

УДК 538.971:538.975:621.793.1

СТАБИЛЬНОСТЬ МОНОСЛОЙНЫХ ОСТРОВКОВ НА ПЛОСКОЙ ПОДЛОЖКЕ В ПРОЦЕССАХ ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. А. Бочкарев, В. И. Полякова

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: anaboch@itp.nsc.ru

Исследованы условия неустойчивого равновесия монослойных островков адсорбата и пустых вакансий адсорбции, обнаружен аналог эффекта Кельвина — Томсона для них, внесены соответствующие поправки в классическую теорию нуклеации.

Ключевые слова: модель сорбции Ленгмюра, поверхностная диффузия, нуклеация, эффект Кельвина — Томсона, конденсация.

Островок жидкого конденсата, расположенный на подложке, имеет форму капли, внешняя сферическая поверхность которой стабильна в соответствии с уравнением Кельвина, которое связывает степень насыщения пара S вблизи подложки со степенью кривизны внешней поверхности [1]:

$$S = \exp [2\sigma\nu/(rRT)] \quad (1)$$

(σ — поверхностное натяжение; ν — молярный объем; r — радиус кривизны; R — универсальная газовая постоянная; T — температура). В рамках капиллярной теории степень насыщения вычисляется как отношение давления пара вблизи подложки к давлению насыщения над плоской межфазной границей: $S = p/p_0$. Угол смачивания на периферии капли определяется законом Дюпре [2], описывающим равновесие поверхностных сил, действующих на круговой линии для тройной точки системы подложка — пар — конденсат. В случае объемного островка твердого конденсата указанное круговое равновесие определяется так же либо вместо закона Дюпре используется гипотеза Юнга, связывающая энергии адсорбции молекул пара на конденсате и подложке с углом смачивания на периферии. Иными словами, в этом случае частично применяется молекулярная теория [3].

С использованием технологии молекулярно-пучковой эпитаксии на хорошо очищенных подложках с атомно-гладкой поверхностью могут быть выращены моноатомно-гладкие гетероструктуры. В случае монослойного островка или системы монослойных островков на плоской подложке условия их равновесия и стабильности изучены недостаточно. Поскольку на внешней поверхности монослойного островка отсутствует кривизна, в соответствии с уравнением Кельвина (1) единственным стабильным состоянием островка являются условия насыщения. Согласно классической теории нуклеации для возникновения зародыша конденсированной фазы требуется флуктуационный характер формирования стабильного островка конденсата, находящегося в неустойчивом равновесии с паром. Для выполнения условий насыщения размер монослойного островка должен быть бесконечно большим,

а вероятность его возникновения — нулевой. Отсюда следует формально логичный, но неверный вывод, что нуклеация монослойных структур невозможна. Эксперименты, проведенные с использованием технологии эпитаксии, опровергают этот вывод. Следовательно, в классической теории нуклеации вопрос о возникновении островковых структур изучен недостаточно. Кроме того, в этом случае неизвестны также условия кругового равновесия системы пар — конденсат — подложка — пар, без которого стабильность островка невозможна. Выяснению этих вопросов посвящена настоящая работа.

Модель. Характерными размерами островков, возникающих в процессе нуклеации, являются нанометры, а характерными временами событий — наносекунды. Ясно, что экспериментальное исследование стабильности островков сопряжено с непреодолимыми трудностями. С использованием аналитических методов моделирования можно получить только осредненные результаты, что в случае стохастических процессов означает потерю большей части информации. Поэтому в данной работе с целью получения детальной информации используются методы численного моделирования процессов. На основе однослойной модели сорбции Ленгмюра ранее созданы алгоритм и компьютерная программа, позволяющие численно исследовать процессы сорбции, нуклеации и конденсации. В результате численной реализации с помощью метода, который можно назвать упрощенным методом Монте-Карло, модель Ленгмюра получила возможность описывать сорбцию, возникновение конденсированной фазы и развитую многослойную конденсацию. В модели Ленгмюра энергетические аспекты процессов учтены упрощенно в виде условий преодоления энергетических барьеров, соответствующих десорбции и поверхностной миграции адсорбата. Несмотря на простоту учета энергетики процессов, эта модель хорошо описывает явления, основанные на статистических аспектах процессов. Разработанные алгоритм и программа использовались при описании процессов получения нанодисперсных композитов путем совместной конденсации двух компонентов пара [4, 5], поиске условий роста столбчатых структур [6], описании процесса сорбции, стимулированной летучими примесями к пару [7], установлении причин возникновения эмиссии димеров с подложки при вакуумном осаждении [8, 9], вычислении слоев поверхностного сгущения Гиббса и определении их связи с параметрами массообмена [10, 11]. Во всех случаях результаты качественно соответствуют полученным ранее экспериментальным данным. Использование численного моделирования с помощью описанного подхода позволяет решить поставленную в данной работе задачу исследования стабильности монослойных островков и устранить указанное выше противоречие.

Использовалась следующая схема модельных расчетов. Подложка с числом вакансий адсорбции 70×70 , моделирующая идеальную поверхность кристалла льда, находится в полупространстве, заполненном паром воды. Температуры подложки и пара составляют 273 К. Молекулы пара попадают в случайные вакансии адсорбции и закрепляются в них. Под действием стохастических флуктуаций тепловых колебаний молекулы могут десорбироваться обратно в паровую среду либо переместиться в соседнюю вакансию адсорбции, преодолевая соответствующий энергетический барьер. Перемещение молекулы по вакансиям адсорбции означает поверхностную миграцию адсорбата. Вероятность этих событий вычисляется по формуле Гиббса для случайных событий. Для вычисления энергии связи используется формула, выражающая скрытую теплоту испарения через энергию связи между молекулами с учетом координационного числа. Энергия адсорбции конкретной молекулы, находящейся в вакансии адсорбции, вычисляется с учетом текущей конфигурации окружающих ее молекул. Энергия активации поверхностной миграции определяется с использованием рекомендаций [12] и всегда меньше энергии адсорбции одиночной молекулы, поэтому вероятность поверхностной миграции всегда выше вероятности десорбции. Одиночная молекула может несколько раз переместиться по вакансиям до наступления

десорбции или до момента закрепления на ступени роста, расположенной на периметре островка адсорбата или вакансий. В условиях, близких к условиям насыщения, поверхностная миграция является основным механизмом, обеспечивающим эволюцию островков адсорбата и вакансий.

Для упрощения расчетов полагалось, что в конденсированном состоянии молекулы воды образуют кубические структуры. Возможным плавлением льда пренебрегалось.

Монослойные островки. Для проведения модельных расчетов на подложку наносилились монослойные островки молекул воды различного размера. Путем варьирования давления водяного пара вблизи подложки определялись условия стабильности островков. Выбор водяного пара обусловлен наличием надежных данных о его физических свойствах. Используемый алгоритм применим также при численном моделировании процессов испарения. Поэтому проведены также исследования стабильности монослойных островков пустых вакансий адсорбции и установлена связь их стабильности с нуклеацией островков вакансий.

На рис. 1 показаны зависимости размера круглых монослойных островков адсорбата N_a и вакансий N_v , первоначально имеющих радиус, равный сумме трех констант кристаллической решетки a и содержащих 33 молекулы или вакансии адсорбции, от времени. На рис. 1, *a* видно, что при давлении водяного пара $p = 7500$ Па (точки 1) размеры островка адсорбата быстро увеличиваются. Такие островки, называемые в классической теории нуклеации сверхкритическими, являются зародышами островков нового молекулярного слоя конденсата. При $p = 500$ Па (точки 3) островок быстро уменьшается и исчезает. Такие островки называются докритическими. При $p = 4655$ Па (точки 2) размер островка колеблется, но в течение длительного времени его средний размер не меняется. Островки, находящиеся в состоянии неустойчивого равновесия, являются относительно стабильными, их размер называется критическим.

На рис. 1, *б* видно, что поведение островков пустых вакансий адсорбции качественно подобно поведению островков адсорбата. Различие заключается лишь в инверсном влиянии давления пара. При сравнительно высоком давлении пара $p = 3000$ Па (точки 3) островок вакансий быстро уменьшается и исчезает. При сравнительно низком давлении $p = 1000$ Па (точки 1) островок быстро увеличивается, что приводит к испарению все-

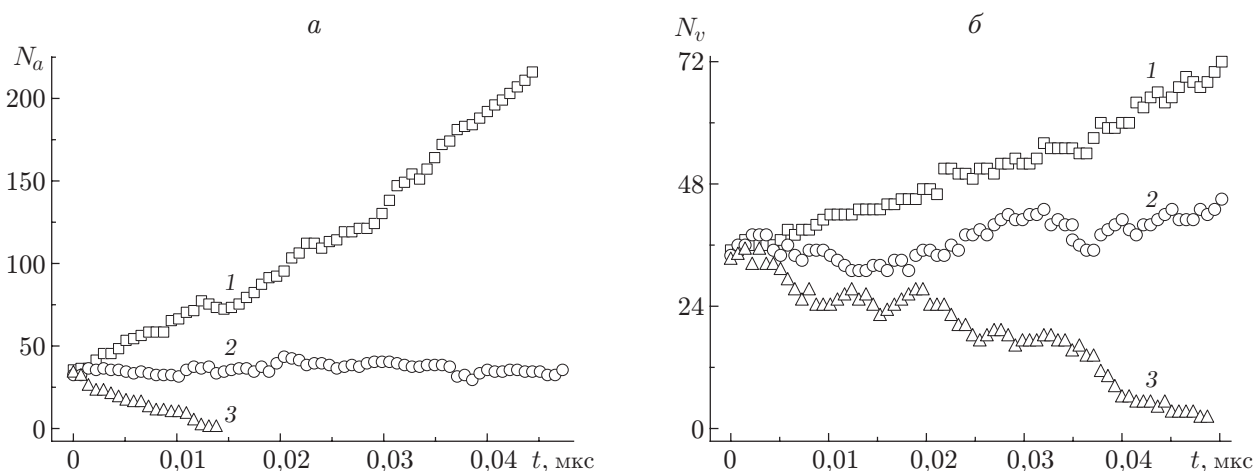


Рис. 1. Зависимости размеров островков адсорбата и вакансий от времени при различных давлениях водяного пара:

a — островок адсорбата (1 — $p = 7500$ Па, 2 — $p = 4655$ Па, 3 — $p = 500$ Па); *б* — островок вакансий (1 — $p = 1000$ Па, 2 — $p = 2260$ Па, 3 — $p = 3000$ Па)



Рис. 2. Эволюция форм островков адсорбата (а) и вакансий (б), соответствующая точкам 2 на рис. 1 (временной интервал между изображениями — 0,008 мкс): черный цвет — верхний молекулярный слой, серый цвет — остальные слои

го монослоя молекул. При $p = 2260$ Па (точки 2) размер островка остается в среднем стабильным. На рис. 1,б видны флуктуации размеров островка.

На рис. 2 показано последовательное изменение формы островков адсорбата и вакансий, соответствующее точкам 2 на рис. 1. Видно, что островки быстро теряют первоначальную форму круга. Наблюдается тенденция формирования преимущественно прямоугольных фрагментов островков. Из рис. 2 следует, что первоначальный радиус островка в действительности непригоден для определения его текущего размера. Поэтому на рис. 1 и далее в качестве характеристики размера островков используется число молекул в них. Флуктуации размера и формы островка осложняют определение давления, при котором островок, первоначально имеющий форму круга, является стабильным. Поэтому были проведены более подробные расчеты.

Определение равновесного давления для островков. На рис. 3 показаны зависимости средней скорости изменения размеров островков адсорбата и вакансий адсорбции, имеющих первоначальный размер, соответствующий 33 молекулам, от давления водяного пара. Значения скорости вычислены через угол наклона линейной аппроксимации кривых, аналогичных кривым, представленным на рис. 1, при различных значениях p . На рис. 3,а точка, полученная при $p = 0$, т. е. в отсутствие поступления молекул из паровой среды, означает, что островок молекул, нанесенный на идеально ровную поверхность кристалла, испаряется со скоростью $2,32 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Точка, полученная при $p = 7500$ Па, показывает, что островок развивается со скоростью $4,01 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ за счет молекул, поступающих из паровой среды. Варьируя значения p в диапазоне $0 \div 7500$ Па, необходимо найти значение p , при котором $dN_a/dt = 0$. Однако на рис. 3,а видно, что решение этой задачи

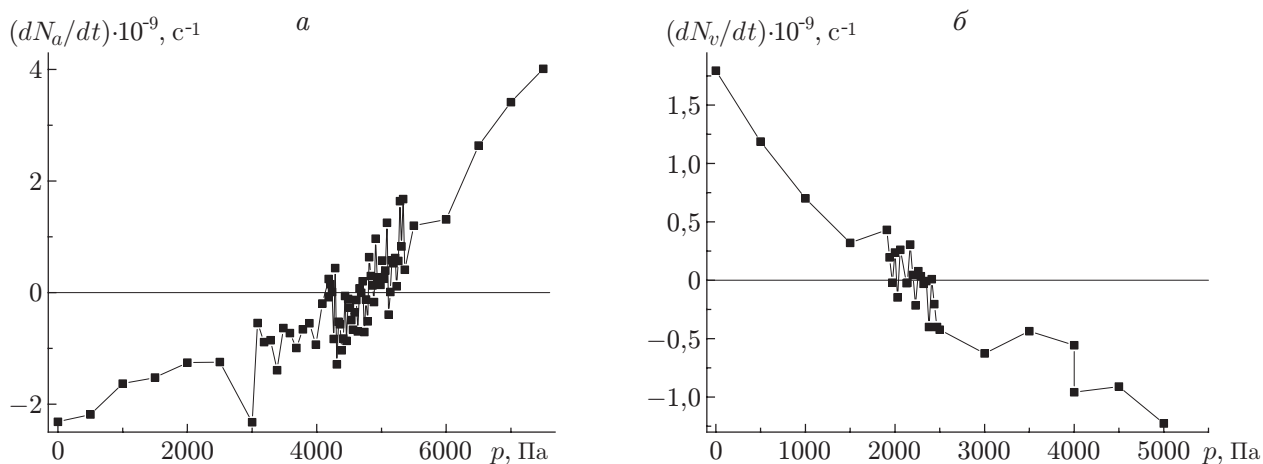


Рис. 3. Зависимости скорости изменения количества адсорбата (а) и вакансий (б) в островках от давления водяного пара

не единственно. Существует диапазон значений p , при которых размер любого зародыша круглой формы может оказаться сверхкритическим, критическим или докритическим. Подобная картина имеет место для островков вакансий (см. рис. 3, б). Ясно, что разброс точек на рис. 3 обусловлен наличием флуктуаций. Это означает, что вследствие влияния флуктуаций стабильность островков должна характеризоваться не кривой, полученной по формуле Кельвина, а некоторой полосой в координатах давление — размер островка.

Влияние формы островков. Необходимо исследовать влияние формы монослойных островков конденсата и вакансий на их стабильность. Поскольку внешняя поверхность монослойных островков не имеет кривизны, можно предположить, что определенную роль играет кривизна границ островков. Изменение формы островков сопровождается изменением локальной кривизны их границ.

На подложке имеется островок адсорбата или вакансий прямоугольной формы с размерами 10×40 , содержащий 400 молекул или вакансий. Расчет для прямоугольного островка адсорбата проводился при значении $p = 3661$ Па, которое является приблизительно равновесным для островка круглой формы с первоначальным радиусом, равным $11a$, содержащего 401 молекулу. Расчет для прямоугольного островка вакансий проводился при давлении пара $p = 2806$ Па, которое является приблизительно равновесным для островка вакансий круглой формы с радиусом, равным $11a$. Анализировалось изменение формы и размера островков во времени. Изображения островков в различные моменты времени приведены на рис. 4. Наблюдается тенденция уменьшения длины островков с одновременным их утолщением. В то же время наблюдается сохранение прямоугольных участков. Текущие размеры островков приведены в таблице, из которой следует, что размеры островков увеличиваются со временем, т. е. значения давления пара, являющиеся равновесными для островков круглой формы, для островков прямоугольной формы оказались пересыщенными. По-видимому, это обусловлено тем, что периметр островка прямоугольной формы

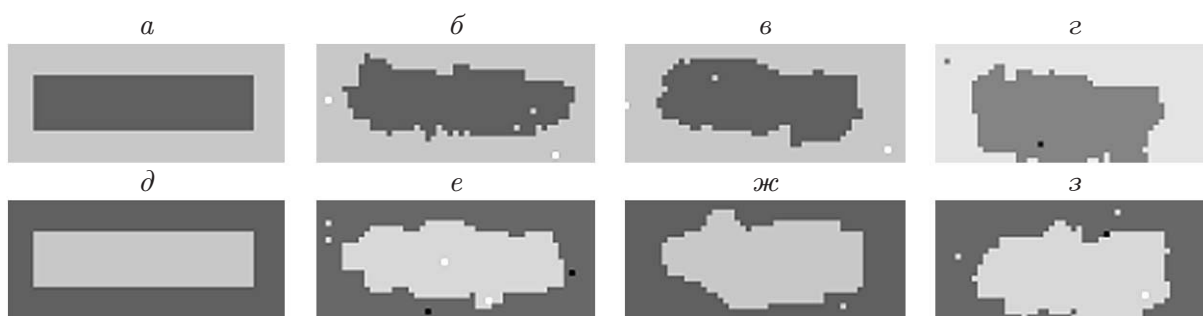


Рис. 4. Эволюция формы первоначально прямоугольных островков адсорбата ($a-g$) и вакансий ($d-z$):

черный цвет — верхний молекулярный слой, серый цвет — молекулярные слои, расположенные ниже; $a-g$ — $p = 3661$ Па, $S = 1,132$, $d-z$ — $p = 2806$ Па, $S = 0,867$; a, d — $t = 0$, b, e — $t = 0,0728$ мкс, $в, ж$ — $t = 0,1455$ мкс, $г, з$ — $t = 0,2175$ мкс

Размеры островков, показанных на рис. 4, в зависимости от времени

t , мкс	N_a	N_v
0	400	400
0,0728	429	452
0,1455	414	464
0,2175	500	490

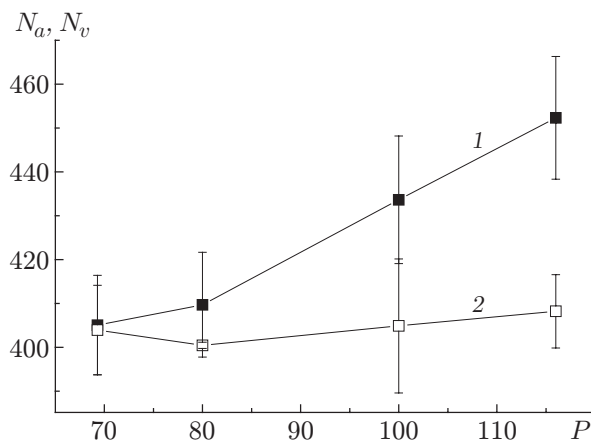


Рис. 5. Зависимости размеров островков адсорбата (1) и вакансий (2) от периметра при $t > 0,1455$ мкс:

1 — $p = 3661$ Па, $S = 1,132$; 2 — $p = 2806$ Па, $S = 0,867$

больше периметра островка круглой формы. Для проверки этого предположения проведены расчеты изменения размеров и формы круглых островков радиусом $11a$ и островков прямоугольной формы, содержащих 400 молекул или вакансий: $20a \times 20a$, $10a \times 40a$, $8a \times 50a$. Островок круглой формы и три островка прямоугольной формы имеют периметры $69,3a$; $80a$; $100a$; $116a$ соответственно. Для уменьшения влияния флуктуаций расчеты повторялись пять раз, а результаты осреднялись. На рис. 5 показана зависимость размеров островков от первоначального периметра при $t > 0,1455$ мкс. Тенденция увеличения размеров островков с увеличением периметра очевидна.

Кривая Кельвина для островков. На рис. 2 видно, что текущие форма и периметр островков существенно изменяются. Это означает, что ни форма, ни периметр, ни какой-либо текущий линейный размер не могут быть выбраны в качестве параметра, используемого при исследовании стабильности островка. Поэтому в качестве такого параметра примем квадратный корень из числа молекул или вакансий, составляющих островок. Этот условный линейный размер соответствует длине стороны квадрата, площадь которого равна площади, занимаемой островком любой формы. Имея достаточное количество данных, аналогичных приведенным на рис. 3, можно построить аналог кривой Кельвина — Томсона. Из результатов каждой серии расчетов для заданного начального размера островка выбираются минимальное и максимальное давления, при которых островок оказался стабильным (точки 1, 2 на рис. 6). Точки 1 соответствуют островкам адсорбата, точки 2 — островкам вакансий. Отрицательные значения величины \sqrt{N} соответствуют островкам вакансий $\sqrt{N_v}$. По крайним точкам построены аппроксимирующие кривые с использованием формулы

$$S = \exp [b/(\pm\sqrt{N})].$$

Эти кривые являются границами областей (полос) значений пересыщения, при которых островки заданного размера могут оказаться стабильными. При всех значениях степени пересыщения, находящихся выше полосы стабильности в области положительных значений $\sqrt{N_a}$, островки адсорбата нестабильны и быстро увеличиваются. При всех значениях степени пересыщения, лежащих ниже полосы стабильности островков, островки адсорбата также нестабильны, быстро уменьшаются и исчезают. Аналогично в области отрицательных значений $\sqrt{N_v}$ при всех значениях степени пересыщения, находящихся выше полосы стабильности, островки вакансий уменьшаются и исчезают. При всех значениях степени

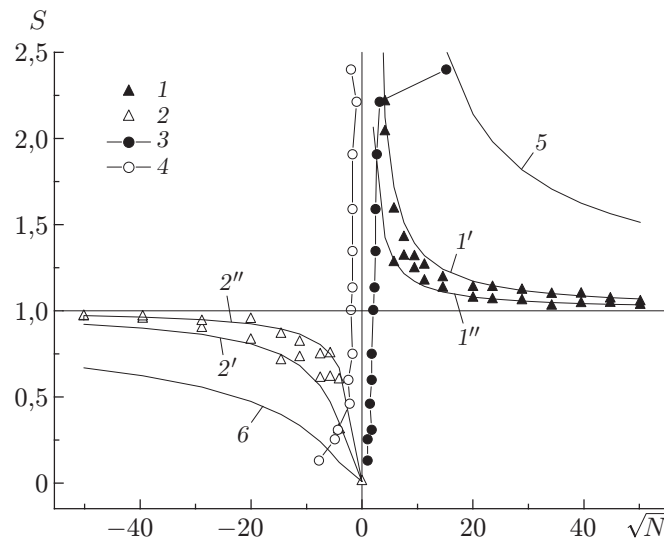


Рис. 6. Функция Кельвина:

1, 2 — результаты расчетов, соответствующие стабильным островкам (1 — островки адсорбата, 2 — островки вакансий); 1', 1'' — аппроксимации, построенные по крайним точкам 1 (1' — $S = \exp(3,1/\sqrt{N})$, 1'' — $S = \exp(1,4/\sqrt{N})$); 2', 2'' — аппроксимации, построенные по крайним точкам 2 (2' — $S = \exp(-4,4/\sqrt{N})$, 2'' — $S = \exp(-1,4/\sqrt{N})$); 3, 4 — максимальные размеры островков в режиме спонтанной нуклеации (3 — островки адсорбата, 4 — островки вакансий); 5, 6 — результаты расчета по формуле (6) (5 — для стабильных капель водного аэрозоля, 6 — для воздушных пузырьков в воде)

пересыщения, лежащих ниже полосы стабильности, островки вакансий увеличиваются, что приводит к испарению молекулярного слоя.

Спонтанная нуклеация островков. Для того чтобы установить связь между характером построенной кривой (полосы) Кельвина и процессом нуклеации, проведены непосредственные расчеты самопроизвольного зарождения островков адсорбата или вакансий максимального размера при заданных степенях пересыщения. В расчетах регистрировался максимальный размер островка, спонтанно возникающего на подложке в течение 0,09 мкс (линии 3, 4 на рис. 6). Линии 3 соответствуют островкам адсорбата, линии 4 — островкам вакансий. В области положительных значений \sqrt{N} максимальный размер формирующихся островков адсорбата (линии 3) медленно увеличивается с увеличением степени пересыщения, затем “пересекает” полосу стабильных островков и резко возрастает. Такой характер кривой 3 можно интерпретировать следующим образом. Все стохастически возникающие островки адсорбата в области $S = 1,00 \div 1,83$, расположенной ниже полосы стабильных островков, испаряются, не достигнув критического размера. Это значит, что в этой области зарождение нового молекулярного слоя невозможно. В области, где кривая 3 пересекает полосу стабильных островков $S = 1,83 \div 2,22$, стохастическое формирование зародышей нового молекулярного слоя возможно, но часть из них может испариться. В области $S > 2,22$, где часть кривой 3 лежит выше полосы стабильных островков, все стохастически возникающие островки максимального размера сверхкритические, увеличиваются в размерах и создают новый молекулярный слой.

Интерпретация кривой 4 аналогична. Поскольку часть кривой 4 расположена выше полосы стабильности островков вакансий $S = 1,00 \div 0,43$, стохастическое появление пустых вакансий не может привести к формированию стабильного островка вакансий. В этом диапазоне степени пересыщения испарение верхнего молекулярного слоя невозможно. Так

как вторая часть кривой 4 находится в области ее пересечения с полосой стабильности островков $S = 0,43 \div 0,32$, некоторые стохастически возникающие островки вакансий могут стать стабильными и сверхкритическими, что приведет к испарению верхнего молекулярного слоя. Поскольку третья часть кривой 4 расположена ниже полосы стабильности островков $S < 0,32$, каждый стохастически возникший островок вакансий максимального размера становится сверхкритическим, что приводит к испарению верхнего молекулярного слоя.

Анализ результатов. Изложенные выше результаты позволяют сформулировать существенные поправки к классической теории нуклеации. Согласно классической теории гетерогенной нуклеации на поверхности, граничащей с паром, случайным образом формируются островки адсорбата различного размера. Вероятность формирования этих островков и их размер зависят главным образом от степени пересыщения и площади рассматриваемой поверхности. Если вероятность зарождения сверхкритического островка на рассматриваемой поверхности за конечное время больше единицы, то произойдет формирование новых молекулярных слоев и начнется конденсация.

Изложенные выше результаты показывают, что существует область значений степени пересыщения ($S = 1,00 \div 1,83$), в которой возникновение сверхкритического зародыша адсорбата невозможно. В этой области конденсация возможна только за счет заполнения уже существующего неполного молекулярного слоя либо возникновения нового молекулярного слоя на дефектах кристаллической решетки. Аналогично существует область значений степени насыщения ($S = 1,00 \div 0,43$), в которой зарождение сверхкритического островка пустых вакансий адсорбции также невозможно. Это означает, что в данной области возможно только испарение уже имеющегося неполного молекулярного слоя либо возникновение сверхкритического островка вакансий на дефектах кристаллической решетки.

Установлено, что классическое уравнение Кельвина неприменимо для вычисления критических радиусов или диаметров монослойных зародышей на плоской подложке. При оценке критического размера зародыша конденсированной фазы вместо кривой, определяемой уравнением Кельвина, следует использовать полосу, ограниченную двумя кривыми, аналогичными кривой Кельвина. При этом зародыши, попавшие в эту полосу, могут оказаться докритическими или сверхкритическими. Эта поправка к классической теории нуклеации возникает вследствие наличия флуктуаций.

В расчетах отмечено, что на островках округлой формы возникают участки прямоугольной формы. Вместе с тем замечено, что островки, имеющие вытянутую прямоугольную форму, стремятся приобрести округлую форму. Это противоречие может быть объяснено одновременным действием двух факторов. Так как вершина прямого угла имеет максимальную кривизну, это означает, что молекула, расположенная в вершине данного угла, имеет меньшее число соседей по сравнению с любой молекулой, расположенной на прямолинейном участке границы островка. Следовательно, данная молекула может быть десорбирована или перемещена в соседнюю вакансию с большей вероятностью, чем молекула, расположенная на прямолинейном участке. Это приводит к сглаживанию выступов на периферии островка. Тот факт, что прямолинейный участок границы островка более стабилен, чем выпуклый, обуславливает формирование прямолинейных участков. Следует отметить, что эти два процесса изменения формы границы противоречат друг другу. Противоречие вызвано необходимостью геометрической стыковки выступов и прямолинейных границ островков. В стохастическом процессе флуктуации обуславливают случайную реализацию того или иного способа изменения формы границы островка (см. рис. 2).

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. Островки меньшего размера имеют большую среднюю кривизну границы. Результаты расчетов подтверждают предположение, что для стабильности островков адсорбата меньшего размера требуется большее

давление водяного пара. Этот вывод качественно соответствует результатам расчетов по уравнению Кельвина. Прямолинейные участки границ островков имеют нулевую кривизну. Для таких участков равновесным давлением является давление насыщения над плоской поверхностью. Поэтому на прямолинейных участках границ островки малого размера при равновесном давлении для островка в целом оказываются в состоянии пересыщения и скорость увеличения числа новых молекул на них повышена. По сути, это объясняет, почему поперечные размеры островков вытянутой прямоугольной формы увеличиваются при давлении, равновесном для островков того же размера, но круглой формы.

Имеется более простое объяснение увеличения размеров прямоугольных островков при давлении, равновесном для островков того же размера, но круглой формы. В соответствии с данными [12] основной механизм роста островков — диффузионный приток атомов адсорбата с подложки, пропорциональный периметру. Действительно, на рис. 5 видно, что зависимость увеличения размеров островков прямоугольной формы от периметра имеет линейный характер. Левая крайняя точка островка круглой формы не удовлетворяет этой зависимости вследствие отсутствия у такого островка прямоугольных участков границы.

Проведем количественное сравнение полученных данных с результатами расчетов по уравнению Кельвина. Запишем формулу (1) в виде

$$S = \exp [2\sigma\omega/(rkT)], \quad (2)$$

где ω — объем одной молекулы; k — постоянная Больцмана. Формула (2) определяет степень пересыщения, необходимую для равновесия свободной капли воды радиусом r . Учитывая, что объем капли равен сумме объемов находящихся в ней N молекул, вычисляя радиус капли

$$r = (1/2)(6\omega/\pi)^{1/3} \sqrt[3]{N}$$

и подставляя его в (2), получаем

$$S = \exp [4\sigma\omega\pi^{1/3}(6\omega)^{-1/3}/(kT \sqrt[3]{N})]. \quad (3)$$

При $\omega = 2,99 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$, $\sigma = 0,074 \text{ Дж/м}^2$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $T = 298 \text{ К}$ из (3) следует

$$S = \exp [5,595/(\pm \sqrt[3]{N})]. \quad (4)$$

Аппроксимируя точки 1, 2, показанные на рис. 6, с использованием переменной $\sqrt[3]{N}$, получаем соотношение

$$S = \exp [1,434/(\pm \sqrt[3]{N})]. \quad (5)$$

Сравнение соотношений (4) и (5) показывает, что для выполнения условия неустойчивого равновесия свободной капли воды требуется значение степени пересыщения, приблизительно в 3,9 раза превышающее соответствующее значение, необходимое для выполнения условия неустойчивого равновесия монослойного островка, содержащего такое же число молекул.

Результаты расчета по формуле (4) могут быть аппроксимированы также с использованием переменной \sqrt{N}

$$S = \exp [9,298/(\pm \sqrt{N})]. \quad (6)$$

Результаты расчетов по формуле (6) приведены на рис. 6 (кривые 5, 6).

Вывод о том, что для выполнения условия равновесия свободных сферических капель необходима бóльшая степень пересыщения, чем в случае монослойных плоских островков, является ожидаемым. Во-первых, свободная капля воды всегда имеет меньший радиус кривизны поверхности по сравнению с радиусом кривизны границы островка с тем же числом

молекул. Например, средний радиус капли, содержащей 33 молекулы, равен $6,16 \cdot 10^{-10}$ м, в то время как средний радиус монослойного островка с тем же числом молекул составляет $8,93 \cdot 10^{-10}$ м. Даже если бы кривизна поверхности капли и кривизна границы островка в равной мере обуславливали эффект Кельвина, равновесию капли всегда соответствовала бы бóльшая степень насыщения. Во-вторых, массообмен капли с паром происходит через свободную поверхность, а массообмен островка — через его границу. Поскольку площадь поверхности свободной капли увеличивается с увеличением квадрата радиуса капли, в то время как периметр островка увеличивается пропорционально радиусу, это позволяет предположить, что площадь свободной поверхности капли в бóльшей степени определяет эффект Кельвина, чем периметр островка. Поэтому для удержания криволинейной поверхности в равновесии с паром требуется бóльшая степень пересыщения, чем для равновесия плоского монослойного островка.

Результаты сравнения условий равновесия микрокапель и плоских монослойных островков позволяют сделать важный вывод: при разработке технологии получения нанодисперсных материалов использование гетерогенной нуклеации монослойных островков является более эффективным по сравнению с использованием гомогенной нуклеации капель с наноразмерами. Преимущество такой технологии заключается в следующем: гетерогенная нуклеация имеет место при меньших значениях степени пересыщения, при больших частотах зародышеобразования [5] и при меньших скоростях роста зародышей. Эти факторы позволяют сделать процесс более детерминированным и управляемым. Кроме того, при использовании гетерогенного процесса нуклеации отсутствует необходимость улавливания наноматериалов и упрощается задача их консервирования.

Заключение. В работе показано влияние флуктуаций на изменение размеров островков и их стабильность, а также установлена связь этих явлений с процессами нуклеации. Получить данный результат для быстропротекающего процесса можно только в численных экспериментах. Обнаружен аналог эффекта Кельвина — Томсона для монослойных островков адсорбата и пустых вакансий адсорбции. Вместо классической кривой Кельвина — Томсона в координатах насыщение — размер островка для монослойных островков адсорбата и пустых вакансий адсорбции вследствие влияния флуктуаций введена область стабильности островков в виде полосы в координатах насыщение — периметр островка.

Полученные результаты уточняют теории нуклеации и могут быть использованы в технологии выращивания островковых структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Физический** энциклопедический словарь. М.: Сов. энцикл., 1984.
2. **Миссол В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Metallurgia, 1978.
3. **Бочкарев А. А., Полищук А. И., Полякова В. И.** Генерация свободных ультрамалых частиц твердой поверхностью, граничащей с паром // Сиб. физ.-техн. журн. 1993. № 2. С. 7–12.
4. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Нестационарность режимов формирования нанодисперсных композитов при вакуумном осаждении двухкомпонентного пара // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 5. С. 95–106.
5. **Бочкарев А. А.** Процессы формирования микро- и нанодисперсных систем / А. А. Бочкарев, В. И. Полякова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.
6. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 1. С. 103–114.
7. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Стимулированная адсорбция и капиллярная конденсация // ПМТФ. 2011. Т. 52, № 1. С. 132–142.

8. **Bochkarev A. A., Polyakova V. I., Pukhovoy M. V.** Two mechanisms of formation of a dust in vacuum chambers // *Vacuum*. 1999. V. 53. P. 335–338.
9. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Эмиссия димеров с подложки при вакуумном осаждении тонких пленок // *ПМТФ*. 2011. Т. 52, № 2. С. 103–113.
10. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Связь слоев сгущения Гиббса со скоростью массообмена при осаждении тонких пленок в присутствии неконденсирующейся примеси // *Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.* 2011. Т. 45, № 9. С. 71–80.
11. **Бочкарев А. А., Полякова В. И.** Микрошероховатость поверхности жидкости // *Докл. АН*. 2009. Т. 425, № 5. С. 617–620.
12. **Чернов А. А.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, Л. Н. Демьянец, В. А. Кузнецов, А. Н. Лобачев. М.: Наука, 1980.

*Поступила в редакцию 27/III 2012 г.,
в окончательном варианте — 30/V 2012 г.*
