расположенные вдоль ступеней, ограничивающих слои, после отжига образца оказываются значительно большими по размерам, чем те, которые располагаются на гладких террасах между ступенями. Типичная последовательность электронномикроскопических фотографий, иллюстрирующая процесс коалесценции островков на гладких и шероховатых участках поверхности, приведена на рис. 8.

6. Коалесценция на поверхности поликристалла

При описании процесса коалесценции островков на поверхности поликристалла с покоящимися границами зерен необходимо учитывать две принципиальные особенности, обусловленные поликристалличностью образца. Одна из них заключается в наличии межзеренных границ, которые могут быть стоками адатомов и в том случае, если вещество островков нерастворимо в объеме подложки. Вторая особенность состоит в том, что межфазная энергия островков — подложка и собственно поверхностная энергия зерна различны на поверхности разноориентированных соприкасающихся зерен.

Оба перечисленных обстоятельства могут существенно повлиять на кинетику коалесценции. Обсудим это влияние.

а) Граница — сток. В связи с тем, что к границе, являющейся совершенным стоком, будет направлен поток адатомов, источником которых являются островки, вблизи границы островки будут растворяться, и с обеих сторон возникнут зоны, свободные от островков. Ширина зон $\zeta_i(t)$ ($i = 1, 2$) со временем изменяется по закону

$$\frac{d\zeta_i}{dt} = -J_i \frac{\omega}{\bar{\mu}_i},$$

где $\bar{\mu}_i$ — эффективная толщина ОП, J_i — поток адатомов, который может быть определен после нахождения приграничного распределения химического потенциала, в стационарном режиме подчиняющегося уравнению

$$\Delta\mu_i = 0. \quad (6.1)$$

Это уравнение должно быть решено с учетом очевидных граничных условий

$$\mu_i(0) = \mu_0, \quad \mu_i(\zeta_i) = \bar{\mu}_i,$$

где $\bar{\mu}_i$ — среднее значение химического потенциала адатомов, соответствующее диффузионному полю вдали от границы. Из записанных уравнений можно получить закон⁵⁹

$$\zeta_i(t) = \frac{4}{\sqrt{3}} \left[\frac{\ln(\lambda/\bar{R})}{\Psi_1(0)} \right]^{1/8} \frac{(B_i t)^{3/8}}{h^{1/2}} \sim t^{3/8}, \quad (6.2)$$

где $B_i = D_{si} \gamma_1 \omega^2 N_0 / kT$, D_{si} — коэффициент гетеродиффузии на поверхности i -го зерна.

б) Учет отличия ориентации соседних зерен. С целью упростить задачу, предположим, что межзеренная граница не является стоком адатомов. В этом случае отличие в ориентации соседних зерен, являясь причиной отличия химических потенциалов адатомов, определит их поток, направленный от зерна к зерну через границу. Этот поток, очевидно, приведет к формированию зоны на зерне 1, где объем вещества в островках со временем возрастет, и зоны, свободной от островков, на зерне 2. Для нахождения соответствующего потока уравнение (6.1) должно быть решено с учетом следующих граничных условий:

$$\begin{aligned}\mu_i(-\xi_1) &= \bar{\mu}_1, & \mu_2(\xi_2) &= \bar{\mu}_2, \\ \mu_1(0) &= \mu_2(0), & D_{S1}\nabla\mu_1(0) &= D_{S2}\nabla\mu_2(0).\end{aligned}$$

Следуя схеме расчета, описанной выше, можно вычислить зависимости $\xi_1(t)$ и $\xi_2(t)$, возникающие в обсуждаемом процессе.

Величины $\xi_1(t)$ и $\xi_2(t)$ не независимы и изменяются со временем, подчиняясь следующему соотношению⁵⁹:

$$(\xi_2 + l)^2 = \frac{16}{3} \frac{B_2}{h} A t^{3/4} + l^2, \quad (6.3)$$

где

$$l = \frac{D_{S2}}{D_{S1}} \xi_1, \quad A = \left[\frac{\ln(\lambda_1/\bar{R}_1)}{\psi_1(\theta_1) B_1} \right]^{1/4} - \left[\frac{\ln(\lambda_2/\bar{R}_2)}{\psi_1(\theta_2) B_2} \right]^{1/4}.$$

Из (6.3) следует, что при $\xi_2 \gg l$ выполняется закон $\xi_2(t) \sim t^{3/8}$.

Формирование односторонней по отношению к границе зоны, свободной от островков, может привести к тому, что ОП окажется расположенной лишь на отдельных зернах, на которые диффузионно переконденсировались островки с поверхности иных зерен.

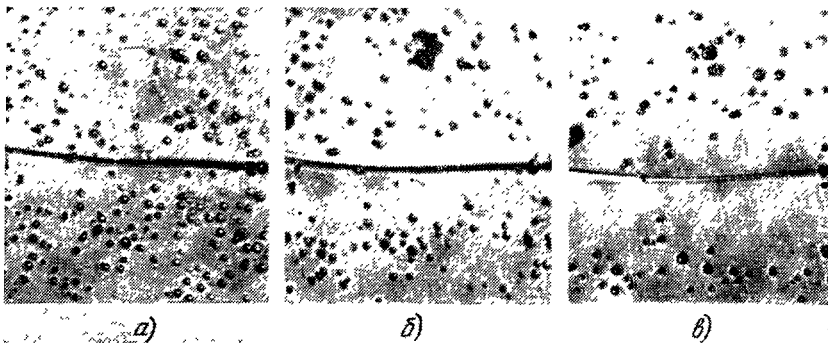


Рис. 9. Последовательные стадии формирования зон, свободных от островков, по обе стороны границы зерен (из⁵⁹).

ОП Cr на Cu. $T = 1000^\circ\text{C}$, $\times 500$; t (час): 3 (а), 5 (б) и 10 (в).

Описанные особенности коалесценции на поверхности поликристалла с покоящимися границами отчетливо наблюдались в опытах с ОП хрома на поверхности меди, серебра на поверхности никеля и меди на поверхности вольфрама⁵⁹. Выбор этих систем был обусловлен отсутствием в них взаимной растворимости. Типичные фотографии, иллюстрирующие последовательные этапы формирования зон, свободных от островков по обе стороны от границы зерен (случай А) и с одной стороны (случай Б) приведены на рис. 9 и 10.

Величины коэффициентов поверхностной гетеродиффузии в этих опытах находились по данным о зависимостях $\zeta^{8/3} = f(t)$ и по данным

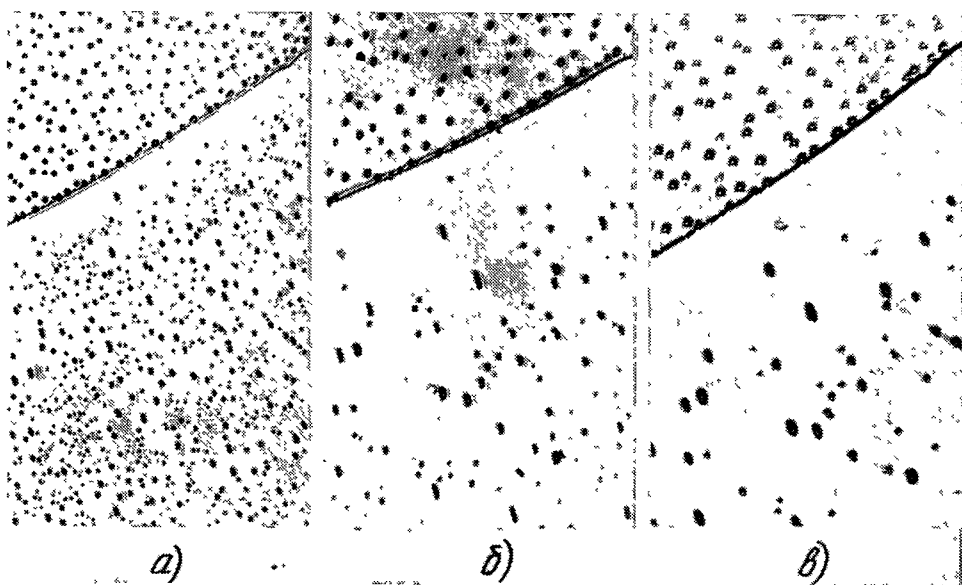


Рис. 10. Последовательные стадии формирования односторонней зоны вблизи границы зерен (из 59).

ОП Ag на Ni. $T = 800^\circ\text{C}$, $\times 200$, t (час) 1 (а), 9 (б) и 18 (в).

о кинетике коалесценции в области, удаленной от границ, где выполняется асимптотический закон $\bar{R}^4 \sim t$ (см. формулу (3.5)). Соответствующие значения D_S оказались близкими (табл. I).

Т а б л и ц а I

Система ОП — под- ложка	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Метод иссле- дования	Интервал значений D_S , $\text{см}^2/\text{сек}$	Q_S , ккал/моль	D_0 , $\text{см}^2/\text{сек}$	Лите- рату- ра
Au — NaCl	370—450	По коалесцен- ции	10^{-13} — 10^{-11}	52,0	$5 \cdot 10^4$	51
Ag — Ni	750—850	То же	$2 \cdot 10^{-8}$ — 10^{-7}	37,0	18	46
	700—850	» »	10^{-8} — 10^{-6}	60,0	$4 \cdot 10^5$	46
	800	» »	$2 \cdot 10^{-5}$ — $7 \cdot 10^{-5}$	—	—	59
	800	По росту од- ностор. зоны	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—	—	59
Ni — W	1200—1300	По коалесцен- ции	$1 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-5}$	30,0	$6 \cdot 10^{-1}$	47
Cr — Cu	1000	То же	$4 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	—	—	59
	1000	По росту дву- сторонней зоны	$3 \cdot 10^{-6}$ — $9 \cdot 10^{-6}$	—	—	59
Cu — W	950	По коалесцен- ции	$7 \cdot 10^{-8}$	—	—	59
	950	По росту од- носторон- ней зоны	$8 \cdot 10^{-8}$	—	—	59

7. Коалесценция, сопровождающаяся фазовым переходом

Принципиальная возможность роли фазового превращения в процессе коалесценции главным образом обусловлена тем обстоятельством, что, как известно, в области температур, близких к температуре фазового перехода, в островках, размер которых ниже некоторого критического R_r , равновесной будет высокотемпературная фаза⁶⁰⁻⁶². Это означает, что в ансамбле островков, находящихся в различных фазовых состояниях, в связи с отличием в размерах, островки, размер которых, изменяясь в процессе коалесценции, станет большим или меньшим критического, претерпят соответствующий фазовый переход. Легко установить связь критического размера с константами системы и температурой опыта.

Размер R_r определится из условия равенства химических потенциалов вещества в островках, находящихся в различных фазовых состояниях

$$\mu_0^I + \frac{2\gamma_1^I \omega^I}{R_r} = \mu_0^{II} + \frac{2\gamma_1^{II} \omega^{II}}{R_r}. \quad (7.1)$$

При температуре T , когда $\Delta T/\tilde{T} = (\tilde{T} - T)/\tilde{T} \ll 1$ (\tilde{T} — температура фазового перехода в массивных образцах), $\mu_0^I - \mu_0^{II} \approx q\Delta T/\tilde{T}$, где q — теплота фазового перехода⁶³. Учтя это и полагая $\omega^I \approx \omega^{II} \approx \omega$, из (7.1) получим

$$R_r = \frac{2\omega\Delta\gamma\tilde{T}}{q\Delta T}. \quad (7.2)$$

Так как $R_r \sim 1/\Delta T$, то при температуре, достаточно близкой к температуре фазового превращения, обсуждаемый эффект может наблюдаться в ансамбле достаточно крупных островков. Из известных измерений^{64, 65} следует, что температура плавления островков Al и Cu, радиус которых $\approx 10^{-6}$ см, оказывается пониженной приблизительно на 200 °C (см. также⁶⁶⁻⁶⁸).

Легко понять, что в описываемом процессе коалесценции со временем будет расти объем низкотемпературной фазы; при этом скорость увеличения объема V низкотемпературной фазы будет определяться диффузионными константами процесса коалесценции:

$$V(t) = \kappa \int_{R_r}^{\infty} f(R, t) R^3 dR = \kappa \int_{R_r/\bar{R}(t)}^{\infty} P_n(u) u^3 du,$$

где $\bar{R}(t)$, в зависимости от механизма коалесценции и лимитирующего звена процесса, определяется одним из соотношений (3.3)—(3.7). Выражения для $P_n(u)$ — содержатся в³⁷.

Обсуждаемый процесс фазового превращения в процессе коалесценции может быть усложнен тем, что островки, перешедшие через критический размер, могут не претерпевать превращения и сохраняться в метастабильной фазе в связи, например, с отсутствием зародыша, провоцирующего фазовый переход в островке⁶⁹. В этом случае может возникнуть ансамбль близко расположенных островков в метастабильной фазе. Дальнейшая судьба этого ансамбля и кинетика коалесценции в его пределах существенно изменится в тот момент, когда в силу случайных обстоятельств некоторые из островков претерпят превращение. В этом случае между атомами соседних островков появится разница химических потенциалов $\Delta\mu_f \approx q\Delta T/\tilde{T}$, определяющая направленный поток веществ к островку, находящемуся в равновесном фазовом состоянии.

Задача о коалесценции ансамбля островков, находящихся в метастабильном состоянии, заслуживает специального рассмотрения, главным образом в связи с тем, что разница химических потенциалов, обусловленная отличиями в фазовом состоянии, $\Delta\mu_{\text{ф}}$, обычно (при $\Delta T/\bar{T} \approx 10^{-1}$) существенно превосходит разницу в химических потенциалах островков, связанную с отличием в кривизнах ($\Delta\mu_{\text{ф}} \approx 10^4 \Delta\mu_R^{(40)}$).

Важная особенность обсуждаемой ситуации состоит в том, что в непосредственной близости от островка в стабильной фазе будет формироваться «дворик», свободный от островков метастабильной фазы, кинетика роста которого будет определяться теми же механизмами, что и процесс коалесценции^{45, 40, 70}.

III. АНСАМБЛЬ ДВИЖУЩИХСЯ ОСТРОВКОВ

Подобно движению макроскопических включений в объеме кристалла⁷¹ островки, расположенные на его поверхности, могут перемещаться как целое под действием силы, приложенной непосредственно к островкам, в режиме броуновской миграции или во внешних силовых полях. Это движение может в существенных чертах определить механизм и кинетику коалесценции островков и становления сплошной пленки. В данном разделе мы рассмотрим различные конкретные ситуации, в которых может осуществляться движение островков, механизмы этого движения и закономерности коалесценции в ансамбле движущихся островков.

8. Механизмы и кинетика

диффузионного движения островков

а) Движение под действием внешних сил и броуновское движение. В общем случае скорость движения островка и величина приложенной к нему силы F связаны соотношением

$$v = bF, \quad (8.1)$$

где b — подвижность, определяемая конкретным механизмом переноса массы, необходимого для движения островка. При определении подвижности следует различать две существенно различные ситуации: одна из них соответствует случаю, когда островок движется по зеркально гладкой поверхности подложки, профиль которой не искажен островком, а вторая — случаю, когда островок частично диффузионно «закапывается» в подложку^{56, 72} и в процессе движения остается частично погруженным в нее.

Движение по зеркально гладкой поверхности является процессом диффузионного скольжения, при котором перемещение вещества островков может быть следствием потоков вдоль границы островков — подложка, либо потоков объемной или поверхностной самодиффузии вещества островка.

Диффузионное граничное скольжение происходит в меру коэффициента граничной вязкости η , который является коэффициентом пропорциональности между тангенциальными напряжениями σ_t и градиентом скорости⁷³

$$\sigma_t = \eta \nabla v \approx \eta \frac{v}{\delta},$$

где δ — толщина границы островков — подложка. Полагая для оценки $\sigma_t \approx F/R^2$, получаем следующее выражение для подвижности островка:

$$b_{\eta} = \frac{\delta}{R^2 \eta}.$$

Величина коэффициента вязкости существенно определяется свойствами граничного слоя. Если последний достаточно «аморфизован», вязкость равна ⁷⁴ $\eta^0 \approx kT/D_{\text{гp}} \delta$, где $D_{\text{гp}}$ имеет смысл коэффициента диффузии вещества островка в граничном слое. В этом случае

$$b_{\text{гp}} = \frac{D_{\text{гp}}}{kT} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2. \quad (8.2)$$

Таким образом, скорость диффузионного граничного скольжения островка определяется соотношениями (8.1) и (8.2).

Заметим, что если граничный слой не полностью аморфизован, выражение для $b_{\text{гp}}$ должно оказаться зависящим от реальной структуры границы, которая в свою очередь может изменяться со временем. В литературе широко обсуждаются различные конкретные структуры граничных слоев ⁷⁵⁻⁷⁷.

Легко получить также выражения, определяющие подвижность островка в случаях, когда перенос массы осуществляется поверхностной (b_s) или объемной (b_v) самодиффузией ^{71, 78-81}:

$$b_s \approx \frac{D'_s}{kT} \left(\frac{a}{R} \right)^4, \quad b_v \approx \frac{D'_v}{kT} \left(\frac{a}{R} \right)^3, \quad (8.3)$$

где D'_s и D'_v — коэффициенты поверхностной и объемной самодиффузии вещества островка.

Численные оценки величины $b_{\text{гp}}$ выполнить практически невозможно из-за отсутствия данных о коэффициентах диффузии вдоль границы островков — подложка. Оценки b_s и b_v содержатся, в частности, в ⁷¹. В качестве примера приведем оценку b_s для островков меди с линейным размером $R \approx 3 \cdot 10^{-7}$ см. При $T = 400^\circ \text{C}$ $D'_s \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ ⁸² и $b_s \approx 70 \text{ см/сек} \cdot \text{дн}$. Эту оценку удобно использовать для вычисления времени τ , в течение которого островок с зарядом q_1 взаимодействует с активным центром, расположенным от островка на расстоянии l и имеющем заряд q_2 . Легко показать, что $\tau \approx l^3/3b_s q_1 q_2$. При $q_1 \approx q_2 \approx e$ и $l \approx 10^{-6}$ см, $\tau \approx 10^{-2}$ сек.

Движение «закопавшихся» островков должно определяться диффузионными потоками вещества подложки в условиях, когда надлежащий градиент химического потенциала атомов подложки обусловлен силой, приложенной к островку. В предположении, что форма лунки, в которой находится островок в процессе диффузионного движения, успевает подстраиваться к форме островка, обсуждаемый процесс качественно подобен движению в воде лодки, взятой на буксир.

Последовательное решение задачи о движении «закопавшегося» островка связано с большими математическими трудностями. Можно, однако, записать оценки соответствующих подвижностей, считая, что движение островка подобно движению включения в объеме (закопавшейся части островка) под действием внешних сил. Соответствующие оценки были ранее получены ⁷¹ и выглядят следующим образом:

1) потоки в объеме подложки

$$b'_v \approx \frac{D_v}{kT} \left(\frac{a}{R} \right)^3, \quad (8.4)$$

где D_v — коэффициент объемной самодиффузии атомов подложки;

2) потоки вдоль границы островков — подложка:

$$b'_{\text{гp}} \approx \frac{D_{\text{гp}}}{kT} \left(\frac{a}{R} \right)^4; \quad (8.5)$$

3) потоки вещества подложки через объем островка:

$$b_V^* \approx \frac{D_V^* c}{kT} \left(\frac{a}{R} \right)^3, \quad (8.6)$$

где D_V^* и c — коэффициент диффузии и растворимость вещества подложки в веществе островка.

Приведенные значения подвижностей определяют и интенсивность броуновской миграции островков как целого. Подставляя в формулы (8.2) — (8.6) $b = D_B/kT$, можно оценить D_B — коэффициент броуновской миграции островка, который следует использовать при определении среднеквадратичного смещения r^2 за время t :

$$r^2 = 4D_B t. \quad (8.7)$$

Коэффициент броуновской диффузии должен быть связан с соответствующим коэффициентом атомной диффузии. Может, однако, оказаться, что такой непосредственной связи нет, так как флуктуирующая сила вынуждает островок смещаться, разрушая при этом несовершенный пятнистый контакт между островком и подложкой. Видимо именно эта ситуация наблюдалась в известных опытах Керна с сотрудниками^{75, 76, 83-85}, которые установили, что эффективный коэффициент вязкости и эффективная энергия активации чувствительны к линейным размерам островков (см. также⁸⁶).

Может также оказаться, что хаотическая миграция островка как целого связана не с термическими флуктуациями, а происходит под действием неупорядоченно изменяющейся по величине и направлению внешней силы, возникающей как результат электростатического или упругого взаимодействия между островками. В этом случае «броуновский» коэффициент диффузии, определяемый экспериментально по среднеквадратичному смещению за данное время (см. (8.7)), зависит не только от истинной подвижности островка, но и от величины действующей силы. В самом деле, предположим для простоты, что постоянная сила F действует на островок в течение времени τ , после чего случайным образом меняет направление. За время τ островок смещается на расстояние $l \approx (D_B/kT) F\tau$, поэтому экспериментально определенный коэффициент связан с истинным соотношением

$$D_B^{\text{эксп}} = \frac{r^2}{4t} = \frac{l^2}{4\tau} = \frac{lF}{kT} D_B. \quad (8.8)$$

Из (8.8) следует, что в случае диффузии под действием флуктуирующей внешней силы экспериментально определенный коэффициент «броуновской» диффузии превосходит истинный во столько раз, во сколько работа внешних сил за время «элементарного акта» (l приобретает смысл элементарного скачка) превосходит тепловую энергию.

В связи с этим замечанием при анализе экспериментальных результатов следует различать «свободную» миграцию, происходящую под действием термических флуктуаций, и миграцию под действием случайных сил, вызывающих смещения, пропорциональные этим силам.

Обратим внимание на то, что хаотическая миграция под влиянием обсуждаемых сил является процессом релаксационным и, следовательно, его скорость со временем должна стремиться к нулю. Именно это и наблюдается в экспериментах^{75, 76, 83-85}.

Многие экспериментальные наблюдения броуновской миграции^{34, 42, 43, 87, 88}, по-видимому, связаны со случайными силами электростатического или упругого происхождения. Так, Скофроник и Филиппс⁴² наблюдали в ОП золота на поверхности графита отдельные островки, размером

на порядок больше среднего, за которыми тянулись змеевидные следы, свободные от золота. Аналогичные картины мы наблюдали и в пленках серебра на LiF (рис. 11). Образование таких следов возможно в результате слияния движущихся островков либо с покоящимися, либо с движущимися существенно медленнее, чем те, которые оставляют следы. Поскольку следы остаются за более крупными островками, ясно, что их движение происходило не под действием термических флуктуаций, а под влиянием внешних случайных сил. В противном случае островки меньших размеров двигались бы быстрее крупных, и следы оказались бы заполненными малыми островками.

В работах Керна с сотрудниками^{75, 76, 83-85} определялись коэффициенты броуновской миграции островков по размытию со временем резкой границы между областью, заполненной островками, и свободной поверхностью (рис. 12). При вычислении D_B по кривым распределения предполагалось, что каждый островок свободно движется независимо от других.

Между тем из работ⁹⁰⁻⁹² следует, что островки активно взаимодействуют друг с другом через упругие поля напряжений, реальность которых была экспериментально показана в опытах по формированию дислокационных розеток (розеток спекания) в месте контакта островка и кристаллической подложки⁹³. На возможную роль взаимодействия

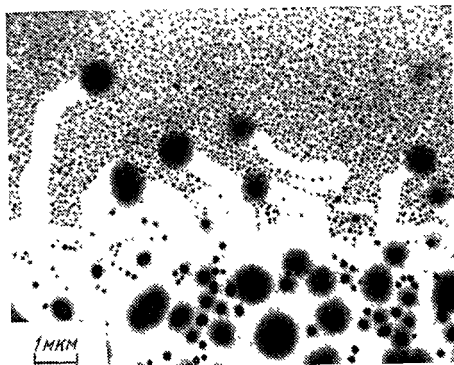


Рис. 11. Следы броуновской миграции островков серебра по поверхности LiF ($T = 400^\circ\text{C}$, $t = 45$ мин).

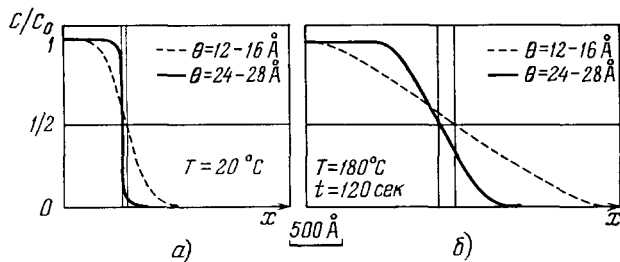


Рис. 12. Распределение движущихся островков вблизи границы ОП Al на грани (100) KCl до (а) и после отжига (б) образца при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение 120 сек⁸⁴.

между обособленными островками через поля упругих напряжений, создаваемые ими в матрице, указано также в¹¹⁹, где обсуждается роль упругого взаимодействия в явлении эпитаксии. Мигрируя под действием упругих сил, островки располагаются на поверхности, подчиняясь некоторому порядку, о чем свидетельствует радиальная функция распределения островков (рис. 13, а), на которой возникают максимумы на расстояниях, кратных характерному. Распределение островков по размерам (рис. 13, б) при этом не изменяется. Эти опыты показывают, что энергия упругого взаимодействия между островками при исследованных температурах гораздо больше kT , поэтому экспериментально определенный коэффициент $D_B^{\text{эксп}}$ должен значительно превосходить истинный. Можно в связи с этим предсказать существенную зависимость коэффициента $D_B^{\text{эксп}}$ от

плотности островков: с увеличением плотности миграция островков должна активизироваться.

Следует подчеркнуть, что полной ясности в проблеме «броуновской миграции островков» в настоящее время нет, и эпизодически появляются

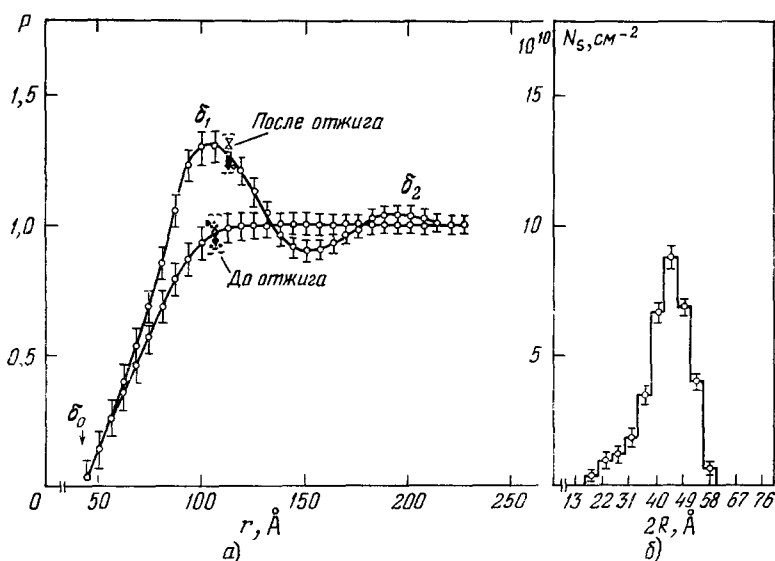


Рис. 13. Радиальная функция распределения островков $P(r)$ (а) и гистограмма распределения островков по размерам (б) до и после отжига (из ⁹⁰).

экспериментальные работы, в которых электронно-микроскопически *in situ* подтверждается ^{94, 120} или отрицается ^{34, 121} этот тип миграции, что может быть обусловлено отличием в экспериментальных условиях и исследуемых системах.

б) Движение островков во внешних силовых полях. Как и ранее, следует различать случаи, когда островок расположен на зеркально гладкой поверхности и когда он частично внедрился в подложку.

Движение островка по зеркально гладкой поверхности может быть следствием наличия направленных потоков адатомов, которые, двигаясь во внешнем силовом поле, будут поглощаться и эмитироваться соответственно лобовой и тыльной поверхностями островка, который в связи с этим перемещается навстречу потоку. Применительно к островку полусферической формы можно следующим образом записать баланс вещества, соблюдающийся при перемещении островка: $(\pi/2)R^2 dx = 2J_s \omega R dt$, т. е.

$$v = \frac{4\omega}{\pi R} J_s, \quad (8.9)$$

где J_s — поверхностный поток, определяемый градиентом химического потенциала адатомов во внешнем поле. Ранее ⁷¹ соответствующие потоки были вычислены применительно к температурному $J_{s,T}$ и электрическому $J_{s,E}$ полям:

$$J_{s,T} = -\frac{D_s N_0}{T} \alpha_s \nabla_s T, \quad (8.10)$$

$$J_{s,E} = -\frac{D_s N_0}{kT} e Z_s E_s, \quad (8.11)$$

где $\alpha_s = Q_s^*/kT$ — поверхностное термодиффузионное отношение, Q_s^* — теплота переноса на поверхности, равная в случае адатомного механизма диффузии сумме энергий образования и миграции адатома, eZ_s — эффективный заряд адатома, $\nabla_s T$ и E_s — соответственно градиент температуры на поверхности и поверхностная составляющая напряженности электрического поля. (8.9) — (8.11) определяют интересные нас скорости. Вообще говоря, кинетика движения может определяться процессами усвоения и эмиссии адатомов островками, т. е. граничной кинетикой. В общем случае вместо собственного коэффициента диффузии D_s должен фигурировать комбинированный кинетический коэффициент $\tilde{D}_s = D_s \beta_s \times \times a^2 R / (D_s + \beta_s a^2 R)$.

В случае, когда островок частично внедрен в тело подложки, его движение определяется потоками двух типов: адатомов вещества островка вдоль поверхности подложки и атомов подложки в приповерхностном слое, глубина которого порядка глубины внедрения островка. Последовательное рассмотрение задачи о скорости движения островка в этом случае встречает большие математические трудности. В предельной ситуации, когда движение островка определяется подвижностью его внедренной части, которая, являясь объемным включением, как бы везет на себе часть островка, выступающую над поверхностью, можно использовать формулы для скорости движения объемных включений⁷¹; применительно к нашему случаю им следует придать смысл оценок.

Специфической особенностью движения островка, внедренного в подложку, по сравнению с объемным включением, является то, что в процессе своего движения островок должен также поворачиваться вокруг оси, перпендикулярной к направлению внешнего поля и лежащей в плоскости поверхности. Этот эффект обусловлен тем, что участок поверхности углубления, нормаль к которому образует угол θ с направлением движения, перемещается со скоростью $v = v_0 \cos \theta$, где v_0 — скорость движения островка⁷¹. В этом случае островок испытывает на себе действие вращающего момента, обусловленного тем, что участки лобовой поверхности углубления движутся от центра островка, а участки тыльной поверхности — по направлению к центру.

Движение островков во внешних полях экспериментально наблюдалось в ситуации, когда островки были частично внедрены в подложку, поэтому в процессе движения оставляли в ней характерные следы.

В работах^{95, 96} экспериментально изучалось движение жидких островков ($R \approx 10^{-3}$ см) сплава германий — золото по поверхности германия под воздействием температурного градиента (рис. 14), которое осуществлялось механизмом диффузии атомов подложки через объем островка. Оказалось, что при размерах островков $R < 3 \cdot 10^{-3}$ см лимитирующим звеном движения является граничная кинетика, о чем свидетельствует экспериментально обнаруженная линейная зависимость скорости движения от радиуса^{71, 97}, а при $R > 3 \cdot 10^{-3}$ см — диффузия через объем островка. Зная характерный размер \tilde{R} , при котором наблюдается смена лимити-

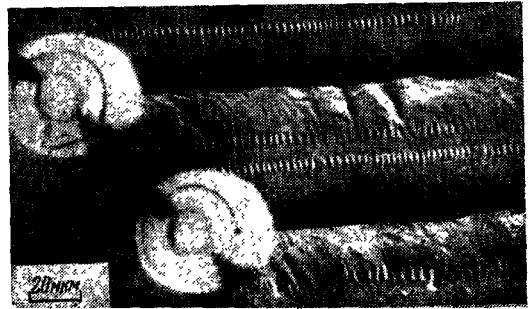


Рис. 14. Движение островков сплава германий — золото по поверхности германия в поле температурного градиента⁹⁶.

рующего звена процесса, можно оценить удельный граничный поток: $\beta' \approx D/\omega R$. При $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\omega \approx 10^{-23} \text{ см}^3$ и $R \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ величина $\beta' \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$, что удовлетворительно согласуется с оценками β' , следующими и из иных экспериментов⁹⁸.

В⁹⁹ наблюдалось движение островков золота на поверхности NaCl во внешнем электрическом поле. Островки радиусом $R \approx 10^{-4} \text{ см}$ перемещались со скоростью, пропорциональной напряженности поля и не

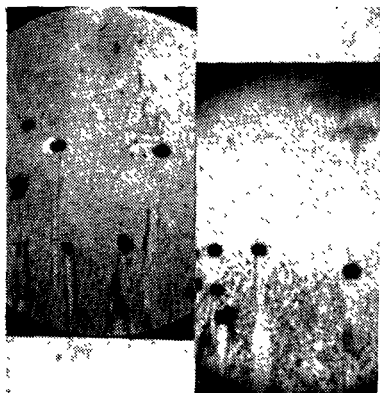


Рис. 15. Движение островков Au по поверхности (100) NaCl во внешнем электрическом поле⁹⁹ ($T=620^\circ\text{C}$, $E=110 \text{ в/см}$, $\times 300$).

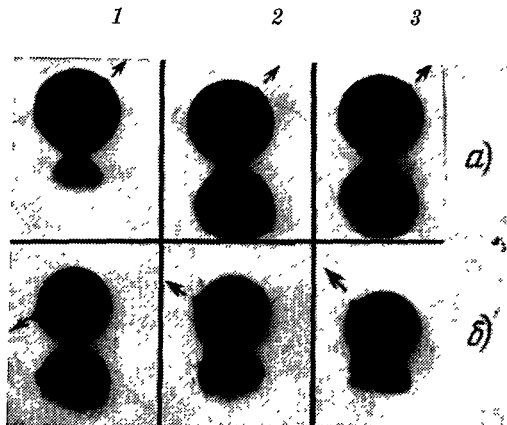


Рис. 16. «Закапывание» и поворот островков Au в процессе их движения по поверхности NaCl (из⁹⁹).

E (в/см): 0 (а) и 260 (б); $T = 600^\circ\text{C}$, t (час): 0 (1), 1,2 (2) и 3 (3). Стрелками отмечены реперы, указывающие на поворот островка в направлении поля. $\times 150$.

зависящей от размера островков (рис. 15), а островки с $R \gtrsim 10^{-3} \text{ см}$ — со скоростью, обратно пропорциональной радиусу. Такое движение можно описать как диффузионное перемещение углубления в кристалле под островком. Именно вследствие этого имеет место вращение островка в процессе его движения (рис. 16, б). При этом движение малых островков лимитируется потоками объемной диффузии, а больших — диффузией по границе островок — подложка¹⁰⁰.

Двигаясь в электрическом поле, островки могут постепенно закапываться в подложку (рис. 16, б). Этот эффект является квадратичным по полю и подобен эффекту деформации включения в направлении, перпендикулярном к полю^{71, 101}. Заметим, что в отсутствие поля при тех же условиях закапывание практически отсутствует (рис. 16, а).

Интересный случай самопроизвольного движения островков Mo по поверхности графита наблюдался в работе¹⁰². Так как в этой системе на границе островок — подложка образуется эвтектика, вращение островка является следствием тенденции к увеличению поверхности, вдоль которой происходит контактное плавление.

9. Увлечение островков движущимися ступенями

В условиях, когда происходит испарение или конденсация вещества подложки или перераспределение вещества между участками с различной локальной кривизной, ступени на ее поверхности должны перемещаться, взаимодействуя с островками, встречающимися на их пути. Это взаимо-

действие может привести к двум ситуациям: либо участки ступени между двумя островками смогут «продавиться» сквозь стопоры, либо заторможенная ими ступень сможет перемещаться лишь совместно с островками. Очевидно, обе указанные ситуации могут реализоваться при различных соотношениях между величиной разности химического потенциала $\Delta\mu$, вынуждающей движение ступени, и величиной $\Delta\mu_T$, тормозящей движение участка ступени, соприкоснувшегося со стопорами. Так как $\Delta\mu_T = 2\gamma_2\omega/l$ (l — среднее расстояние между островками), то первая ситуация осуществляется при $l > 2\gamma_2\omega/\Delta\mu$, а вторая — при $l < 2\gamma_2\omega/\Delta\mu$.

Заметим, что даже при условии, когда $l < 2\gamma_2\omega/\Delta\mu$, прохождение ступени сквозь стопоры все же может произойти вследствие их термофлуктуационного отрыва от стопоров подобно тому, как происходит термофлуктуационный отрыв дислокаций от стопоров в объеме кристалла^{103, 104}. Таким образом, совместное движение ступени со стопорами будет сопровождаться наступающими флуктуационно актами потери связи между ступенью и стопорами (островками).

В процессе совместного движения островок будет испытывать на себе со стороны ступени высотой h действие силы $F_0 \approx (hl/\omega) \Delta\mu$, которая и определит его движение *). Самосогласованную скорость \tilde{v} движения ансамбля ступень — расположенные на ней островки можно оценить¹⁰⁵, учтя равенство скоростей ступени и островков

$$\tilde{v} = bF_0 = b_c F_c^*,$$

где $F_c^* = F_c - n_0 F_0$, $F_c = (h/\omega) \Delta\mu$ — сила, приложенная к ступени единичной длины, $n_0 = 1/l$, b и b_c — соответственно подвижности островка ($[b] = \text{сек}/\text{г}$) и ступени ($[b_c] = \text{см} \cdot \text{сек}/\text{г}$). После элементарных преобразований получим

$$\tilde{v} = F_c b_c \frac{1}{1+m}, \quad m = \frac{n_0 b_c}{b}. \quad (9.1)$$

Величины b ранее определялись (см. формулы (8.2) — (8.6)); величины b_c существенно зависят от узкого звена, ограничивающего перемещение ступени в процессе конденсации или испарения. В частности^{11, 106}, когда узким звеном является миграция адатомов на поверхности кристалла-подложки,

$$b_c \approx \frac{2D'_a \xi'_0}{kT} \frac{a^4}{\lambda_S h^2},$$

где λ_S — длина диффузионного пути собственного адатома по поверхности, ξ'_0 — их равновесная концентрация, D'_a — коэффициент самодиффузии адатомов подложки.

Процесс продавливания участков ступени между островками сопровождается огибанием островков. В связи с этим в процессе испарения под островком должна формироваться подставка, высота которой кратна h , а при конденсации островок соответственно должен закапываться.

Предсказываемые эффекты экспериментально наблюдались^{105, 107} электронно-микроскопически в опытах с островковыми пленками золота на поверхности щелочно-галогидных монокристаллов. Островки являются стопорами для ступеней, направленно перемещающихся в процессе испарения кристалла-подложки, о чем свидетельствует «провисание» ступеней между стопорами (рис. 17). Двигаясь, ступени увлекают за собой тормозящие их островки, так что за ступенями остается зона, свободная от

*) Легко показать, что если $\Delta\mu > (2R/a) \Delta\gamma\omega/l$, где $\Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$, то отрыв ступени от стопора будет происходить не флуктуационно, а с достоверностью.

золота. В процессе совместного со ступенью движения островки сталкиваются и укрупняются (см. раздел II). Образование подставок под островками можно отчетливо наблюдать по форме тени, возникающей при косом

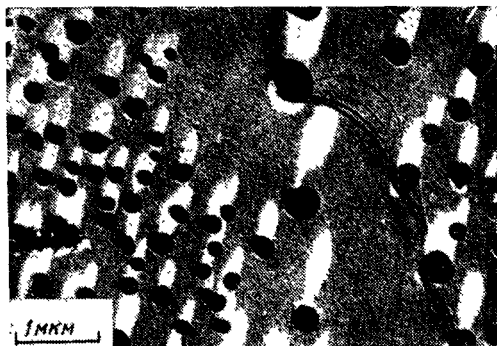


Рис. 17. Увлечение островков Au ступенями, движущимися в процессе испарения кристалла LiF (из ¹⁰⁵).

Прогиб ступеней указывает на стопорение их островками. Форма теней показывает, что под островками, от которых «оторвались» ступени, имеются подставки.

лось, причем тем сильнее, чем выше температура и больше время испарения (рис. 18). Изменение положения островков с образованием группировок свидетельствует об увлечении их движущимися ступенями. В описываемых опытах островки золота двигались под действием увлекающей силы $F \approx 2\gamma_2 a$. Измеряя среднюю скорость v движения островков, можно оценить коэффициент диффузии D_B , который определяет миграцию островков как целого. По оценкам, сделанным в работе ⁸⁹, $v \approx 10^{-8}$ см при $T = 340^\circ\text{C}$, $F \approx 2 \cdot 10^{-5}$ дин, откуда [из (8.1) получаем] $D_B \approx 10^{-17}$ см²/сек.

10. «Дисперсионное упрочнение» поверхности

Торможение островками естественного движения ступени должно привести к замедлению всех тех процессов, скорость которых определяется скоростью движения ступеней. В частности, должен затормозиться перенос массы, необходимый для залечивания поверхностных дефектов ¹⁰⁸, ¹⁰⁹ или становления естественной огранки кристалла ¹¹⁰, а также для собственно процесса испарения или роста кристалла из паровой фазы, когда ограничение скорости движения ступени приводит к затруднению процесса эмиссии или усвоения ею атомов. По аналогии с упрочняющим (в механическом смысле) влиянием дисперсных частиц в объеме, которые тормозят движение дислокаций, торможение ступеней островками назовем «дисперсионным упрочнением» поверхности по отношению к процессам испарения и конденсации.

Замедление скорости движения ступеней, приводящее к «дисперсионному упрочнению», может быть связано либо с торможением их островками, движущимися совместно со ступенями (см. п. 9), либо с необходимостью продавливания сквозь неподвижные стопоры.

Этот процесс качественно подобен рассмотренному в ¹¹¹ стопорению ступеней примесными атомами, с тем, однако, отличием, что подвижность островка всегда значительно меньше, чем примесного атома.

оттенении образца с ОП на далеких стадиях испарения. Тень оказывается более тонкой вблизи основания островка (рис. 17).

В работе ⁸⁹ наблюдалось взаимодействие моноатомных ступеней, движущихся на поверхности монокристалла KCl в процессе его испарения, с декорирующими островками золота со средним радиусом ≈ 40 Å. После испарения KCl в изотермических условиях в течение некоторого времени ступени декорировались золотом; затем продолжалось испарение в идентичных условиях, но при наличии на поверхности островков золота. Расположение островков в процессе повторного испарения изменя-

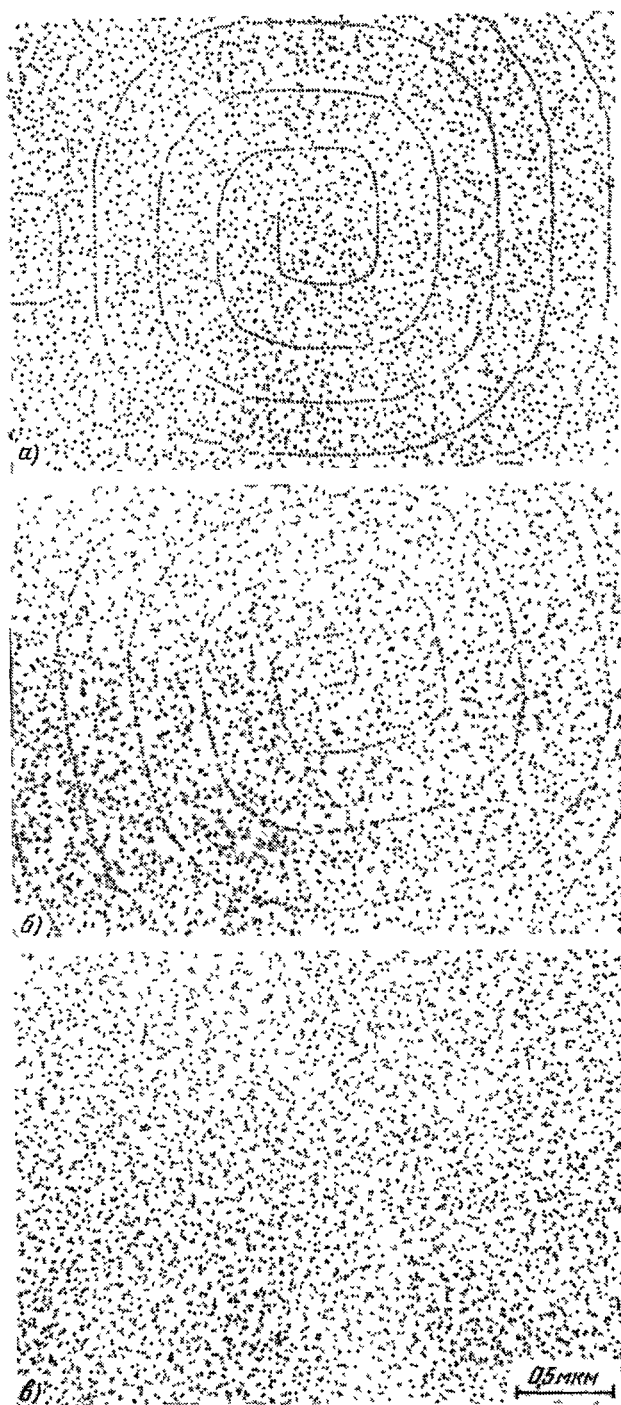


Рис. 18. Спираль испарения на поверхности кристалла KCl ⁸⁹.
 а) Декорирование после испарения при $T=340^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, б) после декорирования спирали образец испарялся еще 30 мин при той же температуре, в) после декорирования кристалл испарялся 15 мин при $T=375^\circ\text{C}$

Реальность «дисперсионного упрочнения» поверхности можно проиллюстрировать результатами двух экспериментов. В одном из них ¹¹² исследовалось изменение глубины царапины на поверхности монокристалла LiF при наличии и отсутствии на его поверхности островковой

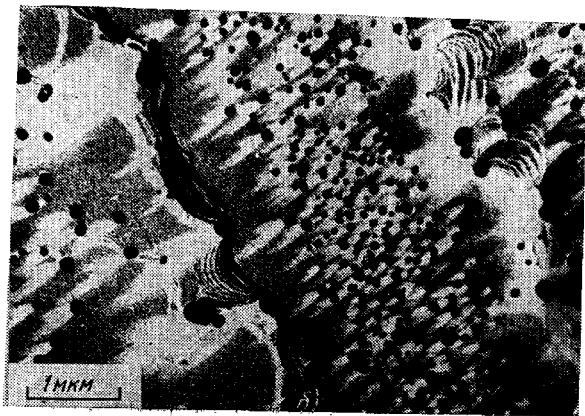
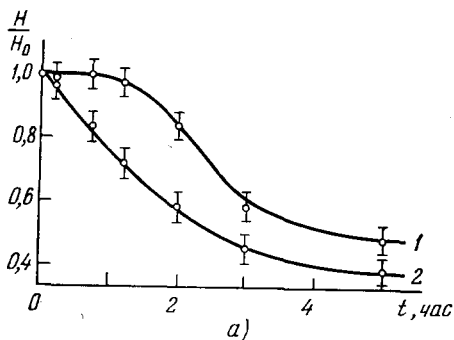


Рис. 19. а) Относительное изменение глубины царапин, сглаживающихся в процессе испарения кристалла LiF с ОП Au (1) и без ОП (2) ($T = 600^\circ\text{C}$); б) электронно-микроскопическая фотография царапины на поверхности LiF с ОП (из ¹¹²).

Ступени на берегах царапины активно взаимодействуют с островками.

($\bar{R} \approx 10^{-8}$ см) пленки золота (рис. 19, а). Нивелировка царапин на поверхности, покрытой ОП, происходила существенно медленнее, чем на свободной поверхности. При этом электронно-микроскопически можно было наблюдать стопорение ступеней островками (рис. 19, б).

В другом эксперименте ¹¹³ электронно-микроскопически исследовался процесс испарения следующим образом. Кристалл NaCl, на поверхность естественного скола которого выходили винтовые дислокации, подвергался испарению при постоянной температуре в два этапа равной длительности. В течение первого этапа, когда поверхность была свободна от островковой пленки, ступень, которая в процессе испарения формировалась в спираль вокруг винтовой дислокации, проходила расстояние в десятки раз большее, чем во время второго этапа, перед которым на испаряемую поверхность наносилась ОП золота (рис. 20, а).

Положение ступеней в процессе испарения кристалла фиксировалось с помощью техники двойного декорирования ^{114, 115}.

Очевидно, процесс «продавливания» ступеней сквозь цепочку стопоров в описываемом опыте должен существенно зависеть от соотношения между радиусом критического двумерного зародыша r^* и средним расстоянием между стопорами. На самой начальной стадии испарения, пока ступень еще не продавалась сквозь стопоры, на участке поверхности между двумя ступенями за время жизни адатомов τ их плотность резко падает, и r^* уменьшается настолько, что продавливание начнется практически между любой парой соседних стопоров, так что вдоль каждой ступени возникает ансамбль полупетель различных радиусов. Так как продавливающиеся сегменты являются источниками адатомов, r^* увеличится и будет определяться средней кривизной продавившихся полупетель. При этом начнется процесс самосогласованной диффузионной коалесценции: петли малых радиусов будут исчезать, а больших — расти,

в результате чего ступени продавливаются сквозь цепочку островков и сомкнутся за ней (рис. 20, б).

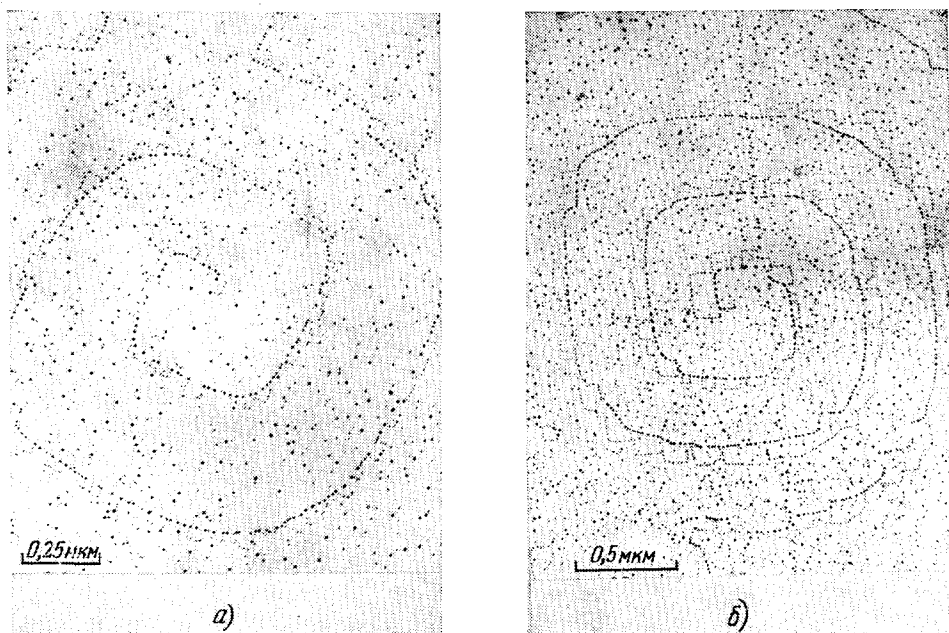


Рис. 20. Последовательные стадии продавливания ступеней, формирующих спираль, сквозь стопорящие островки золота из 113 .

$T = 320^\circ\text{C}$. Время «свободного» испарения 15 мин; время испарения с ОП (мин): 15 (а) и 25 (б).

Анализ условий, при которых «продавливание» ступеней сквозь стопоры — островки должно сопровождаться процессом коалесценции петель, сделан в 113 , где показано, что таким образом можно описать наблюдаемый эффект «дисперсионного упрочнения».

11. Коалесценция в двумерном ансамбле движущихся островков

а) Коалесценция в режиме движения во внешнем силовом поле и броуновской миграции. Задача о кинетике коалесценции в двумерном ансамбле движущихся островков была рассмотрена в 116 (см. также 71). В 116 рассматривается ансамбль направленно движущихся островков, скорость движения которых является некоторой функцией их размеров. Предполагая, что объединение островков лимитируется скоростью их движения, а не скоростью слияния уже столкнувшихся, и что скорость диффузионного движения заметно зависит от радиуса островков, например, $|dv/dl| \approx v/R$, что, в частности, имеет место при механизме движения, определяемого поверхностными потоками, в 116 получена следующая оценка времени удвоения характерного размера островка

$$\tau_{\text{дв}} \approx \frac{\bar{R}}{s_0 v}, \quad (11.1)$$

где \bar{v} — скорость островка в наиболее вероятном значении радиуса \bar{R} , s_0 — начальная площадь, занимаемая островками на единице площади поверхности.

Одновременно с процессом коалесценции в режиме движения происходит конкурирующий процесс обычной диффузионной коалесценции, которые определяются формулами (3.5)—(3.7). Сравнивая, например, (11.1) и (3.5), можно убедиться, что во многих реальных ситуациях (большие поверхностные плотности крупных островков и большие скорости их движения) более быстрой может оказаться коалесценция в режиме столкновений.

В отсутствие внешних сил может наблюдаться коалесценция островков, движущихся в режиме броуновской миграции. Как это показано в ⁷¹, время удвоения характерного размера островков определяется оценкой

$$\tau_B \approx \frac{R^2}{s_0 D_B},$$

где D_B зависит от механизма миграции островка и определяется формулами (8.2)—(8.6).

Легко видеть, что в броуновском режиме коалесценция может быть заметной (на фоне обычной диффузионной коалесценции) лишь в случае очень маленьких островков и большой их плотности, т. е. на самом раннем этапе коалесценции высокодисперсной ОП.

Интересный случай коалесценции островков серебра на поверхности монокристаллов NaCl изучен в работах ¹¹⁷, где велось наблюдение за ансамблем островков с линейным размером $\approx 20 \text{ \AA}$ в поле $\sim 10^3 \text{ в/см}$, которое создавало некоторый дипольный момент в островках. Процесс коалесценции являлся следствием диполь-дипольного взаимодействия между островками.

При обсуждении вопроса о коалесценции в режиме столкновений предполагалось, что слияние островков происходит всякий раз, когда они непосредственно соприкасаются. В действительности, однако, близко расположенные островки могут испытывать диффузионное отталкивание, которое должно наблюдаться в случае, когда в непосредственной близости от островков концентрация адатомов между ними превосходит концентрацию, усредненную по ансамблю. В этом случае вследствие перекрытия диффузионных полей адатомов сблизившихся островков концентрация адатомов между островками и, соответственно, их химический потенциал окажутся повышенными и зависящими от расстояния между островками, увеличиваясь с уменьшением этого расстояния. Последнее обстоятельство означает наличие силы отталкивания («осмотическая» сила). Оценка показывает, что для двух равных по размеру островков максимальное значение этой силы

$$F_m \approx \frac{\gamma_1^0}{2R^2}.$$

Эта сила, в частности, может воспрепятствовать слиянию маленьких островков, движущихся в режиме броуновской миграции, когда сталкивающая их сила $F_B \approx kT/a$. Сравнивая F_m и F_B , можно убедиться, что островки, размер которых $R \approx \sqrt{\gamma_1^0 a / kT} \approx 10^{-7} \text{ см}$, сливаться не должны.

б) Коалесценция в режиме «подметания». В отличие от упоминавшегося случая, когда коалесценция была следствием зависимости скорости движения от размера островка, коалесценция может наблюдаться и в условиях, когда часть островков движется с равной ско-

ростью, встречая на своем пути покоящиеся островки. В частности, это может иметь место, когда островки увлекаются движущейся ступенью.

При надлежащем соотношении между скоростью движения ступени в процессе испарения или конденсации подложки и константами островков (размер, поверхностное натяжение, коэффициент самодиффузии) может оказаться, что ступень будет увлекать за собой встретившиеся островки, «подметая» их. Сталкивающиеся при этом островки могут коалесцировать.

В задаче о коалесценции в режиме «подметания»¹¹⁸ имеется безразмерное время: $t^* = (v_{\text{дв}}/\bar{R}) \tau$, где \bar{R} — средний размер сталкивающихся островков, $v_{\text{дв}}$ — скорость движения «подметающей» ступени, t^* — время диффузионного слияния островков. При $t^* \ll 1$ собственно коалесценция, т. е. увеличение размеров вследствие столкновений, успевает происходить. При $t^* \gg 1$ скорость движения существенно превосходит скорость слияния и, следовательно, будет происходить не коалесценция, а накопление островков перед «подметающей» ступенью. В наиболее реальном случае, когда слияние островков происходит механизмом поверхностной самодиффузии (при $\bar{R} \lesssim 10^{-5}$ см) τ определяется соотношением (2.2). Условия осуществления коалесценции можно определить неравенством

$$\bar{R}^3 v_{\text{дв}} < \frac{\gamma_1 D_s}{kT} a^4.$$

Придав константам разумные значения ($kT \approx 10^{-13}$ эрг, $\gamma_1 = 10^3$ эрг/см², $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, $D_s \approx 10^{-9}$ см²/сек), легко убедиться, что коалесценция островков с $\bar{R} \approx 10^{-6}$ см будет происходить, если $v_{\text{дв}} < 10^{-2}$ см/сек.

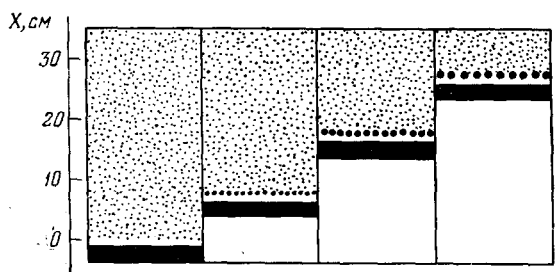


Рис. 21. Последовательные этапы коалесценции в режиме «подметания» в модельном опыте (из¹¹⁸).

В работе¹¹⁸ моделировался процесс коалесценции в режиме подметания. Изучалось изменение размера идентичных круглых островков-пятачков, сметаемых плоской линейкой. На рис. 21 представлена типичная последовательность фотографий, соответствующих различным этапам коалесценции в режиме подметания ансамбля островков, для которых отношение начального радиуса островка к среднему расстоянию между ними $\kappa = 0,33$. Этими опытами была установлена существенная роль столкновений между теми пятачками, которые движутся вместе с линейкой, со временем увеличивая свой размер.

В реальном эксперименте коалесценция в режиме подметания наблюдалась¹¹² в очагах испарения или конденсации кристалла LiF, на поверхности которого располагается ансамбль золотых островков, имеющий $\bar{R} \approx 10^{-5}$ см, а $\kappa > 0,25$. В процессе испарения или конденсации LiF

ступени двигались со скоростью $v_g \approx 10^{-7}$ см/сек, и поэтому столкнувшиеся островки заведомо успевали диффузионно сливаться (рис. 22).

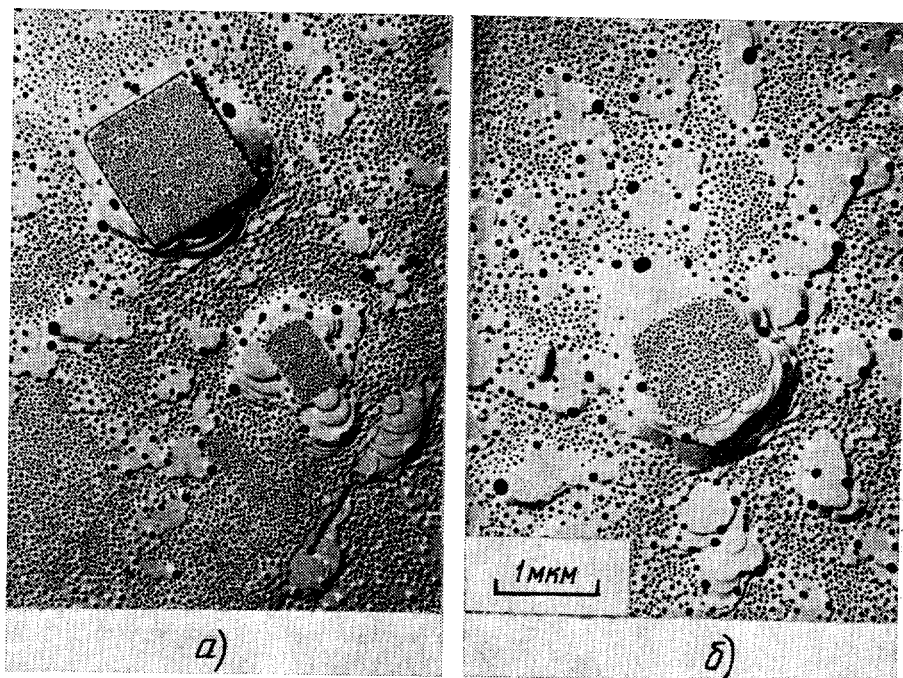


Рис. 22. Коалесценция в режиме «подметания» в очаге конденсации на кристалле LiF с ОП Au ($T = 600^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин, $\times 12\,000$).

Выражаем искреннюю благодарность М. А. Криволазу и И. М. Лифшицу за многочисленные обсуждения явлений, описанных в обзоре.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Chernov A. A.— Ann. Rev. Mater. Sci., 1973, v. 3, p. 397.
2. Hirth J. P., Moazed K. L.— In: Fundamental Phenomena in the Material Science. V. 3. Surface Phenomena— Eds. L. J. Bonis, P. L. de Bruyn, J. J. Duga.— N.Y., 1966.— P. 63.
3. Хирс Д. П., Паунд Д. М. Испарение и конденсация.— М.: Металлургия, 1966.
4. Lewis B.— Surf. Sci., 1970, v. 21, p. 273, 289.
5. Stowell M. J.— Phil. Mag., 1972, v. 26, p. 349, 361.
6. Zinsmeister G.— Krist. Technik, 1970, Bd. 5, S. 207.
7. Frankl D. R., Venables J. A.— Adv. Phys., 1970, v. 19, p. 409.
8. Venables J. A.— Phil. Mag., 1973, v. 27, p. 697.
9. Чернов А. А.— УФН, 1970, т. 100, с. 277.
10. Sigsbee R. A.— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 3904.
11. Чернов А. А.— УФН, 1961, т. 73, с. 277.
12. Быховский А. И.— ФММ, 1962, т. 14, с. 315.
13. Гегузин Я. Е.— ФММ, 1973, т. 36, с. 790.
14. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С.— ФММ, 1975, т. 39, с. 553.
15. Шредник В. Н., Одишария Г. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1969, т. 33, с. 536.
16. Шредник В. Н., Одишария Г. А.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 1844.
17. Одишария Г. А., Шредник В. Н.— ДАН СССР, 1968, т. 182, с. 536.

18. Shrednik V. N., Odisharia G. A., Golubev O. L.— J. Cryst. Growth, 1971, v. 11, p. 249.
19. Чернов А. А., Трусов Л. И.— Кристаллография, 1969, т. 14, с. 218.
20. Кагановский Ю. С., Розенберг Р. Х., Чайковский Э. Ф.— В кн. Активная поверхность твердых тел.— М.: Изд. ВИНТИ, 1976.— Р. 155.
21. Справочник химика.— М.: Химия, 1971.— Т. 1, с. 385.
22. Koshkin V. M., Galchinetski L. P. et al.— Sol. State Comm., 1973, 13, p. 1.
23. Кошкин [В. М., Забродский Ю. Р.— ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 1323.
24. Вульф Ю. В.— Ж. русск. физ.-хим. об-ва. Ч. физ., 1916, т. 48, с. 337.
25. Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллографии и кристаллофизике.— М.; Л.: Гостехиздат, 1952.— С. 121.
26. Winterbottom W. L.— Acta Met., 1967, v. 15, p. 303.
27. Чернов А. А.— Кристаллография, 1956, т. 1, с. 583.
28. Herring C.— In: Structure and Properties of Solid Surfaces/Ed. R. Gomer and C. Smith.— Chicago: Univ. of Chicago Press, 1953.
29. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках.— М.: Мир, 1972.
30. Трусов Л. И., Холмянский В. А.— Островковые металлические пленки.— М.: Металлургия, 1973.
31. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок.— М.: Наука, 1972.
32. Rashley D. M., Stowebl M. J., Jacobs M. H. et al.— Phil. Mag., 1964, v. 10, p. 127.
33. Жданов Г. С., Верцнер В. Н.— Кристаллография, 1967, т. 12, с. 5.
34. Honjo G., Jagi K.— J. Vacuum Sci. and Technol., 1969, v. 6, p. 576.
35. Nichols F. A., Mullins W. W.— J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 1826.
36. Лифшиц И. М., Слезов В. В.— ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 479.
37. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С.— УФЖ, 1976, т. 2, с. 254.
38. Wagner C.— Electrochemie, 1961, Bd. 65, S. 243.
39. Charkraverty B. K.— J. Phys. and Chem. Sol., 1967, v. 28, p. 2401.
40. Geguzin Ya. Ye., Kaganovsky Yu. S., Slyozov V. V.— Ibid., 1969, v. 30, p. 1173.
41. Bachmann L., Sawger D. L., Siegel B. M.— J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 304.
42. Skofronick J. G., Phillips W. B.— Ibid., 1967, т. 38, p. 479.
43. Phillips W. B., Desloge E. A., Skofronick J. G.— Ibid., 1968, т. 39, p. 3210.
44. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Калинин В. В.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 250.
45. Wegener H.— Zs. Phys., 1954, т. 139, p. 464.
46. Кагановский Ю. С., Ратинов Г. С.— ФММ, 1971, т. 31, с. 143.
47. Гегузин Я. Е., Кибец В. И., Макаровский Н. А.— ФММ, 1972, т. 33, с. 800.
48. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. М., Стрелков В. П.— ФММ, 1975, т. 39, с. 992.
49. Дистлер Г. И., Константинова В. П., Власов В. П.— Кристаллография, 1968, т. 14, с. 90.
50. Дистлер Г. И., Власов В. П.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 2226.
51. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Калинин В. В., Слезов В. В.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 1953.
52. Кривоглаз М. А.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 2230.
53. Кривоглаз М. А.— УФН, 1973, т. 111, с. 617.
54. Абраменков А. Д., Слезов В. В., Танатаров Л., Фогель Я. М.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 2934.
55. Абраменков А. Д., Слезов В. В., Танатаров Л., Фогель Я. М.— Ibid., с. 2929.
56. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н.— УФН, 1962, т. 76, с. 283.
57. Слезов В. В., Левин Д. М.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 1748.
58. Гегузин Я. Е., Калинин В. В., Кагановский Ю. С.— ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 539.
59. Гегузин Я. Е., Гарбовицкая Т. Г., Кагановский Ю. С., Парицкая Л. Н.— ФММ, 1974, т. 38, с. 556.
60. Бублик А. И., Пинес Б. Я.— ДАН СССР, 1952, т. 87, с. 215.
61. Бублик А. И., Пинес Б. Я.— ЖТФ, 1954, т. 24, с. 1139.
62. Maueг H.— Phys. dünner Schichten, 1955, Bd. 2, S. 24.
63. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
64. Gladkisch N. T., Niedermayer R.— Kurznachr. Ak. Wissen. Göttingen, 1965, Bd. 16, S. 69.

65. Gladkich N. T., Niedermayer R., Spiegel K.— *Phys. Stat. Sol.*, 1966, v. 15, p. 181.
66. Takagi M. J.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, v. 9, p. 359.
67. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф.— *ФММ*, 1960, т. 9, с. 374.
68. Комник Ю. Ф.— *ФТТ*, 1964, т. 6, с. 2897.
69. Turnbull D., Fisher I. C.— *J. Chem. Phys.*, 1949, v. 17, p. 71.
70. Палатник Л. С., Набока М. Н.— В кн. *Поверхностная диффузия и растекание*.— М.: Наука, 1969.— С. 208.
71. Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А. *Движение макроскопических включений в твердых телах*.— М.: Металлургия, 1971.
72. Мазанец К., Каменская Е.— *ФММ*, 1961, т. 12.
73. Лифшиц И. М.— *ЖЭТФ*, 1969, т. 44, с. 1349.
74. Френкель Я. И. *Введение в теорию металлов*.— Л.: Наука, 1972.— С. 260.
75. Kern R., Masson A., Metois J. J.— *Surf. Sci.*, 1971, v. 27, p. 483.
76. Metois J. J., Gauch M., Masson A., Kern R.— *Ibid.*, 1972, v. 30, p. 43.
77. Ashby M. F., Raj R., Gifkins R.— *Scripta Met.*, 1970, v. 4, p. 737.
Raj R., Ashby M. F.— *Met. Trans.*, 1971, v. 2, p. 1113.
Ashby M. F.— *Surface Sci.*, 1972, v. 31, p. 498.
78. Kinsman K. R., Aaronson H. I.— *Metallography*, 1974, v. 7, p. 361.
- Greenwood G. W., Speight M. V.— *J. Nucl. Mater.*, 1963, v. 10, p. 140.
- Barnes R. S., Mazey D. J.— *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 1963, v. 275, p. 47.
- Gruber E. E.— *J. Appl. Phys.*, 1967, v. 38, p. 243.
79. Gulden M. E.— *J. Nucl. Mater.*, 1967, v. 23, p. 30.
80. Shewmon P. G.— *Trans. AIME*, 1964, v. 230, p. 1134.
81. Kelly R.— *Phys. Stat. Sol.*, 1967, v. 21, p. 451.
82. Bradshaw F. J., Brandon R. H., Wheller C.— *Acta Met.*, 1964, v. 12, p. 1057.
83. Masson A., Metois J. J., Kern R.— *Surf. Sci.*, 1971, v. 27, p. 463.
84. Metois J. J., Guch M., Masson A., Kern R.— *Thin Sol. Films*, 1972, v. 11, p. 205.
85. Masson A., Metois J. J., Kern R.— In: *Advances in Epitaxy and Endotaxy*/Eds. H. G. Schneider, V. Ruth.— Leipzig.— P. 103.
86. Трусов Л. И., Холмянский В. А.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1974, т. 38, с. 1546.
87. Bassett G. A.— In: *Proc. of European Regional Conference Electron Microscopy*.— Delft: 1960.— V. 1, p. 270.
88. Chopra K. L.— In: *Basic Problems in Thin Film Physics*.— Göttingen: Vandervoort and Ruprecht, 1966.— P. 89.
89. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Оноприенко А. А., *Кристаллография*, 1979, т. 24.
90. Zanghi J. C., Metois J. J., Kern R.— *Phil. Mag.*, 1974, v. 29, p. 1213.
91. Zanghi J. C., Metois J. J., Kern R.— *Ibid.*, v. 31, p. 743.
92. Zanghi J. C., Metois J. J., Kern R.— *Surf. Sci.*, 1975, v. 52, p. 556.
93. Morgan C. S., Yust C. S.— *J. Nucl. Mater.*, 1963, v. 10, p. 182.
- Гегузин Я. Е., Дзюба А. С., Инденбом В. Л., Овчаренко Н. Н.— *Кристаллография*, 1973, т. 18, с. 800.
94. Metois J. J., Heinemann K., Porra H.— *Appl. Phys. Lett.*, 1976, v. 29, p. 134.
95. Гринберг С. А.— В кн.: *Труды IV Всесоюзного совещания по росту кристаллов (Доклады)*.— Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1972.— Ч. 2, с. 89.
96. Гринберг С. А., Гиваргизов Е. И.— *Кристаллография*, 1973, т. 18, с. 380.
97. Tiller W. A.— *J. Appl. Phys.*, 1963, v. 34, p. 2757.
98. Гегузин Я. Е., Дзюба А. С., Кружанов В. С.— *Кристаллография*, 1975, т. 20, с. 383.
99. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Оноприенко А. А., Фам Нгок Зунг.— *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 711.
100. Косевич А. М.— *ФТТ*, 1965, т. 7, с. 445.
101. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н., Эйвазов Э. А.— *УФЖ*, 1968, т. 13, с. 581.
- Косевич А. М., Маргвелашвили И. Г.— *УФЖ*, 1969, т. 14, с. 289
102. Matthews R. B., Jenkins G. M.— *J. Mater. Sci.*, 1975, v. 10, p. 1976.
103. Fleischer R. L.— *J. Appl. Phys.*, 1962, v. 33, p. 3504.
104. Зайцев С. И., Надгорный Э. М.— *ФТТ*, 1973, т. 15, с. 2669.
105. Гегузин Я. Е., Калинин В. В., Кагановский Ю. С.— В кн.: *Рост кристаллов*.— Ереван: Изд-во Ереван. ун-та, 1975.— Т. 11, с. 184.
106. Бартон Б., Кабрера Н., Франк Ф.— В кн.: *Элементарные процессы роста кристаллов*.— М.: ИЛ, 1959.

107. Гегузин Я. Е., Калинин В. В., Кагановский Ю. С.— ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 917.
108. G j o s t e i n N. A.— In: Adsorption et Croissance Crist.— Nancy, Nr. 152, 1962.
109. Гегузин Я. Е.— В кн.: Поверхностная диффузия и растекание.— М.: Наука, 1969,— С. 11.
Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С.— Коллоид. ж., 1968, т. 30, с. 681.
110. Лукирский П. И.— ДАН СССР, 1945, т. 46.
111. Воронков В. В.— Кристаллография, 1974, т. 19, с. 475.
112. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Калинин В. В.— Цитир. в ⁹⁵ сб.— С. 58.
113. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Онопр'иенко А. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 1028.
114. B e t h g e H.— In: Molecular Processes on Solid Surfaces: Proc. 3rd Battelle Memorial Inst. Mater. Sci. Sol./Kronberg, 1968.— N.Y.; 1969 — p. 569.
115. B e t h g e H.— Nova Acta Leopoldina, 1970, Bd. 35, S. 125.
116. Ботвинко М. Н., Кривоглаз М. А.— УФЖ, 1971, т. 16, с. 621.
117. D u s s a u l e y J. P., D e s r o u s s e a u x G., T r o m p e t t e J.— C.R. Ac. Sci., 1974, B279, p. 167.
D e s r o u s s e a u x G., C a r l a n A.— J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 583.
118. Гегузин Я. Е., Калинин В. В., Макаровский Н. А.— ДАН СССР, 1974, т. 218, с. 1319.
119. Инденбом В. Л.— Цитир. в ¹⁰⁵ сб — Т. 9, с. 62.
120. H e i n e m a n n K., P o r r a H.— Thin Solid Films, 1976, V. 33, p. 237.
121. S h w a b e U., H a y e k K.— Ibid., 1972, v. 12, p. 403.