

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

538.911

**СТАЦИОНАРНОЕ И НЕСТАЦИОНАРНОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ
НОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ I РОДА*****И. М. Фишман*****СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	329
1. Кинетическая концепция зарождения	330
1.1. Модельные процессы. 1.2. Стекла. 1.3. Электронно-дырочные капли.	
2. Стационарное и нестационарное зарождение	337
2.1. Стекла. 2.2. Электронно-дырочная жидкость.	
3. Стационарное зарождение в открытой системе. Кинетическая ветвь фазового перехода	344
Заключение	352
Список литературы	353

— Что мы знаем о лисе?
— Ничего!
(И то — не все...)

*Б. Заходер***ВВЕДЕНИЕ**

Фазовые переходы I рода общеизвестны, однако процессы зарождения, т. е. возникновения минимальных объемов новой фазы, способных к дальнейшему росту — критических зародышей — изучены слабо. Дело в том, что количество вещества, участвующего в зарождении, очень мало и зачастую составляет несколько молекул или атомов; время зарождения обычно намного меньше характерного времени фазового расслоения. Наконец, во многих случаях зарождение гетерогенно, т. е. связано с примесями и дефектами в однородной («материнской») среде.

Из огромного количества работ, посвященных кинетике фазового перехода I рода (представление о числе этих работ можно получить из обзоров и монографий¹⁻³), мы остановимся только на тех, что относятся к узкому вопросу о соотношении стационарного и нестационарного зарождения; в экспериментальном плане речь пойдет о кристаллизации стекол и конденсации экситонов в полупроводниках. Макроскопическое поведение этих систем непосредственно связано с кинетикой зарождения; при этом в наибольшей степени удовлетворяется простейшая (линейная) постановка задачи зарождения, когда концентрация новой фазы мала и не влияет практически на исходное состояние материнской среды.

Будем далее для определенности говорить о переходе газ — жидкость. Если переход происходит в грязном газе, где роль центров зарождения играют, например, пылинки, то процесс возникновения новой фазы не имеет особенностей: когда плотность газа превышает плотность насыщенного пара, на пылинке возникает капля жидкости, которая в дальнейшем растет и при-

нимает на себя весь прирост числа частиц в системе. Если же газ чистый, то процесс зарождения сопровождается явлением пересыщения, впервые отмеченным Гиббсом⁶ и связанным с тем, что маленькая капля имеет из-за кривизны поверхности энергию связи, на частицу меньшую, чем капля макроскопического размера. Если пересыщение мало, то критический зародыш велик и состоит из большого числа частиц. Все капли размера, меньшего, чем критический, испаряются быстрее, чем растут. Поэтому закритическая капля может возникнуть только в результате макроскопической (и потому очень маловероятной) флуктуации *).

Кинетика перехода определяется скоростью зарождения, т. е. числом критических зародышей новой фазы, возникающих в единицу времени в единице объема. Применительно к рассматриваемым вопросам явление пересыщения дает важнейший экспоненциальный множитель в выражении вероятности зарождения. Этот множитель определяется одними только термодинамическими величинами: свободной энергией фаз и поверхностным натяжением.

Для определения абсолютной скорости зарождения бывает нужно вычислять и предэкспоненту; эта предэкспонента, как и время задержки, определяется кинетическими факторами. В различных ситуациях такими факторами могут быть диффузия, теплопроводность, вязкость и т. д. Кроме того, возможны поправки, связанные с колебательным, вращательным и поступательным движением зародыша. Этим и определяется сложность задачи.

С кинетикой перехода связаны два интервала времени. Один из них есть среднее время между актами появления зародышей в материнской среде; этот интервал обратно пропорционален объему однородной фазы. Другой интервал времени от объема не зависит и равен времени задержки от включения пересыщения до достижения средней (или, как говорят, стационарной) скорости зарождения. Хотя второй интервал времени обычно мал, он важен принципиально, и одной из целей этой статьи является обсуждение экспериментальных ситуаций, в которых возможно разделение стационарного и нестационарного зарождения (раздел 2).

Второй вопрос, который мы намерены обсудить, связан со стационарным зарождением в открытой системе (раздел 3). В последнее время стало ясно, что представление о процессе зарождения как о флуктуационном — в результате конкуренции испарения и прилипания атомов — возникновении закритического зародыша имеет ограниченную область применимости. В частности, если переход происходит в открытой системе, из которой капли жидкости могут удаляться (благодаря, например, диффузионному смещению или дрейфу во внешнем поле), и время пребывания капли в объеме системы мало по сравнению с характерным временем образования зародыша, то величина пересыщения может оказаться очень большой и не связанной с испарением и прилипанием. В этих условиях можно говорить о кинетической, ветви фазового перехода, практически не зависящей от температуры и соответствующей очень большому (например, тысячекратному) пересыщению.

В заключении мы кратко остановимся на еще не решенных вопросах.

1. КИНЕТИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ

Во многих практически важных случаях минимально жизнеспособной (т. е. способной к самопроизвольному дальнейшему росту) оказывается капля (пузырек, кристаллик), состоящая из большого числа частиц, свойства которой могут описываться макроскопически, и для описания перехода доста-

*) Отметим, что в условиях, когда газ ненасыщен и жидкость не образуется, возможно флуктуационное возникновение капель, которые быстро испаряются. Качественное представление о таких флуктуациях «предконденсации» и «предплавления» развивалось Френкелем¹; позже Андреев⁷ показал, что эти флуктуации приводят к особенностям термодинамических величин вблизи точки фазового расслоения.

точно найти вероятность появления жизнеспособных зародышей в единицу времени в единице объема.

Элементарное определение искомой вероятности хорошо известно. Вероятность флуктуации W , с которой связано изменение $\Delta\Phi$ свободной энергии (или термодинамического потенциала) системы, дается формулой⁸

$$W \sim \exp \left(-\frac{\Delta\Phi}{kT} \right).$$

Если в качестве флуктуации рассматривается возникновение в газе капли жидкости¹, состоящей из ν частиц, то

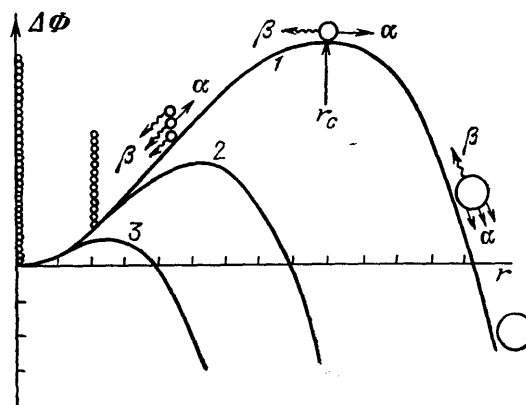
$$\Delta\Phi = -\nu kT \ln \frac{n}{n_s} + 4\pi\sigma r^2, \quad (1)$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости, $r = (3\nu/4\pi n_0)^{1/3}$ — радиус капли, n_0 — ее плотность.

Первый член в (1) равен произведению числа частиц в капле на разность химических потенциалов газа и жидкости; эти потенциалы можно выразить,

Рис. 1. Зависимость разности термодинамических потенциалов $\Delta\Phi$ однородной газовой фазы и гетерофазной системы от радиуса капли r .

r_c — радиус критического зародыша; пересечение $(n/n_s)_1 < (n/n_s)_2 < (n/n_s)_3$; α и β — скорости прилипания и испарения атомов соответственно



рассматривая конденсирующийся пар как идеальный газ, через плотность газа n и концентрацию насыщенного пара n_s .

Второй член в (1) учитывает макроскопическим способом тот факт, что в капле конечных размеров энергия связи частиц, находящихся в поверхностном слое, меньше, чем у частиц, находящихся в глубине капли. Поэтому этот член всегда положителен.

Если пар пересыщен ($n > n_s$), то первый член в (1) отрицателен и пропорционален объему капли, второй положителен и пропорционален поверхности и $\Delta\Phi(r)$ представляет собой барьер, который должна преодолеть конденсирующаяся система (рис. 1). Высота барьера $\Delta\Phi_{\max} = (4\pi/3)\sigma r_c^2$, где r_c — радиус критического зародыша, соответствующего максимуму термодинамического потенциала. Приравнявая нулю производную $d\Delta\Phi/dr$, имеем

$$r_c = \frac{2\sigma}{n_0 kT \ln(n/n_s)}. \quad (1')$$

Соответственно, плотность газа, находящегося в равновесии (неустойчивом!) с каплей радиуса r *):

$$n = n_s \exp \frac{2\sigma}{n_0 r kT}.$$

Скорость зарождения, т. е. число зародышей, преодолевающих барьер в единице объема в единицу времени, пропорциональна «равновесной»

*) Таким образом, плотность насыщенного пара зависит от кривизны капли; в общем случае аэсферического зародыша эта плотность определяется средней (не гауссовой) кривизной.

плотности таких зародышей, т. е. W :

$$j = c \exp \left(-\frac{\Delta\Phi_{\max}}{kT} \right). \quad (2)$$

Выражение (2) для скорости зарождения было предложено Фольмером и Вебером⁹. Предэкспоненциальный множитель c остается при таком подходе неопределенным; однако в его точном определении нет особой нужды, поскольку экспоненциальная функция чрезвычайно сильно зависит от степени пересыщения и температуры.

Углубление представлений о зарождении как кинетическом процессе связано с работами Кайшева и Странского¹⁰, Беккера и Дёринга¹¹ и Зельдовича¹². При кинетическом подходе рассматривается движение капли в пространстве ее размеров r в «потенциальном» поле $\Delta\Phi(r)$. Общий характер этого движения ясен из механической аналогии: капля, помещенная на левый склон $\Delta\Phi(r)$, где $r < r_c$ (см. рис. 1), скатывается влево, т. е. испаряется и превращается в газ, а капля радиуса $r > r_c$ скатывается вправо, т. е. объем неограниченно возрастает; вблизи вершины барьера на каплю не действует сила, и ее движение близко к случайному блужданию.

Уравнение движения отдельной капли в r -пространстве имеет вид

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} n_0 r^3 \right) = \alpha - \beta, \quad (3)$$

где

$$\alpha = \pi r^2 v_T n$$

— средняя частота прилипания частиц газа к капле,

$$\beta = \pi r^2 v_T n_s \exp \frac{\gamma}{v^{1/3}}$$

— частота испарения,

$$v_T = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2},$$

m — масса атома газа, v_T — его тепловая скорость, n и n_s — плотность газа и концентрация насыщенного пара соответственно,

$$\gamma = \frac{2\sigma}{n_0 kT} \left(\frac{4\pi n_0}{3} \right)^{1/3}$$

— безразмерный параметр ~ 10 , учитывающий эффект поверхностного натяжения.

При $r < r_c$ правая часть (3) отрицательна, и, следовательно, $dr/dt < 0$, т. е. любая докритическая капля со временем должна уменьшаться и в конце концов превратиться в отдельные атомы. Чтобы описать случайный, очень маловероятный процесс, в котором атомы, вместо того чтобы испаряться, прилипают друг к другу и создают закритическую каплю, нужно ввести функцию распределения зародышей по размерам g_v и подчинить эту функцию «основному кинетическому уравнению»¹¹

$$\frac{dg_v}{dt} = \alpha_{v-1} g_{v-1} - (\alpha_v + \beta_v) g_v + \beta_{v+1} g_{v+1}. \quad (4)$$

Эта система уравнений является частным случаем марковской цепи, в которой принимаются во внимание переходы капли из состояния v в ближайшие состояния, содержащие $v - 1$ и $v + 1$ частиц.

Предполагается, что цепочка уравнений (4) и начинается с $v = 2$, т. е. что капли, состоящие из $v > 2$ частиц, стабильны и обладают свойствами, идентичными макроскопическим каплям.

Дальнейшее основывается на возможности приведения уравнения (4) к дифференциальному уравнению, для чего вводится «равновесная» функция

распределения зародышей по размерам

$$b_v \sim \exp \left(-\frac{\Delta\Phi(v)}{kT} \right),$$

где $\Delta\Phi(v)$ определяется формулой (1). С помощью функции b_v из уравнений (4) можно исключить коэффициент β и привести (4) к дифференциальному уравнению II порядка

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\partial j}{\partial v} \equiv \frac{\partial}{\partial v} \left(Db \frac{\partial}{\partial v} \frac{g}{b} \right), \quad (5)$$

т. е. к уравнению типа Фоккера — Планка. В частности, вблизи вершины барьера, где b не зависит от v , уравнение (5) описывает случайное блуждание зародыша при $r = r_c$.

Рассмотрим стационарную ситуацию ($\partial g / \partial t = 0$), когда «поток» капель j при любом v постоянен и не зависит от времени:

$$j = Db \frac{\partial}{\partial v} \frac{g}{b}. \quad (6)$$

Стационарные состояния играют важную роль в концепции зарождения; для фактической реализации стационарного состояния необходимо как-то распорядиться каплями макроскопического размера: их необходимо удалять из системы, иначе концентрация жидкости будет накапливаться неограниченно. В частности, в модели Беккера — Дёринга¹¹ предполагалось, что закритические капли немедленно удаляются из системы и расщепляются на атомы, которые в свою очередь возвращаются в систему и поддерживают неизменной концентрацию газовой фазы. В разделе 3 мы увидим, что, когда капли реально удаляются из системы, ситуация и сложнее, и богаче.

Вернемся к выражению (6) для потока капель через барьер; видно, что главную роль в определении скорости зарождения играет величина стационарной функции распределения b , экспоненциально зависящая от степени пересыщения и имеющая минимум вблизи вершины барьера.

Сравнивая уравнение движения для средней скорости изменения размера капли (3) с уравнением (5), можно получить «коэффициент диффузии» *) D :

$$D = kT \frac{\alpha - \beta}{d\Phi/dr}.$$

Поскольку вблизи вершины барьера движение зародыша является почти диффузионным, существует характерное время преодоления барьера (время Зельдовича) $\tau_3 \approx \Delta v_c^2 / D$, где Δv_c — область размеров близки v_c , соответствующая изменению высоты барьера $\Delta\Phi$ на kT .

Если пересыщение включается скачком, то нестационарная скорость зарождения равна

$$\frac{dg}{dt} = \left(\frac{dg}{dt} \right)_{\text{стац}} \exp \left(-\frac{\tau_3}{t} \right), \quad (7)$$

где величина τ_3 играет роль времени установления скорости зарождения зародышей по размерам в докритической области (хотя «расстояние» $\Delta v \ll v_c$, время установления квазиравновесия в области $1 < v \leq v_c - \Delta v$ может оказаться малым по сравнению с временем τ_3).

Дальнейшее развитие теории (см., например,¹³) несколько уточнило соотношение (7), но не изменило основного результата, состоящего в том, что при внезапном включении пересыщения в докритической области быстро (за время $\sim \tau_3$) устанавливается квазиравновесное распределение, а в дальнейшем критическая область является источником, поставляющим капли в область макроскопических размеров.

*) Напомним, что речь идет о «диффузии» по оси размеров r , а не о диффузии газа в обычном пространстве.

1.1. Модельные процессы

Экспериментально стационарное и нестационарное зарождение отчетливо наблюдалось на двух модельных объектах: при кристаллизации некоторых стекол¹⁴ и при превращении экситонного газа в электронно-дырочную жидкость в германии^{15,16}. Опишем кратко эти системы.

1.2. Стекла

Если температура достаточно низка, то из-за малой подвижности атомов метастабильное стеклообразное состояние вещества оказывается практически вечным. Изменяя температуру, можно достичь любой скорости кристаллизации стекла, т. е. его перехода в основное состояние.

Автор одной из первых работ, в которой изучалась кинетика кристаллизации стекла, Хэммел, писал¹⁷: «...Стеклообразующие системы идеальны для кинетических исследований, поскольку их изучение можно вести при исключительно высокой вязкости, когда подвижность ионов, вовлеченных в структурную перестройку, сопровождающую фазовое расслоение, исключительно мала. Поэтому прямое измерение переходных времен и стационарной скорости зарождения может производиться с минимальными экспериментальными трудностями».

Одним из объектов, исследованных Гуцовым и др.¹⁸, было стекло Грэхема (метафосфат натрия $[\text{NaPO}_3]$). В обычных условиях кристаллизация этого стекла начинается на поверхности образца; однако при добавлении в расплав солей некоторых благородных металлов (например, Au, Pt, Ag) кристаллизация становилась объемной. Катализатором кристаллизации служили кристаллики металлов, которые можно было обнаружить, растворяя стекло в воде.

В работах Калининой и др.^{19,20} изучалась кристаллизация дисиликата лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; в этих работах обычно использовалась методика «проявления», когда кристаллы, зарождающиеся при относительно низкой температуре, при более высокой температуре выращивались до размера, допускающего их визуальное наблюдение.

Возможность растянуть на часы и сутки процессы, длящиеся обычно доли микросекунд, создает большие преимущества исследования зарождения кристаллов в стеклах по сравнению с другими системами. Недостатком этих систем является неопределенность состояния «газовой» фазы; в некоторых случаях неясно даже, что кристаллизуется (атомы, группы атомов или отдельные связи), так что приходится говорить о кристаллизации «кинетических единиц»¹⁹.

1.3. Электронно-дырочные капли (ЭДК)

Явление конденсации экситонов в ЭДК было предсказано Келдышем²¹ и впервые экспериментально обнаружено Покровским и Свистуновой²² и Асниным и Рогачевым²³ около 20 лет тому назад. Исследованию этого явления было посвящено значительное число оригинальных работ и обзоров^{15,16,24}.

При освещении полупроводника (например, германия) внешним источником света рожденные в образце неравновесные электроны и дырки из-за кулоновского взаимодействия связываются при низкой температуре в экситоны, т. е. квазиатомы, свободно перемещающиеся по кристаллу. При достижении достаточно большой плотности экситоны, подобно атомам обычных газов, «конденсируются» в сгустки плотной вырожденной электронно-дырочной плазмы (электронно-дырочные капли). Все геометрические и энергетические масштабы, характерные для ЭДК, изменены по сравнению с обычными конденсированными веществами в силу двух причин: во-первых, кулоновское взаимодействие между зарядами уменьшено в κ раз (κ — диэлектрическая

постоянная кристалла), и, во-вторых, эффективная масса носителей m^* обычно в несколько раз меньше массы свободного электрона. Поэтому боровский радиус экситона $a_0 = \kappa \hbar^2 / m^* e^2$ составляет для непрямого экситона в Ge:

$$a_0 \approx 10^{-6} \text{ см},$$

а не величину $\sim 10^{-8}$ см, как в атоме водорода. Соответственно, энергия связи экситона

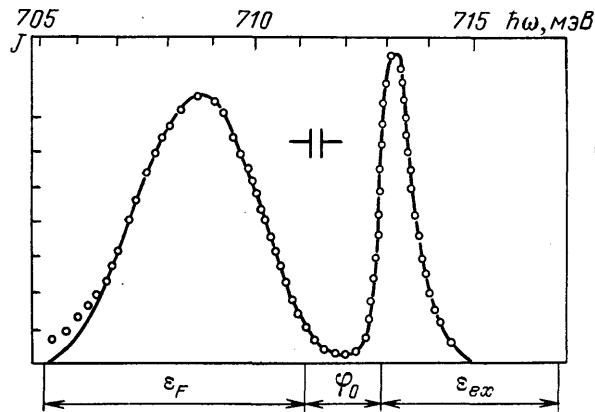
$$\varepsilon_{ex} = \frac{m^* e^4}{2 \kappa^2 \hbar^2}$$

составляет миллиэлектронвольты (например, в германии $\varepsilon_{ex} \approx 4$ мэВ), так что подавляющая часть опытов делается при гелиевых температурах.

Наиболее доступным и информативным способом определения параметров электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) оказалось исследование рекомбинационного излучения²². Спектр рекомбинационного излучения Ge

Рис. 2. Спектр люминесценции Ge, показывающий результаты анализа формы линии LA-фононного повторения ЭДЖ и экситона

$T = 3,5$ К. Экспериментальные данные показаны кружками. ε_{ex} — энергия связи экситона, ε_F — суммарная энергия Ферми электронов и дырок в ЭДЖ, φ_0 — энергия связи на пару частиц в ЭДЖ



показан на рис. 2: основные линии спектра соответствуют ЭДЖ (с максимумом 709 мэВ) и экситонам (713 мэВ). Люминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией электрона и дырки; поскольку электроны и дырки заполняют ферми-сферы с энергиями ε_{Fe} и ε_{Fh} , коротковолновая граница линии излучения соответствует химическому потенциалу. Из этих данных можно получить равновесную плотность жидкости $n_0 \approx 2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. На этом же рисунке показаны энергия связи ЭДЖ $\varphi_0 = 2$ мэВ и энергия связи экситона $\varepsilon_{ex} \approx 4$ мэВ.

Рекомбинация в капле обусловлена в основном оже-процессами, когда энергия рекомбинирующей пары передается третьему телу (электрону); поэтому время жизни капли $\tau_0 \approx 40$ мкс является универсальной характеристикой ЭДЖ в Ge.

Отношение времени жизни частиц в ЭДЖ к времени релаксации их энергии велико ($\gg 10^4$), что позволяет считать состояние жидкости квазиравновесным.

Рост и распад отдельной капли описывается уравнением, аналогичным (3):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} n_0 r^3 \right) = \pi r^2 v_r (n - n_s(r)) - \frac{4\pi}{3\tau_0} n_0 r^3 \quad (8)$$

где $n_s(r) = n_s \exp(2\sigma/n_0 kT)$ — плотность насыщенного пара над каплей радиуса r . Второй член в правой части (8) обусловлен конечным временем жизни капли. Важное отличие (8) от (3) состоит в возможности устойчивого стационарного состояния ЭДЖ. В стационарном состоянии, когда объем капли не зависит от времени,

$$n = n_s \exp \frac{2\sigma}{n_0 kT r} + \frac{4n_0 r}{3v_r \tau_0} \quad (9)$$

Первое слагаемое в (9) — концентрация насыщенного пара над каплей радиуса r — не связано со спецификой ЭДЖ, второе обусловлено конечным временем жизни жидкости τ_0 , оно растет с увеличением r и уменьшением τ_0 .

Формулы (8) и (9) показывают, что, в отличие от равновесных систем, для поддержания заданного размера капли необходим непрерывный приток вещества извне. Темп внутренней рекомбинации пропорционален объему капли ($\propto r^3$), поток на нее — поверхности ($\propto r^2$). Поэтому при любой концентрации газа существует такой размер, при котором скорости объемной рекомбинации и притока вещества компенсируют друг друга.

Таким образом, функция $n(r)$ состоит из двух ветвей (рис. 3): падающей, которая отражает зависимость плотности насыщенного пара от радиуса

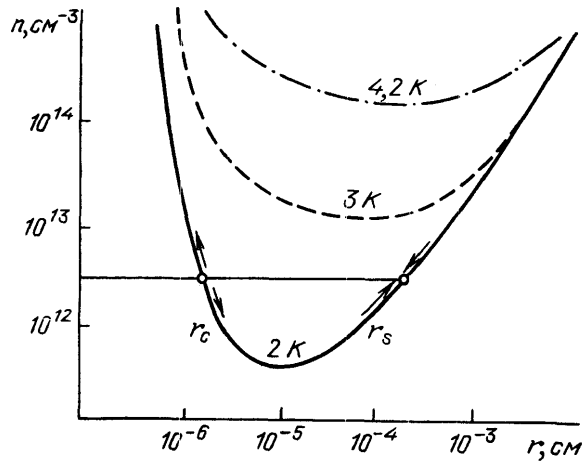


Рис. 3. Зависимость концентрации экситонов от радиуса капли в стационарном состоянии (см. формулу (9)).

r_s — радиус стабильной капли, r_c — радиус критического зародыша

капли, и возрастающей, обусловленной неравновесностью жидкости. Прямая, параллельная оси r , может пересекать график $n(r)$ в двух точках r_c и r_s , являющихся точками равновесия. В левой точке r_c равновесие неустойчиво: при изменении радиуса капли на малую величину δr отклонение будет возрастать, пока система не придет в точку r_s , являющуюся устойчивой, или пока капля полностью не испарится ($r \rightarrow 0$). Левая ветвь $n(r)$ — семейство критических зародышей, правая — стабильных капель. При $n = n_{\min}(T)$ значения r_c и r_s сливаются в точку $r_{\min}(T)$:

$$r_{\min} \approx \frac{1}{n_0} \left(\frac{6\sigma\tau_0\nu_T n_s}{kT} \right)^{1/2}.$$

Очевидно, минимальная плотность экситонов, при которой может существовать жидкость, больше n_s и растет с уменьшением времени жизни жидкости.

Кинетика зарождения ЭДЖ определяется уравнением (4), в котором коэффициент β_v нужно записать в виде

$$\beta_v = \pi r^2 \nu_T n_s \exp \left(\frac{2\sigma}{n_0 r k T} \right) + \frac{\nu}{\tau_0},$$

что позволяет учесть переходы $(v+1) \rightarrow v$, $v \rightarrow (v-1)$ за счет рекомбинации частиц внутри капли. Это приводит к появлению дополнительного члена в «квазитермодинамическом потенциале»^{26,27}:

$$\Delta\psi(v) = -vkT \ln \frac{n}{n_s} + 4\pi\sigma r^2 + \sum_{i=2}^{\infty} kT \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha_i \tau_0} \right), \quad (10)$$

в котором первые два члена совпадают с (1), а последний член, связанный с конечным временем жизни, приводит к резкому обрыву функции распределения капель по размерам при $r \gtrsim r_s$.

Таким образом, важное преимущество перехода экситоны — ЭДЖ перед другими фазовыми переходами I рода состоит в том, что размер возникающей капли ограничен и полная концентрация жидкости однозначно связана с числом актов зарождения. Другое преимущество обусловлено тем, что кристаллы Ge могут быть очень чистыми и совершенными, так что зарождение оказывается гомогенным. Наконец, изменение условий возникновения жидкости достигается простым изменением формы возбуждающих световых импульсов.

Явление пересыщения экситонного газа было обнаружено Ло, Фельдманом и Джеффрисом²⁸ в чистых образцах Ge, содержащих не более 10^{11} см⁻³ примесей. Пересыщение приводит к гистерезисному поведению интенсивности излучения системы экситонов и ЭДЖ вблизи порога зарождения жидкости (рис. 4). Если вначале постепенно увеличивать, а потом уменьшать интенсивность накачки образца G , то, как видно из рисунка, порог возникновения жидкости G_+ превышает порог ее исчезновения G_- ; величина G_+/G_- связана (с учетом конечного времени жизни капли) со степенью пересыщения экситонного газа на пороге конденсации.

Было измерено²⁹ характерное время метастабильности системы, т. е. время исчезновения гистерезисных явлений; оказалось, что это время может достигать $\sim 10^5$ с; таким образом, неравновесная система «сохраняет память» в течение $\sim 10^9$ поколений образующих ее электронов и дырок.

Чтобы согласовать теорию зарождения с опытом, понадобилось приписать каплям поверхностное натяжение $\sigma \approx 2,6 \cdot 10^{-4}$ эрг/см², что хорошо согласуется как с расчетами³⁰, так и с элементарной оценкой¹

$$4\pi\sigma \left(\frac{3}{4\pi n_0} \right)^{2/3} = \Phi_0,$$

при которой поверхностная энергия элементарной ячейки приравнивается энергии связи. Дальнейшие подробности можно найти в обзоре Вестервельта³¹.

2. СТАЦИОНАРНОЕ И НЕСТАЦИОНАРНОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ

Рассмотрим конденсирующийся газ, пересыщение которого зависит от времени (т. е. примем во внимание, что коэффициенты α и β основного кинетического уравнения могут быть функциями v и t). Простейшая нестационарная ситуация — внезапное включение пересыщения при $t = 0$, — рассмотрена в работе¹². Интервал времени τ_3 , необходимый для установления стационарной скорости зарождения, определяется в этом случае формулой⁷ и соответствует установлению стационарного потока закритических зародышей в пространстве размеров капли.

Для вычисления стационарной скорости зарождения воспользуемся выражением (6) для потока капель вдоль оси размеров:

$$j = Db \frac{\partial}{\partial v} \frac{g}{b}, \quad g = \frac{b}{D} \int \frac{j}{b} dv \approx \frac{jb}{D} \int \frac{dv}{b}. \quad (11)$$

В (11) подынтегральная функция имеет резкий максимум вблизи критического размера r_c ; следуя¹², т. е. разлагая $\Delta\Phi$ в ряд, легко получить окончательное выражение для потока зарождающихся капель:

$$j = D_c b_c \left(-\frac{1}{2\pi kT} \frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial v^2} \right)^{1/2} = \left(-\frac{1}{2\pi kT} \frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial v^2} \right)^{1/2} D_c n \exp \left(-\frac{\Delta\Phi_{\max}}{kT} \right).$$

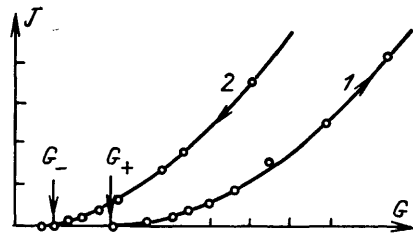


Рис. 4. Гистерезисная зависимость $J(G)$ в Ge²⁸.

1 — «восходящая» ветвь с порогом G_+ ; 2 — «нисходящая» ветвь с порогом G_- .

Таким образом, при стационарном зарождении в докритической области устанавливается распределение зародышей по размерам, близкое к равновесному. Отклонение от равновесия мало и сказывается только вблизи $r = r_c$.

Что касается нестационарной задачи, подчеркнем, что в настоящее время мы не знаем точного решения ни уравнения (5), ни тем более основного кинетического уравнения (4). Качественно роль нестационарных эффектов (рис. 5) сводится к установлению квазиравновесия в области $r < r_c$ за характерное время t_c и установлению за время τ_3 диффузионного потока через вершину барьера. Суммарное время и есть полное время задержки. Мы сейчас увидим, что обычно $t_c < \tau_3$, так что фактически полное время задержки совпадает с τ_3 . Чтобы показать это, перейдем от уравнения (4) к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} [(\beta - \alpha) g] + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \left(\frac{\alpha + \beta}{2} g \right). \quad (12)$$

Это уравнение пригодно для описания движения системы на небольших участках оси v . Вдали от точек равновесия ($\beta = \alpha$) уравнение (12) сводится к уравнению I порядка

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} [(\beta - \alpha) g],$$

т. е. уравнению дрейфового движения произвольного возмущения, для которого естественный масштаб времени равен $(\beta - \alpha)^{-1}$. Следовательно, время движения зародыша от вершины барьера до $v = 1$ составляет

$$t_c \approx \int_1^{v_c - \Delta v} \frac{dv}{\beta - \alpha}. \quad (13)$$

Верхний предел интегрирования в (13) сдвинут влево от вершины барьера на

расстояние Δv . Выражение (13) имеет простой смысл времени скатывания зародыша с вершины потенциального рельефа (см. рис. 1), если первоначально зародыш находился вблизи вершины на левом склоне.

При $v \approx v_c$ в уравнении (12) «диффузионный» и «дрейфовый» члены должны учитываться на равных основаниях. Перейдем к безразмерным переменным

$$x = (v - v_c) \left[\frac{1}{2\alpha_c} \left(\frac{d\alpha}{dv} - \frac{d\beta}{dv} \right) \right]^{1/2}, \quad \xi = \frac{t}{2} \left(\frac{d\alpha}{dv} - \frac{d\beta}{dv} \right),$$

где $\alpha_c = \beta_c$ — частота прилипания атомов к критическому зародышу, равная частоте потерь; тогда уравнение (12) имеет вид

$$\frac{\partial g}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial g}{\partial x} - 2g.$$

Очевидно, «расстояние» $x \approx 1$ преодолевается частицей за «время» $\xi \approx 1$. Следовательно, величина Δv имеет порядок

$$\Delta v = v - v_c \approx \left[2\alpha_c \left(\frac{d\alpha}{dv} - \frac{d\beta}{dv} \right)^{-1} \right]^{1/2},$$

а время диффузионно-дрейфового движения вблизи вершины барьера составляет

$$t_2 \approx 2 \left(\frac{d\alpha}{dv} - \frac{d\beta}{dv} \right)^{-1}. \quad (13')$$

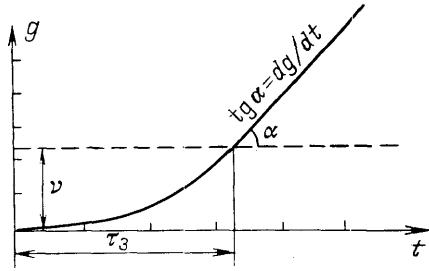


Рис. 5. Зависимость полного числа зародившихся капель от времени¹². Начальный участок показывает роль нестационарного зарождения; τ_3 — время Зельдовича

«Расстояние» Δv и время t_2 связаны «диффузионным» соотношением

$$t_2 = \frac{\delta^2}{\alpha_c}.$$

Величина t_2 , как нетрудно убедиться прямым вычислением, функционально совпадает с временем τ_3 (численно $t_2 = 2\tau_3$) и превышает для актуальных степеней пересыщения t_c примерно на порядок. Таким образом, время установления стационарной скорости зарождения приближенно совпадает с временем случайного блуждания зародыша вблизи вершины барьера.

Решение (7) качественно описывает «диффузионный» предел; ряд работ был посвящен его уточнению (например, ^{32–34}). В работе ³⁴ нестационарный поток записан в виде

$$j(t) \sim 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \exp\left(-\frac{k^2 t}{\tau}\right);$$

последний медленно сходящийся ряд можно было преобразовать к ряду

$$j(t) \sim \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\tau}{(2m-1)^2 t}\right],$$

первый член которого совпадает с результатом (7). Формула (7), совпадающая с выражением для неограниченной одномерной диффузии от точечного источника, представляется наиболее достоверной для сравнения с экспериментальными результатами.

Если коэффициенты уравнения (3) являются более сложными функциями времени, то даже качественно предсказать поведение системы нелегко, за одним исключением: если характерное время изменения α и β велико по сравнению с τ_3 , то можно думать, что процесс квазистационарный ³⁵, когда поток закритических зародышей подстраивается под изменяющуюся во времени конфигурацию барьера. В частности, увеличение количества конденсированной фазы при неизменном полном числе частиц в системе приводит к уменьшению пересыщения; поэтому наблюдать зависимость типа рис. 5 можно только на начальной стадии процесса конденсации.

Переходя к экспериментальным результатам, заметим, что на опыте важно отличать увеличение числа актов зарождения от увеличения объема новой фазы. Такое разделение как раз и было достигнуто в процессах кристаллизации стекол и зарождения ЭДК.

2.1. С т е к л а

В этих объектах качественное согласие теории с опытом было наиболее наглядным. На рис. 6 показана зависимость концентрации микрокристаллов золота в стекле метафосфата натрия от времени выдержки ¹⁸, на рис. 7 — аналогичная зависимость для кристаллитов в дисиликате лития ²⁰. Видно, что в обоих случаях существует интервал времени, в течение которого скорость зарождения (равная тангенсу угла наклона касательной к графикам рис. 6, 7) очень мала, а затем скорость зарождения растет и через некоторое время процесс оказывается стационарным. На рис. 6 штриховые прямые показывают, какой была бы зависимость $n(t)$ в отсутствие времени задержки (прямая 1) и с учетом необходимого времени дорастания зародыша до минимального визуально отличимого размера (прямая 2). Скорость зарождения в обоих (см. рис. 6, 7) случаях экспоненциально зависит от температуры; абсолютную величину скорости удастся объяснить с помощью формул типа

(10), (7). В работах^{18,20} подробно доказывается, что нелинейный участок зависимостей обусловлен нестационарностью зарождения. В целом нет

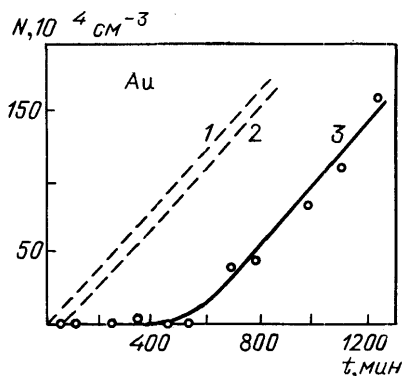


Рис. 6. Зависимость концентрации микрокристаллов Au в стекле $(\text{NaPO}_3)_x$ от времени выдержки.
1 — без учета времени задержки; 2 — с учетом времени дорастания до экспериментально обнаруживаемого размера; 3 — эксперимент

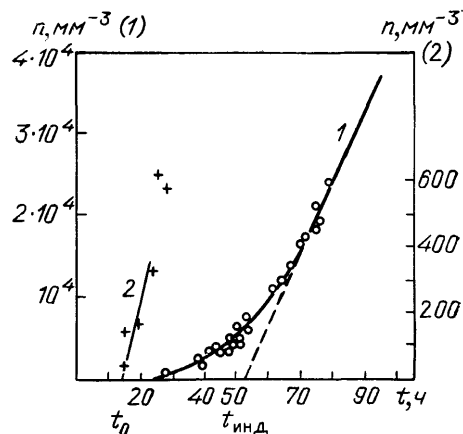


Рис. 7. Зависимость концентрации сферолитов $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ от времени выдержки стекла того же состава¹⁹ (1) и начальный участок кривой 1 в увеличенном масштабе (2)

сомнения в правильности этого вывода; если, однако, требовать дальнейшей детализации, то сравнение скорости зарождения, полученной графическим дифференцированием кривых на рис. 6, с формулой (7) показывает, что совпадение не слишком хорошее (рис. 8).

Кратко остановимся на опытах, в которых производилась кристаллизация

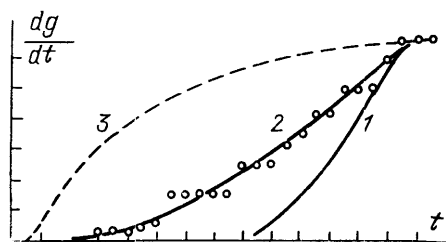


Рис. 8. Зависимость скорости зарождения от времени выдержки стекла, полученная графическим дифференцированием рис. 6 (кривая 1) и рис. 7 (кривая 2).
Кривая 3 построена по формуле (7)

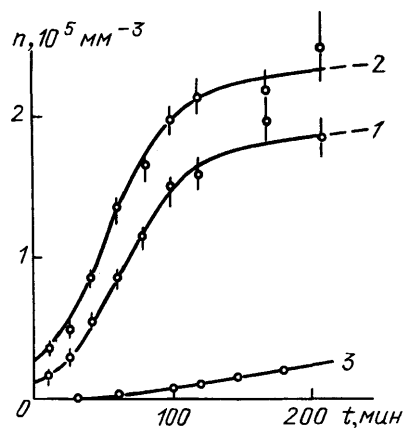


Рис. 9. Зависимость числа зародышей от времени при $T_2 = 465^\circ\text{C}$ в стекле $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, предварительно выдержанном при T_1 время t_1 ³⁶.
1 — $T_1 = 430^\circ\text{C}$, $t_1 = 65$ ч; 2 — $T_1 = 430^\circ\text{C}$, $t_1 = 89$ ч; 3 — закаленное стекло

стекла при температуре T_2 с предварительной термообработкой при температуре $T_1 < T_2$ ³⁶ и оказалось, что в течение интервала нестационарности скорость зарождения аномально велика (рис. 9). Для объяснения данных рис. 7 полезно, по нашему мнению, учесть явную зависимость скоростей роста α и распада β от размера зародыша. Эта зависимость может быть обусловлена структурной релаксацией атомов или групп атомов стекла при изменении температуры, т. е. эффектом стабилизации стекла³⁷. В результате стабилизации конфигурация термодинамического барьера (1) зависит от времени: барьер может быстро устанавливаться при малых v и долго — при боль-

ших. Зависимость барьера от времени может в принципе объяснить несовпадение данных рис. 8 и 9 с «диффузионной» моделью (7).

Менее ярко выраженное, но аналогичное рис. 9 поведение обнаружено и при кристаллизации стекла другого состава²⁰. Заметим, что если высказанное выше предположение окажется правильным, эксперименты типа рис. 6 и 7 можно будет использовать для изучения кинетики стабилизации стекла.

2.2. Электронно - дырочная жидкость

В системе экситонов и ЭДЖ в Ge наиболее простой способ наблюдения нестационарных эффектов состоял в импульсном освещении образца. Если внешняя накачка G вначале достаточно медленно возрастает, а потом стабилизируется (рис. 10), то режим зарождения жидкости оказывается квазистационарным³⁸.

Размер капель, их концентрация и плотность экситонов определяются уравнением (3) и уравнением

$$\frac{dn}{dt} = G(t) - \sum_v \pi r_v^2 v_T (n - n_s(r)) g_v - \frac{n}{\tau} \quad (14)$$

Концентрация экситонов, определяемая уравнением (14), растет, пока оттоком экситонов на капли можно пренебречь. После того как достигается необходимая степень пересыщения, начинает резко расти скорость зарождения dg/dt ; однако пока полная поверхность образовавшихся капель, несмотря на большую концентрацию зародышей, невелика, плотность экситонов продолжает нарастать. Когда размер образовавшихся капель окажется достаточно большим (т. е. эти капли вырастут от критического до стабильного размера, на что требуется время $\sim \tau_0$), концентрация экситонов, а с нею и скорость зарождения упадут. В дальнейшем релаксация системы сводится к росту капель и уменьшению плотности экситонов. В работе Штали³⁹ образец чистого Ge возбуждался световым импульсом с фронтом нарастания ~ 10 мкс; однако немонотонное поведение экситонной плотности со временем наблюдать не удалось, что было обусловлено, по мнению автора, пространственной неоднородностью системы. Качественное согласие с рис. 9 было достигнуто в работе³⁸, где методом рассеяния света измерялись концентрация и размер капель, генерированных в образце при различной крутизне фронта возбуждения, и было показано, что при крутом фронте возбуждается много мелких капель, а при пологом — мало крупных.

В работах^{40,41} для измерения как стационарной, так и нестационарной скорости зарождения ЭДЖ использовалась исходная неравновесность газовой фазы. Образец помещался в СВЧ-поле, которое нагревало неравновесные носители и увеличивало их концентрацию; в результате порог зарождения смещался к большим накачкам. Разогрев неравновесных носителей влиял на скорость зарождения, но практически не влиял на макроскопические капли. Поэтому, если поле прикладывалось к образцу, в котором капли были созданы заранее (рис. 11), то число капель не менялось, а их размер слегка возрастал за счет увеличения общего потока вещества из газовой фазы.

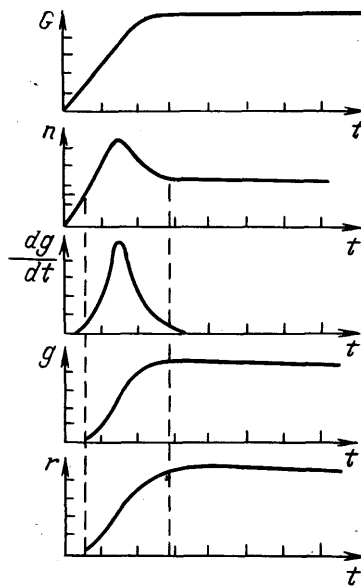


Рис. 10. Квазистационарная кинетика зарождения ЭДЖ⁴⁰.

G — темп внешней накачки, n — плотность экситонов, dg/dt — скорость зарождения, g — концентрация капель, r — радиус капли

Если же сначала включалось поле, а потом увеличивалась накачка, то порог зарождения возрастал (особенно в чистом образце, рис. 12) благодаря неизотермичности зарождения и выносу зародышей из области возбуждения *).

На рис. 13 показана схема измерения скорости зарождения (40), в которой греющее поле выключалось на время θ с периодом T_0 . При $\theta \gg \tau_3$ зарождение было квазистационарным в течение времени θ ; в остальную часть периода ($T_0 - \theta$) новые капли не рождались, но старые не исчезали (см. рис. 13, нижняя кривая). Заметим, что при таком методе измерений детальный механизм действия СВЧ-поля на процесс зарождения несуществен; важно только, чтобы время перехода системы в исходное («холодное») состояние было меньше τ_3 .

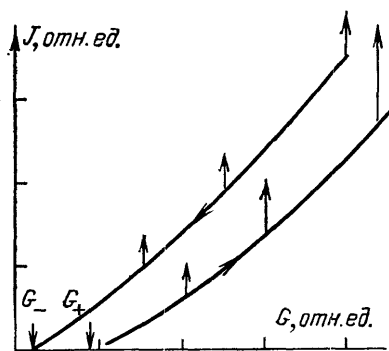


Рис. 11. Влияние греющего СВЧ поля на излучение ЭДЖ⁴¹

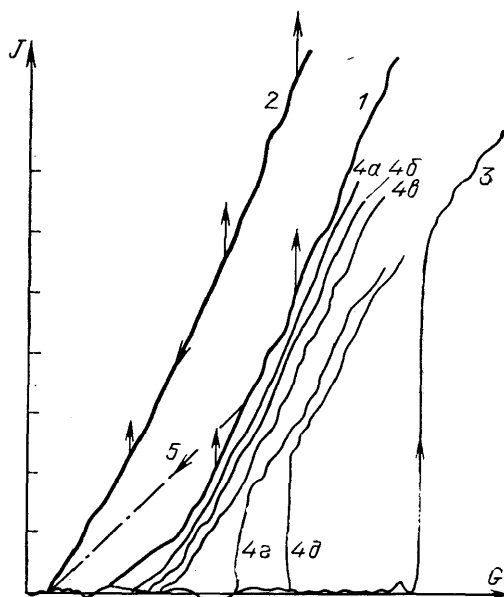


Рис. 12. Зависимость интенсивности излучения ЭДЖ от внешней накачки G^{40} .

1, 2 — «восходящая» и «нисходящая» ветви в отсутствие СВЧ поля; 3, 5 — то же в СВЧ поле напряженностью $E \approx 30$ В/см; 4 — «восходящая» ветвь $J(G)$ при $E \approx 30$ В/см и изменении длительности импульсов включения поля θ : 4a — $\theta = 10^{-3}$ с; 4b — $\theta = 10^{-4}$ с; 4c — $\theta = 10^{-5}$ с; 4d — $\theta = 4 \cdot 10^{-7}$ с.

Чем меньше θ , тем выше порог возникновения жидкости (см. рис. 12, кривые a — d). На рис. 14 показан результат сравнения опыта с теорией стационарного зарождения: в координатах $\ln \theta^{-1} = f(\ln^{-2}(n/n_s))$ экспериментальные точки ложатся в прямые, наклон которых определяет величину поверхностного натяжения. В диапазоне $\theta = (1 \div 10^{-5})$ с кинетика образования ЭДЖ удовлетворительно описывается стационарной теорией зарождения. Пользуясь соотношением (1), можно было оценить число электронно-дырочных пар в критическом зародыше ν_c , которое изменялось в диапазоне $15 \leq \nu_c \leq 30$, и сделать вывод, что такой зародыш обладает энергией связи и поверхностным натяжением, близким к соответствующим макроскопическим значениям.

При уменьшении θ до значений $\sim 10^{-6}$ с зависимости, показанные на рис. 14, отклонялись от теоретических; отклонение таково, что для сравнительно небольшого увеличения скорости зарождения требовалось довольно значительное увеличение степени пересыщения. Было естественно связать

*) Влияние дрейфового выноса зародышей из образца обсуждается в разделе 3; неизотермичность зарождения — это эффект перегрева зародыша падающими на него неравновесными электронами и дырками. Обычно этот эффект мал⁴², большая его роль при переходе экситоны — ЭДК обусловлена конечным временем жизни экситонов, т. е. исходной неравновесностью газовой фазы^{43,44}.

этот эффект с проявлением нестационарности зарождения. Чтобы выделить нестационарное зарождение «в чистом виде», был развит способ регистрации, при котором греющее СВЧ-поле модулировалось импульсами со скважностью 2 и периодом $T_0 = 2\theta = 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-7}$ с⁴¹. В отличие от диаграммы, приведенной на рис. 13, величина T_0 менялась от опыта к опыту в широких пределах, но время, отпущенное на конденсацию, не зависело от частоты модуляции и оставалось равным $T_0/2$, т. е. было в два раза меньше, чем в отсутствие поля. Поэтому, если бы зарождение при всех T_0 было стационарным,

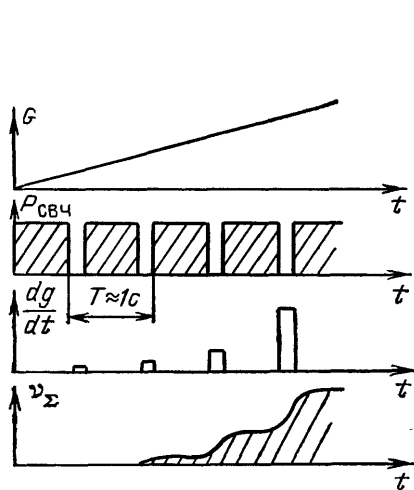


Рис. 13. Схема измерения скорости зарождения⁴⁰.
 G — темп внешней накачки; $P_{\text{СВЧ}}$ — мощность СВЧ поля; dg/dt — скорость конденсации; $v_{\Sigma} = (4\pi/3)n_0 r^3 g$ — полное количество жидкости

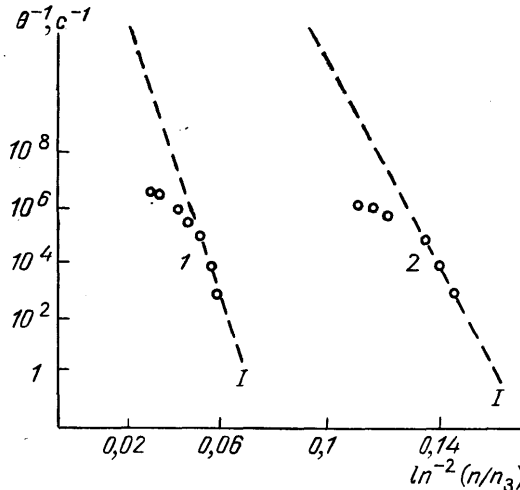
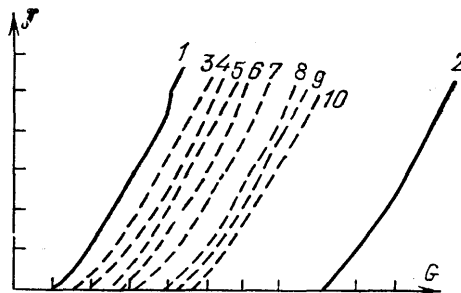


Рис. 14. Зависимость скорости конденсации⁴⁰.
 $dg/dt \sim \theta^{-1}$ от степени пересыщения⁴⁰.
 1 — $T = 1,53$ К; 2 — $T = 1,85$ К

то порог зарождения не зависел бы от частоты модуляции. Так оно и оказалось, пока частота модуляции $f = 1/T_0$ не превышала 50 кГц (рис. 15). На этом рисунке кривая 1 отображает $J(G)$ в нулевом СВЧ поле и при всех частотах модуляции от 1 до 50 кГц. Кривая 2 — это зависимость $J(G)$ в немодулированном СВЧ поле. При $f > 100$ кГц наблюдался сдвиг порога за-

Рис. 15. Метастабильная ветвь $J(G)$ при различных режимах включения СВЧ поля (нестационарность зарождения)⁴¹.
 1 — греющее поле отсутствует; 2 — поле приложено постоянно; 3—10 — длительность импульса поля равна половине периода, $f\theta = 1/2$; 3 — $f = 0,1$ МГц; 4 — $f = 0,2$ МГц; 5 — $f = 0,3$ МГц; 6 — $f = 0,4$ МГц; 7 — $f = 0,6$ МГц; 8 — $f = 0,8$ МГц; 9 — $f = 1,0$ МГц; 10 — $f = 2,0$ МГц.
 $T = 1,65$ К



рождения к бóльшим накачкам (кривые 3—8), что было обусловлено нестационарностью процесса, т. е. тем, что при мгновенном включении пересыщения функция распределения зародышей по размерам устанавливалась за конечное время τ_3 , оценка которого была сделана выше.

Когда поле выключалось, барьер, препятствующий зарождению, понижался, и зародыши «диффундировали против поля» в закритическую область с характерным временем τ_3 . Когда поле включалось, высота барьера росла, поскольку возрастал критический размер; при этом зародыши, которые были

закритическими в отсутствие поля, оказывались докритическими, т. е. быстро испарялись; за время $t_c \ll \tau_3$. Поэтому можно считать, что при периодическом включении поля процесс установления функции распределения протекал так же, как при единичном ступенчатом включении пересыщения. Для сравнения теории с опытом введем в формулу (13) экспериментально измеряемые величины:

$$\tau_3 = \frac{8\sigma}{nkTv_T \ln^2(n/n_s)} \quad (15)$$

Логарифмируя (15) и подставляя $f = 1/\tau_3$, получим

$$b = \frac{af}{n} + \ln^2 \frac{n}{n_s}, \quad (16)$$

где a и b — постоянные соответствующей размерности.

На рис. 16 результаты опыта сравниваются с формулой (16); видно, что экспериментальные точки укладываются на прямую вплоть до $f = 1$ МГц, что

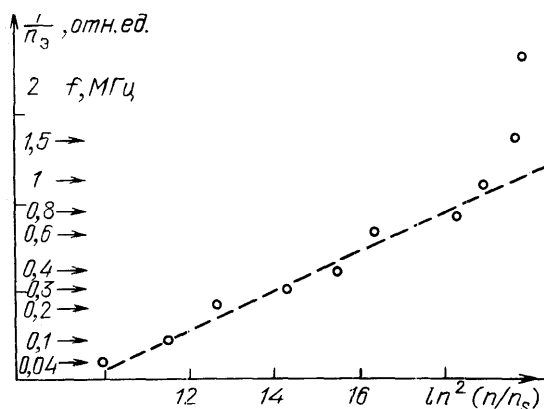


Рис. 16. Сравнение экспериментальных данных рис. 15 с формулой (16). Горизонтальными стрелками указаны значения частоты модуляции СВЧ поля

свидетельствует о справедливости «диффузионного» соотношения (13). Экспериментальная величина τ_3 , определенная из данных рис. 14 и 15, дает $\tau_3 \approx 5 \cdot 10^{-6}$ с, что близко к оценке $\tau_3 \sim 10^{-6}$ с, получающейся из (15).

Заканчивая этот раздел, заметим, что было бы заманчиво обнаружить эффекты, связанные с нестационарностью зарождения новой фазы, когда материнская среда находится в твердом состоянии. Неясно, в частности, можно ли говорить о разрушении твердого тела как о вскипании очень вязкой жидкости^{12,59}.

3. СТАЦИОНАРНОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. КИНЕТИЧЕСКАЯ ВЕТВЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Модель процесса зарождения, описанная в предыдущих разделах, сводится к тому, что в пространстве размеров капли существует «ящик», в котором заперты капли докритического размера. Стенки ящика почти непроницаемы, так что поток закритических зародышей пренебрежимо мал, а состояния докритических капель квазиравновесны. Такой подход годится для медленных процессов; бывают, однако, случаи, когда подобное квазитермодинамическое описание невозможно, например, при зарождении жидкости в открытой системе, из которой капли могут уходить в результате диффузионного смещения или дрейфа во внешнем поле.

С этой точки зрения переход экситоны — ЭДК обладает рядом преимуществ перед другими переходами I рода. Эти преимущества обусловлены конечным временем жизни жидкости, а также подвижностью ЭДК. Конечное время жизни приводит к ограничению размера капли (об этом уже говорилось) и к возможности безбарьерного зарождения. Возможность движе-

ния ЭДК относительно решетки кристалла позволяет по-новому поставить вопрос о гомогенном и гетерогенном зарождении и реализовать стационарное состояние, в котором зарождение капель компенсируется их уходом из области возбуждения (т. е. почти так же, как при конденсации в расширяющейся струе², но изотермически, а не адиабатически).

Если зародыши жидкой фазы могут быстро удаляться из области, в которой они были созданы, за счет диффузионного смещения или дрейфа во внешнем поле, то, как будет видно из дальнейшего, поведение системы сильно отклоняется от квазиравновесного. Вынос зародышей из образца заставляет увеличивать плотность экситонов, так что вблизи порога зарождения степень пересыщения экситонного газа может достигать очень больших величин (до 10^3). При таком пересыщении термодинамический барьер Гиббса оказывается малым по сравнению с «кинетическим» барьером, обусловленным конечным временем роста капли.

Таким образом, представление о пороге конденсации как о максимальной плотности пересыщенного пара, зависящей только от температуры, имеет ограниченную область применимости.

Рассмотрим стационарную ситуацию, в которой капли зарождаются и растут, т. е. движутся в пространстве размеров, и в то же самое время движутся в реальном пространстве, удаляясь, за время θ из зоны, в которой возможно зарождение и поддержание капель жидкости. Соответствующая функция распределения капель по размерам является решением уравнения⁴⁵

$$\alpha_{v-1}g_{v-1} - (\alpha_v + \beta_v)g_v + \beta_{v+1}g_{v+1} - \frac{g_v}{\theta_v} = 0. \quad (17)$$

Уравнение (17) содержит член g_v/θ_v , учитывающий диффузию или дрейф капель. При дрейфе время θ не зависит от v ; при диффузии^{45,46} $\theta_v = d^2/D_v$, где d — толщина образца, $D_v = D_1/v$, D_1 — коэффициент диффузии в расчете на пару частиц в капле.

Будем искать решение (17) способом, аналогичным приближению ВКБ⁴⁷:

$$g_v = \exp(-\psi_v), \quad (18)$$

$$g_{v\pm 1} \approx \exp\left(-\psi_v \mp \frac{d\psi}{dv}\right).$$

Подставляя (18) в (17), получим квадратное уравнение для $x = \exp(d\psi/dv)$:

$$x^2 - (1 + a + b)x + a = 0, \quad (19)$$

где $a = (\beta/\alpha)$, $b = (1/\alpha\theta)$ и не учитывается разница между α_v и α_{v-2} , β_v и β_{v+1} . Решая (19), получим

$$\frac{d\psi}{dv} = \ln \left\{ \frac{1+a+b}{2} + \left[\left(\frac{1+a+b}{2} \right)^2 - a \right]^{1/2} \right\}, \quad (20)$$

$$g = n \exp \left(- \int_1^v \frac{d\psi}{dv} dv \right), \quad (21)$$

где предэкспоненциальный член определяется плотностью экситонов ($g_1 = n$) и выбран положительный знак перед корнем, чтобы удовлетворить граничному условию $g \rightarrow 0$ при $v \rightarrow \infty$.

Важным преимуществом подхода, при котором анализируется не дифференциальное уравнение (5) или (12), а исходное конечно-разностное уравнение (4) или (17), является то, что в последнем случае легко получить предельную (равновесную) функцию распределения. В самом деле, полагая $\theta \rightarrow \infty$ ($b \rightarrow 0$), т. е. в условиях, когда капли практически не уходят

из системы, получим из (20)

$$\frac{d\psi}{dv} = \ln a \equiv \ln \frac{\beta}{\alpha}, \quad (22)$$

и подстановка в (21) дает

$$\psi = -v \ln \frac{n}{n_s} + \frac{4\pi\sigma r^2}{kT} + \int_1^v \ln [1 + (\alpha\tau_0)^{-1}] dv,$$

т. е. к выражению (10), ранее полученному в работе²⁷ с помощью сложных рассуждений.

Результирующий вид «потенциала» $\Delta\Phi(r)$ при различных степенях пересыщения показан на рис. 17.

Экстремумы функции $\Delta\Phi(r)$ отвечают критическому ($\Delta\Phi_{\max}(r_c)$) и стабильному ($\Delta\Phi_{\min}(r_s)$) размерам (см. рис. 3).

Продолжим механическую аналогию, использованную при обсуждении рис. 1: капли малого размера «заперты» в докритической области, а закри-

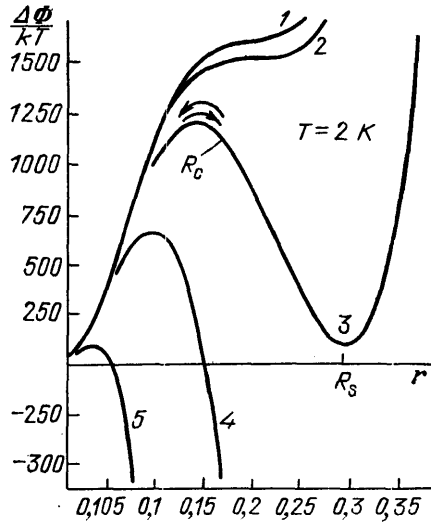


Рис. 17. Разность «обобщенных термодинамических потенциалов» при степени пересыщения n/n_s ²⁷.
 $n/n_s = 2,07$ (1), 2,08 (2), 2,16 (3), 2,49 (4) и 7,46 (5)

тические капли, случайно просочившиеся через барьер, сваливаются в яму вблизи $r = r_s$ и там накапливаются. Необходимо помнить, что (22) — это равновесная функция, соответствующая исчезающе малому потоку капель при любом v . Поэтому, если пытаться ставить в соответствие «потенциалу» (10) функцию распределения (21), то мы получим (например, для кривых 4, 5 на рис. 17) огромные концентрации макроскопических капель, не имеющие физического смысла.

Важным исключением из этого правила является случай низких температур, когда пересыщение очень велико, вблизи порога зарождения отсутствует гистерезис и кривые типа 1 и 2 на рис. 17 описывают реально наблюдаемые состояния. При низкой температуре термодинамический барьер, препятствующий зарождению, практически снимается. Однако процесс рекомбинации внутри капли требует определенной скорости притока вещества

снаружи, из газовой фазы, и, следовательно, чтобы поддержать существование капли, плотность окружающего газа должна быть конечной и почти не зависящей от температуры. Обращаясь к рис. 4, можно видеть, что в этом случае точки r_c , r_s и r_{\min} сливаются, поскольку плотность экситонов n_{\min} обеспечивает как нужную скорость зарождения, так и поддержание стабильных капель минимального размера.

На рис. 18 приведена низкотемпературная часть фазовой диаграммы экситон — ЭДК³¹ и показано, что при $T \lesssim 1,25$ К гистерезисное поведение $J(G)$ исчезает, как и предсказывает теория.

Рассмотрим теперь случай низких температур и быстрого выноса, когда $\beta \rightarrow 0$ и $b \gg a$; тогда (20) дает

$$\frac{d\psi}{dv} \approx \ln(1+b) = \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha\theta}\right). \quad (23)$$

Мы, таким образом, учитываем вынос, но пренебрегаем испарением и рекомбинацией. Подставляя (23) в (21), получим функцию распределения

$$g_v = g \exp \left[- \int_1^v \ln(1+b) dv \right]. \quad (24)$$

Чтобы пояснить физический смысл (24), рассмотрим образец в виде пластины толщиной d с поглощающими стенками, в которой капли могут двигаться с поперечной скоростью v , зависящей, вообще говоря, от числа

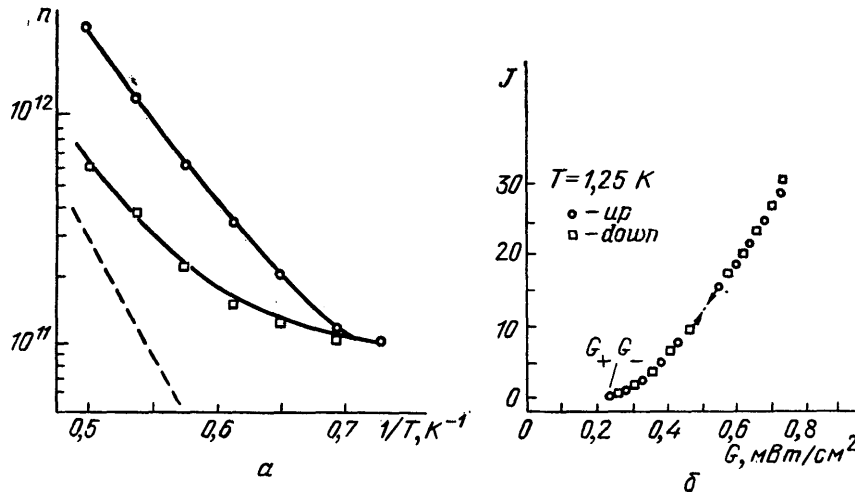


Рис. 18. a — Низкотемпературная часть фазовой диаграммы перехода экситоны — ЭДЖ²⁹. b — Исчезновение гистерезиса $J(G)$ при низких температурах³¹

частиц в капле v . Пусть скорость прилипания частиц газа к капле равна α_v , а потерей этих частиц пренебрежем ($\beta \rightarrow 0$). Тогда вероятность того, что капля перейдет из разряда v в $(v + 1)$ и не попадет при этом на стенку, равна

$$W_{v \rightarrow v+1} = \frac{\alpha_v}{\alpha_v + (v/d)}.$$

Применяя это правило последовательно к каплям, состоящим из одной, двух и т. д. частиц, получим

$$W_{1 \rightarrow v} = \prod_i \frac{1}{1 + (v_i/\alpha_i d)},$$

т. е. формулу (24).

В других случаях, когда испарение, рекомбинация и вынос одинаково важны, получить ответ из качественных соображений не удастся и приходится решать уравнение (17).

Перейдем к анализу «фазовой диаграммы» перехода. На опыте обычно измеряется пороговая зависимость концентрации жидкости от степени пересыщения. Без учета кинетики зарождения семейство таких порогов образует «фазовую диаграмму», отвечающую $n = n_s$, т. е. условию равновесия фаз. Эта зависимость $n(T)$ представлена пунктирной прямой на рис. 19. Если система чистая, так что кинетику зарождения учитывать необходимо, то зависимость $n(T)$ может отвечать достижению некоторой «физически разумной» стационарной скорости зарождения или заданной концентрации капель. Это, конечно, результат некоторого произвольного соглашения, связанного с чувствительностью эксперимента; однако, поскольку скорость зарождения очень резко зависит от управляющих параметров (степени пересыще-

ния, температуры), то ошибки невелики. Получающаяся таким образом ветвь фазовой диаграммы является по существу кинетической; однако при квазиравновесных переходах и кинетическая, и термодинамическая ветви определяются свободной энергией фаз, поверхностным натяжением и температурой. В открытой системе дело обстоит иначе; здесь пороговая степень пересыщения может определяться либо конечным временем жизни жидкости (что важно при низких температурах, рис. 18), либо потоком жидкости на поглощающие стенки.

Для построения кинетической ветви фазовой диаграммы нужно вычислить функции ψ_v , g_v с помощью (20), (21). Вычисления⁴⁵⁻⁴⁷ показывают

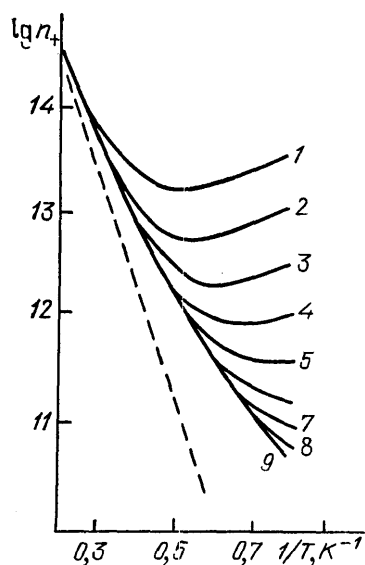


Рис. 19. Фазовая диаграмма перехода экситоны — ЭДЖ для кристаллов различной толщины⁴⁵. d (см) = 10^{-3} (1), $2 \cdot 10^{-3}$ (2), $4 \cdot 10^{-3}$ (3), $8 \cdot 10^{-3}$ (4), $1,6 \cdot 10^{-2}$ (5), $3,2 \cdot 10^{-2}$ (6), $4 \cdot 10^{-2}$ (7), $1,28 \cdot 10^{-1}$ (8) и $2,56 \cdot 10^{-1}$ (9)

(см. рис. 19), что при уменьшении толщины образца низкотемпературный участок фазовой диаграммы должен сильно модифицироваться: вместо экспоненциально падающей получается функция, слегка возрастающая с понижением температуры. При этом пороговая концентрация для образца толщиной 10 мкм оказывается близкой к 10^{13} см⁻³, что соответствует пересыщению $\geq 10^3$ при $T \leq 1,5$ К.

Таким образом, низкотемпературный порог зарождения жидкости в тонком образце не должен зависеть от температуры и определяется соотношением между скоростью роста капли и средней скоростью ее диффузионного движения к поверхности. В области «высоких» температур ($T \geq 3$ К) основную роль играет не диффузия, а конкуренция процессов испарения и прилипания экситонов; эта ветвь фазовой диаграммы описывается формулой (10).

Когда порог зарождения определяется диффузией маленьких капель, можно ограничиться анализом функции распределения $g_v \sim \exp(-\psi_v)$ при $v \leq 10^4$, поскольку при больших v , близких к v_s ($\geq 10^6$), диффузион-

ным движением можно пренебречь, и сдвиг порога зарождения может быть обусловлен только изменением g_v при малых v .

Дрейфовый случай несколько сложнее; здесь приходится учитывать как увлечение капель внешними полями^{48,49} и их торможением из-за релаксации импульса на решетке^{50,51}, так и эффекты захвата на неподвижные центры и срыва с них^{52,53}. В результате время θ_v , ответственное за величину потока капель из образца (см. уравнение (17)), может быть сложной функцией v . Были развиты специальные методы расчета^{46,54}, которые позволили получить, кроме плавного спада g_v при малых v , максимум этой функции при $v \approx v_s$ и выяснить, как меняется высота этого максимума при различных условиях дрейфа.

Экспериментальное исследование зарождения в условиях диффузии и дрейфа ЭДЖ

1) Тонкие образцы^{45,46,55}

На рис. 20 показана зависимость интенсивности излучения жидкости J от накачки G для трех образцов различной толщины и степени легирования. Кривые 2, 2' — гистерезисная зависимость возникновения и исчезновения жидкости от накачки в образце толщиной $d \approx 1$ мм; кривые 1, 1' — анало-

гичная зависимость для тонкого образца ($d \approx 10$ мкм). Эти два образца были изготовлены из нелегированного материала ($N_1 \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$). Кривая 3, сливающаяся с кривой 3', показывает зависимость $J(G)$ для тонкого легированного образца ($d \approx 10$ мкм, $N_1 \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Видно, что порог зарождения в тонком образце выше, чем порог зарождения в массивном образце, почти на два порядка *).

На рис. 21 приведена экспериментальная фазовая диаграмма экситоны — ЭДЖ для образцов Ge различной толщины⁵⁵. Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на теоретические кривые во всем диапазоне толщин; единственным подгоночным параметром был коэффициент диффузии в расчете на электронно-дырочную пару.

Таким образом, результаты опыта хорошо объясняются, если предположить, что зарождение капель гомогенно, т. е. не связано с неподвижными дефектами

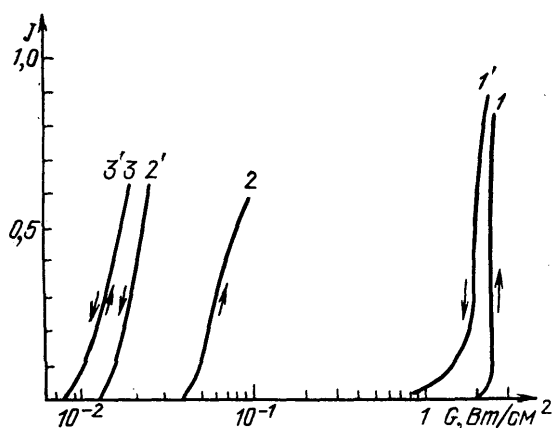


Рис. 20. Пороговое поведение излучения ЭДЖ в кристаллах разной толщины и степени легирования.

$T = 1,7 \text{ К}$; 1, 1' — метастабильная и стабильная ветви $J(G)$, $d = 10^{-3} \text{ см}$, $N_1 = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$; 2, 2' — метастабильная и стабильная ветви $J(G)$, $d = 0,1 \text{ см}$, $N_1 \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$; 3, 3' — $d = 10^{-3} \text{ см}$, $N_1 \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$

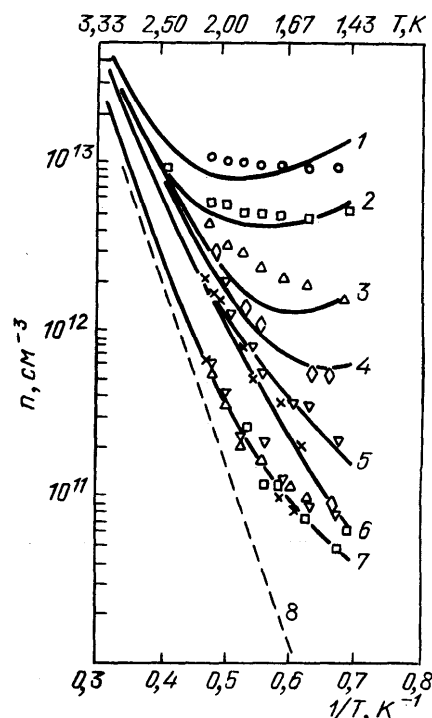


Рис. 21. Фазовая диаграмма перехода экситонный газ — электронно-дырочная жидкость для образцов толщиной d (см).

d (см) = 0,003 (1), 0,005 (2), 0,011 (3), 0,021 (4), 0,085 (5) и 0,3 (6); 7 — стабильная граница фазовой диаграммы. Сплошные линии — расчет по теории⁵⁶. Кружки — эксперимент: светлые — положение стабильного порога, темные — положение метастабильного порога. Штриховые линии — плотность насыщенного пара⁵³

кристалла. То обстоятельство, что в тонком легированном образце порог зарождения существенно ниже, чем в чистом, не противоречит этому предположению; действительно, капля, зародившаяся гомогенно, может быть захвачена примесным центром, и если время захвата на примесь больше времени выхода капли на поверхность образца, то образец малой толщины оказывается непроницаемым для капли. Чем сильнее легирован кристалл, тем при меньшей толщине он оказывается «тонким» **).

*) Толщина пластины меньше диффузионной длины экситонов, а скорость поверхностной рекомбинации велика, так что плотность экситонов пропорциональна уровню возбуждения и не зависит от толщины образца.

**) Нельзя, однако, утверждать, что вопрос о гомо- и гетерогенном зарождении выяснен до конца. В самом деле, порог зарождения в легированном образце не просто низкий, но он еще ниже, чем в чистом (нет гистерезиса на кривых 3, 3' на рис. 20); таким образом, примеси играют некоторую роль в зарождении, и можно говорить лишь об «эффективной» гомогенности — о том, что подвижны капли достаточно большого размера.

2) Дрейфовое движение капель

В нескольких опытах^{40,41,54,56} было исследовано изменение скорости зарождения при дрейфовом движении капель. Сила, действующая на капли, была обусловлена потоком длинноволновых акустических фононов.

Сначала рассмотрим опыт, который можно приближенно трактовать в рамках простой модели дрейфового движения. В этом опыте капли ЭДЖ возбуждались в специально не легированном образце с концентрацией примесей $N_1 \approx 10^{12} \text{ см}^{-3}$, толщиной $d \approx 0,5 \text{ мм}$, помещенном в греющее СВЧ-поле⁵⁷ (рис. 22, а). На этом рисунке I и I' — «восходящая» и «нисходящая» ветви $J(G)$ в отсутствие греющего поля. Видно, что ширина гистерезисной зависимости в этом образце существенно меньше, чем в чистом. Можно поэтому предположить, что зарождение капель жидкости являлось в основном гетерогенным и было обусловлено примесными центрами; под действием

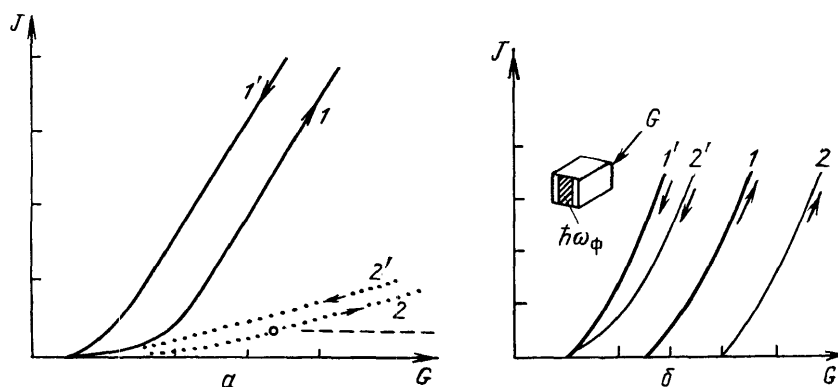


Рис. 22. а — Гистерезисное поведение $J(G)$ в греющем СВЧ поле; $T = 1,8 \text{ К}$; I, I' — гистерезис в отсутствие СВЧ поля; $2, 2'$ — мощность СВЧ $P \approx 200 \text{ мВт}$. б — То же при действии теплового импульса⁵⁷. $T = 1,67 \text{ К}$; I, I' — в отсутствие теплового импульса; $2, 2'$ — при мощности теплового импульса $0,67 \text{ Вт/см}^2$.

внешней силы (т. е. при СВЧ-разогреве электронов) капля не могла двигаться, пока ее размер не превышал некоторой критической величины \tilde{r} . При $r > \tilde{r}$ примесный центр не мог удержать каплю, и она покидала образец. Порог зарождения жидкости в греющем поле смещался слабо, но сильно уменьшался наклон $J(G)$. По-видимому, в греющем поле максимальный размер капель превышал величину \tilde{r} (т. е. размер капли, удерживаемой примесью), и капля, не успев вырасти до устойчивого размера r_s , выносилась из образца. В результате уменьшалось эффективное время жизни, составляющее в случае пунктирных кривых рис. 22, а $\tau^* \approx 7 \text{ мкс}$. Движение капель должно приводить к исчезновению гистерезиса, который действительно практически отсутствовал в греющем СВЧ-поле.

Небольшое возрастание порога зарождения (кривая 2 на рис. 22, а), по-видимому, связано с неизотермичностью зарождения⁴³.

Сложнее выглядит влияние дрейфа капель в более чистых образцах. На рис. 22, б показан сдвиг порога зарождения под действием фонованного ветра от теплового генератора⁵⁷. Увеличение зародышей приводило к возрастанию порога зарождения (к сожалению, иногда росла и температура образца).

Более эффективным, чем тепловой генератор, оказался СВЧ-разогрев неравновесных электронов и дырок⁴¹ (рис. 23). В этом случае удавалось достичь большого сдвига порога зарождения без перегрева образца (ширина гистерезиса G_+/G_- составляла 20–50 при неизменном значении G_-).

Для объяснения увеличения порога зарождения предполагалось, что зарождение гомогенно, но зародыш, движущийся в образце, мог захватываться неподвижными дефектами; например, если в образце единичного объема содержится N_i примесных центров, то характерная длина λ , на которой захватывается капля, равна $\lambda = (\pi N_i r^2)^{-1}$, где r — радиус капли. Критерий захвата состоит в том, что толщина образца d оказывается порядка λ :

$$\pi N_i r^2 d \approx 1.$$

Таким образом, процесс дрейфа оказывается существенным только для маленьких капель; капли большого размера, как правило, захвачены дефектами кристалла. Как видно из рис. 21 и 23, вблизи порога зарождения ЭДЖ

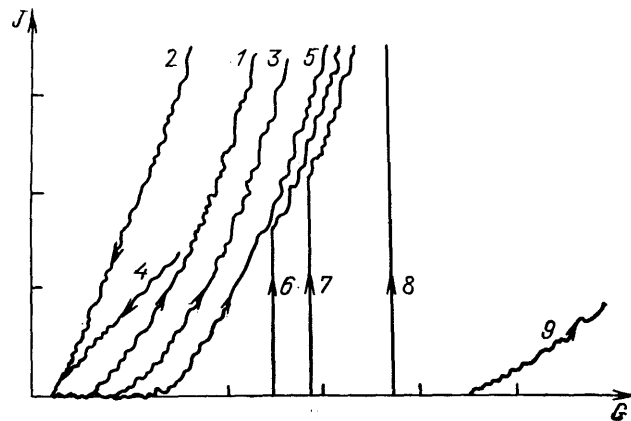


Рис. 23. Скачкообразное зарождение ЭДЖ в греющем СВЧ поле.

$T = 1,6$ К, $d = 0,5$ мм. 1, 2 — метастабильная и стабильная ветви $J(G)$ в отсутствие СВЧ-разогрева; 3, 5 — метастабильная ветвь при мощности СВЧ (в отн. ед.): 3 — $P = 0,15$; 5 — $P = 0,2$; 6 — $P = 0,62$; 7 — $P = 0,8$; 8 — $P = 0,92$; 9 — $P = 1,23$; 4 — стабильная ветвь при $P = 1,23$. Зависимость 8 получена при $P \approx 50$ мВт

интенсивность излучения капель изменялась скачкообразно. Внешне аналогичное скачкообразное изменение концентрации новой фазы, обусловленное тем, что единственный «удачно» появившийся зародыш снимает пересыщение со всего объема, наблюдается и при квазиравновесных переходах. Однако эффект скачкообразного возрастания концентрации электронно-дырочной жидкости является совершенно необычным. В самом деле, поскольку размер капли ЭДЖ ограничен (см. рис. 3), увеличению концентрации жидкости должна отвечать последовательность микроскачков, сливающихся в плавную кривую (например, кривые 3, 5 на рис. 23).

Для того чтобы объяснить скачок концентрации ЭДЖ, необходимо предположить, что большое число капель возникает практически одновременно^{40,59,60}. Возможное объяснение этого явления, основанное на механизмах удержания капель жидкости неподвижными дефектами кристалла и срыва с этих дефектов под действием внешних сил, состоит в следующем⁵⁴. Капли ЭДЖ, зарождающиеся вблизи освещаемой поверхности образца, увлекаются вглубь фононным ветром, созданным электронами, греющимися в СВЧ-поле. Дрейфовое движение зародышей приводит к тому, что при накачках, близких и даже **бóльших**, чем порог зарождения в отсутствие СВЧ-поля, жидкость практически не наблюдается, хотя концентрация маленьких капель может быть значительной.

Если зародыш, находясь внутри образца, сталкивается с примесным центром, то он удерживается на центре и вырастает в макроскопическую каплю, содержащую v частиц (v_s тем больше, чем больше плотность экситонов).

Сила, действующая на каплю, пропорциональна числу частиц в ней; в то же время энергия связи капли с точечным центром не зависит от размера

капли и, следовательно, существует такое \tilde{v} , что при $v > \tilde{v}$ центр не может удержать каплю.

При $v_s > \tilde{v}$ капля, застрявшая на центре, растет, срывается и удаляется из образца, не достигая устойчивого размера. Если образец чистый, то среднее число капель, застрявших на центрах, мало по сравнению с полным числом капель, пролетающих через образец, не достигая макроскопического размера. Это состояние метастабильно; если с помощью внешнего источника создать большое число капель на силовых центрах, то система перейдет в стабильное состояние, в котором все капли удержаны центрами, плотность экситонов мала и $\tilde{v} > v_s$.

Примем теперь во внимание флуктуации скорости зарождения в метастабильном состоянии (обусловленные, к примеру, флуктуациями внешней накачки). Если большое число капель возникнет одновременно, то плотность экситонов (и, следовательно, величина v_s) упадет и может оказаться, что $v_s < \tilde{v}$. В этом случае все зарождающиеся капли останутся в образце, т. е. система запомнит единственную достаточно большую флуктуацию. Таким образом, при одном и том же среднем значении накачки возможны два различных состояния системы: «статическое», когда капли покоятся и зарождение практически отсутствует, и «токовое», когда скорость зарождения велика и основная доля капель вылетает из образца, не достигая макроскопического размера, а малая часть капель захватывается центрами, вырастает до $v > \tilde{v}$, срывается и уносится из образца.

Переход из «токового» состояния в «статическое», обусловленный конкуренцией эффектов удержания и срыва, происходит за время, малое по сравнению с временем жизни жидкости и тем меньшее, чем выше пересыщение⁶⁰.

В заключение этого раздела — несколько слов о «критическом» зародыше в открытой системе, т. е. о такой капле, которая с вероятностью, близкой к единице, достигает макроскопического размера. Понятие критического зародыша оказалось плодотворным для квазиравновесных переходов, когда критический размер имеет ясный физический смысл и отвечает максимуму разности термодинамических потенциалов $\Delta\Phi$ (см. рис. 1). В открытых системах, из которых капли могут уходить за счет диффузии или дрейфа, размер капли, соответствующий равенству скоростей прилипания и испарения газовых частиц, не связан, как показано в⁴⁶, с особенностями функции $\Delta\psi$ и функции распределения капель по размерам (см. формулу (24)). Поэтому «критический» в общепринятом смысле слова зародыш не играет прежней роли при описании открытых систем. Можно, однако, ввести понятие критического зародыша как такой капли, которая практически неподвижна из-за большой массы (при диффузии) или из-за захвата примесью (при дрейфе). Однако, поскольку существует несколько способов сделать систему открытой, определение критического размера в этом случае теряет универсальность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в последнее время исследования, изложению которых посвящен этот обзор, способствовали лучшему пониманию кинетики фазового перехода I рода и дальнейшему прогрессу макроскопической концепции зарождения. Важным обстоятельством, подтверждающим правильность наших представлений о кинетике зародышеобразования, является экспериментальное доказательство существования двух режимов зарождения — стационарного и нестационарного, характеризующихся двумя различными временами. Следующим по значимости шагом вперед следует назвать развитие этих представлений для случая сильно неравновесных, «открытых» систем, в которых описание фазового перехода основывается на кинетических, а не термодинамических характеристиках системы. Пожалуй, чуть ли не самый

удивительный факт состоит в том, что даже при очень высоком пересыщении, когда, казалось бы, должна проявляться неидеальность исходной фазы, для описания процесса достаточно макроскопических средних частот прилипания, испарения и рекомбинации. Чтобы учесть конечное время жизни жидкости, к простой модели диффузионного просачивания через барьер (см. рис. 1) достаточно добавить понятие о стационарном размере r_s (см. рис. 17). Если еще капли могут уходить из объема образца за время θ , нужно рассматривать движение частицы, имеющей конечное время жизни θ , в пространстве ее размеров. В большинстве практически важных случаев «критический» зародыш состоит из большого числа частиц, и его можно рассматривать макроскопически.

Важный экспериментальный результат состоит в том, что порог зарождения новой фазы удалось изменять в сотни раз, приближаясь, таким образом, к границе абсолютной устойчивости (т. е. к спинодали^{61,62}). Вероятно, подобные кинетические эффекты должны наблюдаться и в других физических системах, описанных, к примеру, в обзоре Мержанова и Руманова⁶³. В частности, сдвиг порога зарождения ЭДЖ в тонком образце германия, по-видимому, аналогичен повышению порога цепной реакции горения газа в трубе с холодными стенками (на этом эффекте работали еще старые шахтерские лампы Дэви).

Л. Куперу⁶⁴ принадлежат слова: «прицеливание, а затем выстрел приводят к иному результату, чем выстрел с последующим прицеливанием». Придерживаясь этого принципа, мы старались по крайней мере не причинить ущерба другим аспектам проблемы зарождения, не затронутым в этой статье.

Однако и в локальном вопросе о стационарном и нестационарном зарождении сделано далеко не все. Теория этого процесса по существу остается качественной: решение уравнения (4) при реалистических начальных и граничных условиях до сих пор не построено, за исключением квазистационарного режима³⁵. Но дело не только в математике; мы не знаем, как ставится задача для капель, состоящих из малого числа частиц. В современной кинетической теории эта проблема игнорируется, что оправдано, если энергия связи маленьких капель при всех v отрицательна, т. е. капли всех размеров устойчивы. Доказано, что это действительно так, например, при конденсации аргона⁶⁵. При переходе экситоны — ЭДЖ в Ge и Si обнаружены экситонные молекулы⁶⁶. Однако более сложные ассоциации («трионы» и т. д.) обнаружить не удалось; таким образом, проблема «самых маленьких капель» остается открытой. Если также комплексы неустойчивы, то зародыш должен образовываться в результате случайной встречи сразу большого числа частиц (что очень маловероятно и, во всяком случае, не согласуется с опытом).

Вообще, предстоит еще уточнить представление о гомо- и гетерогенном зарождении; мы уже упоминали о том, что зарождение ЭДЖ в чистых образцах Ge, с одной стороны, гомогенно (капли малого размера в тонком образце свободны) и, с другой — порог зарождения зависит от концентрации примесей. Возможный выход из этого противоречия состоит в том, что капля может зародиться на примеси, но если энергия связи маленькой капли мала, то она будет легко срываться с примеси в результате тепловых флуктуаций и в дальнейшем свободно двигаться в кристалле.

Автор глубоко признателен Я. Б. Зельдовичу, поправки и указания которого сыграли ключевую роль при написании этой работы, а также В. М. Аснину и Б. И. Шкловскому, прочитавшим рукопись и сделавшим полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей.— Л.: Наука, 1975.
2. Nucleation/Ed. A. C. Zettlemoyer.— New York: Academic Press, 1969.
3. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденной жидкости.— М.: Наука, 1984.

4. Шредник В. Н.//Проблемы современной кристаллографии.— М.: Наука, 1975.— С. 150.
5. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах.— М.: Наука, 1975.
6. Гиббс У. Термодинамические работы.— М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
7. Андреев А. Ф.//ЖЭТФ, 1963. Т. 44. С. 2064.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. И. Статистическая физика. Ч. 1.—М.: Наука, 1976.
9. Volmer M., Weber A.//Zs. Phys. Chem. 1926. Bd 119. S. 277.
10. Kaishew R., Stranskil N.//Ibidem. 1934. Bd 166. S. 317.
11. Becker R., Döring W.//Ann. d. Phys. 1935. Bd 24. S. 719.
12. Зельдович Я. Б.//ЖЭТФ. 1941. Т. 12. С. 525.
13. Kashchiev D.//Cryst. Res. and Technol. 1984. V. 19. P. 1413.
14. Gutsow I.//Contem. Phys. 1980. V. 21. P. 243.
15. Райс Т., Хенсел Дж., Филипс Т., Томас Г. Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках.— М.: Мир, 1980.
16. Electron Hole Droplets in Semiconductors//Eds C. D. Jeffries, L. V. Keldysh.— Amsterdam; New York: North-Holland, 1983.
17. Hammett J. J.//J. Phys. Chem. 1967. V. 46. P. 2234.
18. Гуцов И., Попов, Тошев С., Маринов М.//Рост кристаллов: Труды VII Международного конгресса по кристаллографии.— М.: Наука, 1966.— Т. 8, ч. II.— С. 95.
19. Калинина А. М., Фокин В. М., Филипович В. Н.//Физ. и хим. стекла. 1977. Т. 3. С. 122.
20. Фокин В. М., Калинина А. М., Филипович В. Н.//Ibidem. 1980. Т. 6. С. 148.
21. Келдыш Л. В.//Труды IX Международной конференции по физике полупроводников. Москва, 1968.— Л.: Наука, 1968.— С. 1384.
22. Покровский Я. Е., Свиистунов Е. И.//Письма ЖЭТФ. 1969. Т. 9. С. 435.
23. Аснин В. М., Рогачев А. А.//Ibidem. С. 415.
24. Келдыш Л. В.//Экситоны в полупроводниках.— М.: Наука, 1971.— С. 5.
25. Thomas G. A., Frova A., Hensel J. C., Miller R. E., Lee P. A.//Phys. Rev. Ser. B. 1976. V. 13. P. 1692.
26. Silver R. N.//Ibidem. 1975. V. 11. P. 1569.
27. Westerwelt R. M.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1976. V. 74. P. 727.
28. Lo T. K., Feldman B. J., Jeffries C. D.//Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 224.
29. Westerwelt R. M.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1976. V. 76. P. 31.
30. Rose J. H., Shore H. B.//Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 17. P. 1884.
31. Westerwelt R. M.//¹⁶— P. 187.
32. Wakeshima H.//J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1614.
33. Courtney W. R.//Ibidem. 1962. V. 36. P. 2009.
34. Kashchiev D.//Surface Sci. 1969. V. 14. P. 209.
35. Шнейдман В. А.//ЖЭТФ. 1986. Т. 91. С. 520.
36. Фокин В. М., Филипович В. Н., Калинина А. М.//Физ. и хим. стекла, 1977. Т. 3. С. 129.
37. Мазурин О. В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол.— Л.: Наука, 1978.
38. Багаев В. С., Замковец Н. В., Келдыш Л. В., Сибельдин Н. Н., Цветков В. А.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1501.
39. Staehli J. L.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1976. V. 75. P. 451.
40. Фишман И. М.//Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 644.
41. Ашкинадзе Б. М., Фишман И. М.//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 1793.
42. Feder J., Russel K. C., Lothe J., Pound G. M.//Adv. Phys. 1966. V. 15. P. 111.
43. Ashkinadze B. M., Fishman I. M.//Sol. State Commun. 1980. V. 33. P. 505.
44. Ashkinadze B. M.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1981. V. 105. P. 633.
45. Аснин В. М., Бельков В. В., Рогачев А. А., Степанов В. И., Фишман И. М.//ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 2129.
46. Asnin V. M., Bel'kov V. V., Rogachev A. A., Stepanov V. I., Fishman I. M.//Sol. State. Commun. 1983. V. 48. P. 611.
47. Аснин В. М., Рогачев А. А., Саблина Н. И., Степанов В. И., Чуриков А. Б.//ФТТ. 1987. Т. 29. С. 1675.
48. Багаев В. С., Галкина Т. И., Гоголин О. В., Келдыш Л. В.//Письма ЖЭТФ, 1969. Т. 10. С. 309.
49. Келдыш Л. В.//Ibidem. 1976. Т. 23. С. 100.
50. Багаев В. С., Келдыш Л. В., Сибельдин Н. Н., Цветков В. А.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 702.

51. Hensel J. C., Dynes R. C.//Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. P. 969.
52. Ашкинадзе Б. М., Бурова Т. А., Фишман И. М.//Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. С. 147.
53. Westerwelt R. M., Culberston J. C., Black B. S.//Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 267.
54. Фишман И. М.//ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 532.
55. Аснин В. М., Рогачев А. А., Степанов В. И., Чурилов А. Б.//Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 42. С. 81.
56. Ашкинадзе Б. М., Фишман И. М.//ФТТ. 1978. Т. 20. С. 1071.
57. Аснин В. М., Рогачев А. А., Саблина Н. И., Степанов В. И., Чурилов А. Б.//ФТТ. 1986. Т. 28. С. 488.
58. Замковец Н. В., Сибельдин Н. Н., Тиходеев С. Г., Цветков В. А.//ЖЭТФ. 1985. Т. 89. С. 2206.
59. Фишман И. М. Автореферат диссертации ... докт. физ.-мат. наук. — Л.: ФТИ АН СССР. 1985.
60. Bel'kov V. V., Fishman I. M.//Proc. Intern. Conference «Excitons-84». — Gustrow, DDR, 1984. — P. 135.
61. Sahn J. W., Hillard J. E.//J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 688.
62. Silver R. N.//Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 17. P. 3955.
63. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н.//УФН. 1987. Т. 151. С. 553.
64. Купер Л. Физика для всех. — М.: Мир, 1973. — Т. 1. С. 35.
65. Jaeger G., Willon E., Hill P.//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 5380.
66. Kulakovskii V. D., Timofeev V. B.//¹⁶. — P. 95.