

УДК 669.017:536.423.1:621.315.592

## **Условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов**

**А.А. Бочкарев, В.И. Полякова**

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

E-mail: aboch@online.nsk.su

Создана компьютерная модель начальной стадии процессов конденсации. На решетке вакансий адсорбции  $70 \times 70$  разыгрываются стохастические процессы адсорбции, поверхностной диффузии, десорбции. Проведены испытания модели на примере, приближенном к сорбции водяного пара воды на условной кристаллической грани. Результаты расчетов демонстрируют процессы зародышеобразования, роста зародышей и развитой конденсации. Проведены расчеты для различных энергий адсорбции. Результаты расчетов показали, что со снижением энергии адсорбции меняется характер и скорость нуклеации и последующей конденсации. При снижении энергии адсорбции вероятность нуклеации островков на подложке снижается, заполнение следующих атомных слоев на островках происходит раньше, чем заполнение подложки, скорость роста островков в высоту увеличивается в сравнении с конденсацией сплошной пленки, а скорость роста площади островков уменьшается. Имеется характерная энергия адсорбции, при которой скорость роста островков в высоту достигает максимума. При дальнейшем понижении энергии адсорбции имеет место рост островков только в высоту, однако скорость роста снижается. Явления, обнаруженные в расчетах, иллюстрируют механизм зарождения столбчатых и нитевидных кристаллов.

**Ключевые слова:** сорбция, нуклеация, конденсация, рост столбчатых кристаллов.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Теория роста столбчатых и нитевидных кристаллов развивалась в двух основных направлениях: дислокационно-диффузионная модель и модель пар–жидкость–кристалл (ПЖК механизм). Практически все известные экспериментальные данные по росту нитевидных кристаллов объяснены этими двумя моделями или их комбинацией в разных вариантах. В обзоре экспериментальных данных и теоретических моделей [1] выделено три основных условия для реализации какого-либо механизма направленного роста кристаллов из пара:

- преимущественное осаждение вещества в точке, значительно превосходящей по активности остальные участки кристалла,
- направленный поток вещества под действием разных факторов,
- рост кристаллов при сильной анизотропии кристаллохимических связей в решетке.

Для реализации какого-либо механизма необходимо выполнение как минимум одного из перечисленных условий. Возникает вопрос, возможен ли направ-

ленный рост кристаллов, если отсутствуют все эти условия? Решению этого вопроса посвящена настоящая работа, которая построена на численном моделировании процессов сорбции, нуклеации и конденсации.

### МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

Задача работы — не получение количественных результатов, а только иллюстрация молекулярных эффектов, поэтому в качестве основы для моделирования принята простая модель молекулярных процессов на поверхности идеального кристалла-подложки, разработанная многими исследователями и изложенная в книге [2]. Суть этой модели состоит в следующем. Конденсация пара на грани кристалла происходит через адсорбированную фазу, составленную из молекул пара. Поверхность кристалла представляет собой однородную решетку из вакансий адсорбции с характерным расстоянием между вакансиями адсорбции, адекватным параметрам кристаллической решетки. Молекула пара, падающая на поверхность кристалла-подложки, закрепляется в одной из вакансий адсорбции с энергией адсорбции  $\varepsilon_S$  и аккомодируется с поверхностью кристалла по температуре. В результате ее термических колебаний и флуктуаций колебаний решетки вакансий эта молекула может либо переместиться в соседнюю вакансию адсорбции, что означает поверхностную диффузию, либо десорбировать обратно в паровую среду. Время жизни молекулы до десорбции записывается в виде

$$\tau_S \approx v^{-1} \exp(\varepsilon_S/kT_S),$$

где  $v$  — частота тепловых колебаний молекулы в адсорбированном состоянии,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T_S$  — температура кристалла-подложки. Для перемещения молекулы адсорбата в соседнюю вакансию требуется менее интенсивная флуктуация термических колебаний. Поэтому время жизни молекулы до перемещения в соседнюю вакансию записывается в виде

$$\tau_{SD} \approx v^{-1} \exp(\beta\varepsilon_S/kT_S),$$

где  $\beta$  — доля энергии активации поверхностной диффузии  $U_D$  в энергии адсорбции  $\varepsilon_S$ ,  $U_D = \beta\varepsilon_S$ . Величина  $\beta$  определяется геометрией решетки вакансий. В работе [2] рекомендовано значение  $\beta = 0,3 - 0,4$ . Для конкретных расчетов значение  $\beta$  будет уточнено.

Вероятности событий — поверхностная миграция или десорбция — вычисляются как обратные величины времени жизни  $P_{SD} \approx 1/\tau_{SD}$ ,  $P_S \approx 1/\tau_S$ . В результате поверхностной диффузии по поверхности кристалла адсорбированная молекула может встретиться с другой молекулой в соседней вакансии адсорбции и вступить с ней во взаимодействие с энергией связи  $\varepsilon_1$ . Времена жизни каждой из двух взаимодействующих молекул в соседних вакансиях адсорбции до их диффузии или десорбции определяются выражениями:

$$\tau_{S1D} \approx v^{-1} \exp(\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_S)/kT_S) \text{ и } \tau_{S1} \approx v^{-1} \exp((\varepsilon_1 + \varepsilon_S)/kT_S).$$

Если адсорбированная молекула имеет сразу несколько соседей в соседних вакансиях адсорбции, то времена ее жизни вычисляются как:

$$\tau_{Sn1D} \approx v^{-1} \exp(\beta(n\varepsilon_1 + \varepsilon_S)/kT_S) \text{ и } \tau_{Sn1} \approx v^{-1} \exp((n\varepsilon_1 + \varepsilon_S)/kT_S),$$

где  $n$  — число ближайших соседей,  $n = 0, 1, 2, 3, 4$  для кубической решетки кристалла. Вероятности соответствующих событий для такой молекулы — поверхно-

стной диффузии или десорбции — вычисляются как величины, обратные соответствующим временам жизни. Доля энергии активации поверхностной диффузии  $\beta$  в энергии связи  $\varepsilon_1$  здесь принимается такой же, как для миграции по подложке. Это естественно, поскольку принято, что кристаллические решетки подложки и конденсата одинаковы.

Изложенная модель молекулярных процессов на поверхности не рассматривает динамику межмолекулярного взаимодействия. Она позволяет понять только статистику поведения поверхностных молекул. Поэтому от этой модели получения количественных результатов не ожидается. Статистика поведения поверхностных молекул в этом случае позволит проиллюстрировать ряд явлений, которые известны в эксперименте, но причины которых объяснены недостаточно отчетливо. Это основано на том, что, при всей грубости модели, она проста, и такое преимущество позволяет описывать поверхностные молекулярные процессы на значительных интервалах времени с участием большого числа рассматриваемых молекул.

### ***Сорбционное равновесие***

В результате десорбции ранее адсорбированных молекул с поверхности кристалла уходит удельный поток молекул

$$J_V = n_M \sum (1/\tau_{Sn1}). \quad (1)$$

Здесь суммирование вероятностей десорбции производится для всех  $n_M$  молекул, расположенных на единице площади кристалла.

Из молекулярной теории газов известно, что через единичную площадку любого сечения газового или парового пространства имеет место удельный поток молекул

$$J_K = P_K / (2\pi M_1 k T_K)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь  $P_K$  — давление пара  $M_1$  — молекулярная масса,  $T_K$  — температура пара.

Равновесное состояние, а именно равновесная концентрация адсорбата на поверхности кристалла, определяется равенством  $J_V = J_K$ . Динамика установления равновесного состояния адсорбата на поверхности формально определяется динамическим уравнением

$$dn_M/dt = J_K - J_V. \quad (3)$$

С учетом уравнений (1) и (2) видно, что уравнение (3) релаксационного типа. Его решение при достаточно большом времени должно давать установившееся значение концентрации адсорбата на поверхности кристалла-подложки.

### ***Развитие конденсации пара***

Классическая теория нуклеации предусматривает, что в результате поверхностной диффузии молекулы адсорбата сталкиваются, образуя поверхностные агрегаты молекул. При достаточном пересыщении часть агрегатов становятся сверхкритическими, стабильными. Так образуются островки конденсата на поверхности кристалла. После того, как на поверхности кристалла образовалась система сверхкритических зародышей конденсированной фазы, начинается развитая конденсация пара. Молекулы пара падают на поверхность, мигрируют по механизму поверхностной диффузии, попадают в вакансии адсорбции, где находят связи с другими молекулами, и закрепляются в этих местах, поскольку их суммарная энергия связи существенно уменьшает вероятность их миграции и десорбции. Тем не менее, десорбция происходит. Часть молекул отрывается от соседей, они стано-

ваться одиночными, вероятность их десорбции увеличивается. Но этот процесс менее эффективный, чем адсорбция и конденсация. Постепенно вся поверхность кристалла заполняется молекулами пара. Вновь поступающие на поверхность молекулы пара падают на монослой молекул, уже закрепленных на поверхности. Принимается, что монослой этих молекул также образует решетку вакансий адсорбции.

Уравнения (1) и (2) полностью описывают массообмен между паровой средой и подложкой. Поэтому их можно использовать для расчета эффективности конденсации. Доля молекул, оставшихся на поверхности среди всех молекул, посетивших поверхность,

$$a_c = 1 - J_v/J_k.$$

Механизм сорбции молекул, вновь поступающих на поверхность конденсата, аналогичен тому, что мы рассматривали на поверхности кристалла-подложки. Разница лишь в том, что молекулы, расположенные на слое однородных молекул, взаимодействуют не с кристаллом, а с однородными молекулами. На рис. 1 показан фрагмент конденсата на поверхности кристалла в случае, когда поверхностные молекулы A4 и B2 имеют максимально возможное число соседей.

Энергия связи молекулы B2 вычисляется как сумма

$$E_{B2} = E_{BC} n_{BC} + E_{BB} n_{BB} + E_{BA} n_{BA} + E_{B2A2},$$

где в зависимости от конфигурации окружающих атомов:

$$n_{BC} = 0 \div 4, n_{BB} = 0 \div 4, n_{BA} = 0 \div 4.$$

Для случая, когда молекулы A1, A2, A3, B1, B2, B3, C1, C3 однородны,

$$E_{BB} = E_{B2A2} = \varepsilon_1.$$

Тогда

$$E_{B2} = \varepsilon_1 (n_{BB} + L (n_{BC} + n_{BA}) + 1),$$

где  $L = \exp(6 \cdot \ln(\sqrt{2}-1))$  — коэффициент, приближенно учитывающий взаимодействие молекул, расположенных диагонально в главных плоскостях кристаллической решетки. Взаимодействие молекул в диагональных плоскостях не учитывается.

Энергия активации поверхностной диффузии

$$U_{DB2} = \beta \cdot E_{B2}.$$

Характерное время десорбции и вероятность десорбции за время  $\delta t$ :

$$\tau_{B2} = v^{-1} \exp(E_{B2}/kT), P_{B2} = \delta t/\tau_{B2}.$$

Характерное время до начала диффузионного движения атома и его вероятность за время  $\delta t$ :

$$\tau_{B2D} = v^{-1} \exp(U_{DB2}/kT), P_{B2D} = \delta t/\tau_{1D}.$$

Энергия связи молекулы A4 вычисляется как сумма

$$E_{A4} = E_{AB} n_{AB} + E_{AA} n_{AA} + E_{A4S},$$

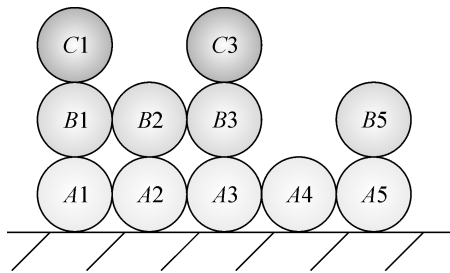


Рис. 1. Схема взаимодействия молекул B2 и A4 с ближайшими окружающими молекулами.

где в зависимости от конфигурации окружающих атомов:

$$n_{AB} = 0 \div 4, \quad n_{AA} = 0 \div 4.$$

Для случая, когда молекулы  $A3, A4, A5, B3, B5$  однородны,

$$E_{AA} = \varepsilon_1.$$

Тогда

$$E_{A4} = \varepsilon_1(n_{AA} + Ln_{AB} + \varepsilon_S/\varepsilon_1).$$

Энергия активации поверхностной диффузии молекулы  $A4$

$$U_{DA4} = \beta \cdot E_{A4}.$$

Характерное время десорбции и вероятность десорбции за время  $\delta t$

$$\tau_{A4} = v^{-1} \exp(E_{A4}/kT), \quad P_{A4} = \delta t / \tau_{A4}.$$

Характерное время до начала диффузионного движения атома и его вероятность за время  $\delta t$ :

$$\tau_{A4D} = v^{-1} \exp(U_{DA4}/kT), \quad P_{A4D} = \delta t / \tau_{A4D}.$$

#### АЛГОРИТМ ЧИСЛЕННОГО СЧЕТА

Понятно, что изложенная модель молекулярных процессов сорбции, нуклеации, конденсации не может быть использована для аналитического решения. Ее можно использовать только для численного разыгрывания процессов на поверхности кристалла. Поэтому была разработана программа, последовательно разыгрывающая описанные процессы. Полем для расчетов является сетка вакансий адсорбции  $70 \times 70$  с характерным размером ячейки, равным постоянной кристаллической решетки. Характерный масштаб времени для разыгрыша событий на сетке выбирается равным среднему времени между приходами молекул из паровой среды на сетку. Ячейка, куда попадает вновь прибывающая молекула, выбирается случайно. На одном временном шаге просматриваются последовательно все ячейки. При наличии молекулы в рассматриваемой ячейке проводятся следующие вычисления:

1. Анализируется, в каком молекулярном слое лежит поверхностная молекула в этой ячейке;
2. Анализируются ближайшие ячейки сетки. В зависимости от конфигурации заполнения соседних ячеек вычисляется энергия связи поверхностной молекулы в рассматриваемой ячейке;
3. Вычисляется энергия активации поверхностной диффузии;
4. Вычисляется вероятность событий поверхностной диффузии и десорбции поверхностной молекулы в рассматриваемой ячейке;
5. Если суммарная вероятность этих событий значительно меньше единицы, то сумма вероятностей нормируется к единице;
6. Разыгрывается событие с помощью генератора случайных чисел. Генератор случайных чисел спрограммирован специально, чтобы уменьшить ошибки компьютерного генератора;
7. Если выпало событие десорбции, то из рассматриваемой ячейки устраняется поверхностная молекула;
8. Если выпало событие миграции молекулы, то разыгрывается случайное направление миграции, молекула добавляется в соседнюю ячейку и устраняется из рассматриваемой;

9. Вычисляется время, потраченное на эти события. Оно вычитается из временного шага. Оставшееся время используется для повторного розыгрыша в этой ячейке, начиная с пункта 1, с учетом изменившейся конфигурации ее заполнения и заполнения соседних ячеек;

10. Когда время анализа рассматриваемой ячейки исчерпывает временной шаг, производится переход к анализу следующей ячейки.

После окончания анализа всех ячеек проводится розыгрыш падения следующей молекулы в случайную ячейку. Все текущие результаты сохраняются в памяти компьютера и затем в выходных файлах. Текущая ситуация на поверхности кристалла показывается на мониторе.

При запуске программы на первоначально чистую поверхность кристалла-подложки подается поток молекул воды из полупространства при указанных значениях давления и температуры. Вычисляется динамика числа молекул воды в каждом слое на поверхности кристалла-подложки. Вычисляется также суммарное число молекул воды на подложке. Иллюстрация работы программы, пример результатов вычислений динамики заполнения первого молекулярного слоя и характерные изображения конфигурации молекул воды на поверхности кристалла представлены на рис. 2.

Расчеты показали, что примерно за время  $1 \cdot 10^{-7}$  с на подложке устанавливается динамическое равновесие адсорбированных молекул. Потом число молекул воды, адсорбированных на поверхности кристалла, непрерывно меняется во времени, ориентируясь вокруг среднего значения. Имеют место флуктуации числа молекул, эти флуктуации приводят к образованию неустойчивых агрегатов молекул в адсорбированной фазе. Как видно на рис. 2, *a*, при времени 0,017 мкс происходит

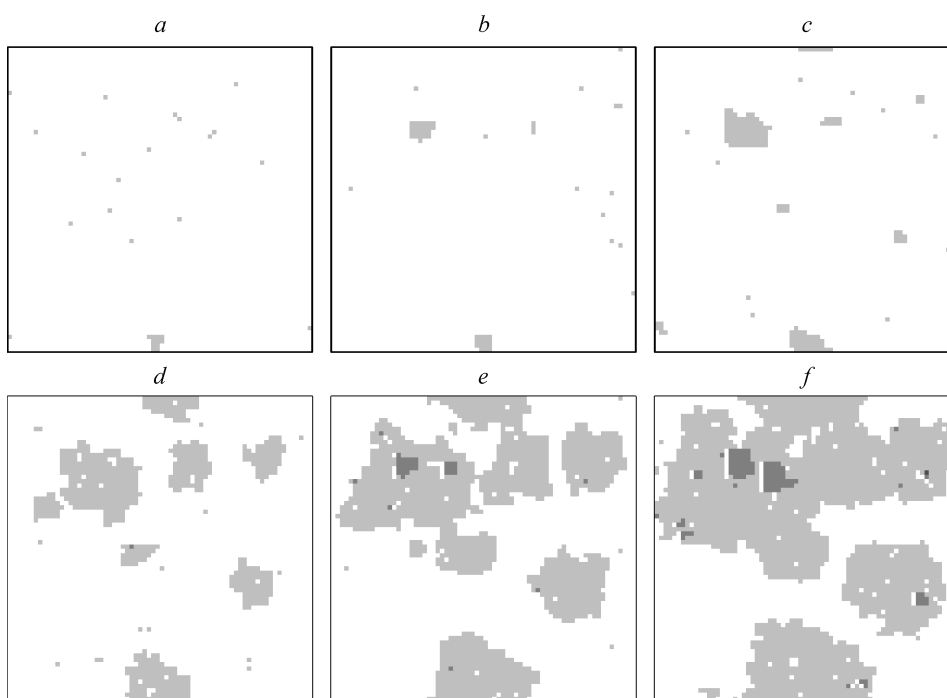


Рис. 2. Зарождение и динамика конфигурации зародышей на подложке при температуре 272 К. Изображения *a–f* соответствуют 1000, 2000, 4000, 8000, 12000, 15000 молекулам, упавшим на подложку, что эквивалентно временам 0,017, 0,033, 0,065, 0,130, 0,195, 0,244 мкс.

образование первого устойчивого зародыша, способного к росту. Далее (рис. 2, *b-f*) происходит формирование следующих зародышей и рост их площади во времени. Светлый фон означает чистую подложку. Серыми точками обозначены одиночные адсорбированные молекулы. Удвоенные и утроенные точки означают докритические агрегаты молекул. Более крупные серые пятна означают сверхкритические зародыши конденсированной фазы. Образующиеся зародыши конденсированной фазы не исчезают, а растут в виде островков, которые взаимно смыкаются и заполняют подложку. Начиная с момента времени, когда на подложку упали 12000 молекул воды, происходит нуклеация конденсированной фазы на поверхности островков, что означает их рост в высоту. Зародыши второго молекулярного слоя на островках первого слоя показаны более темными пятнами.

#### РАСЧЕТ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ, НУКЛЕАЦИИ И КОНДЕНСАЦИИ ПРИ ВАРИАЦИИ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ

Расчеты по описанному алгоритму для конденсации воды с целью поиска условий роста столбчатых кристаллов проводились при следующих параметрах: постоянная кубической кристаллической решетки кристалла —  $3,11 \cdot 10^{-10}$  м, размер поверхности кристалла в вакансиях адсорбции —  $70 \times 70$ , температура поверхности кристалла — 260 К, энергия адсорбции молекул воды на монослое воды при температуре 300 К —  $3,05 \cdot 10^{-20}$  Дж, давление паров воды — 3640 Па, температура паров воды — 300 К, пересыщение, вычисляемое как  $J_K/J_V$ , — 16,75, доля энергии активации поверхностной диффузии в энергии адсорбции — 0,46, энергия адсорбции молекул воды на кристалле-подложке варьировалась в диапазоне  $(1 \div 4) \cdot 10^{-20}$  Дж.

Выбор указанных параметров не случаен. Известно, что энергия адсорбции является функцией температуры. Аналитически вычислить эту функцию для адсорбции молекул воды на произвольном кристалле не представляется возможным. Поэтому величина энергии адсорбции молекул воды на кристалле-подложке принята вблизи  $0,16 \text{ эВ} = 2,56 \cdot 10^{-20}$  Дж, как это было использовано в работе [3] для сорбции молекул воды на грани (001) кристалла кремния. В принципе имеется другая возможность вычислить реальную энергию адсорбции, если существуют экспериментальные данные о краевом угле в равновесных условиях при заданной температуре. Для этого следует воспользоваться гипотезой Юнга о связи поверхностной энергии с краевым углом [4].

Функция энергии адсорбции молекул воды на конденсате паров воды от температуры принималась аналогично зависимости скрытой теплоты парообразования воды от температуры. Величину энергии адсорбции молекул воды на конденсате паров воды можно предварительно вычислить из скрытой теплоты испарения с учетом координационного числа кристаллической решетки льда. Окончательно энергия адсорбции молекул воды на воде и доля энергии активации поверхностной диффузии уточнялись из условия равновесия конденсата воды при разных уровнях температуры. Для этих уточнений было проведено множество предварительных расчетов по той же самой программе. В этих расчетах при разных уровнях температуры, варьируя энергию адсорбции молекул воды на воде и долю энергии активации поверхностной диффузии, добивались, чтобы конденсат воды оставался в динамическом равновесии с паром. Такой подбор энергий связи и активации поверхностной диффузии приближает модельные расчеты к реальности хотя бы по молекулярным свойствам.

Динамика заполнения первого слоя молекулами для шести разных энергий адсорбции показана на рис. 3. На рис. 4 показана динамика заполнения нескольких молекулярных слоев для трех разных энергий адсорбции.

На рис. 3 видно, что динамика заполнения первого молекулярного слоя существенно меняется с уменьшением энергии адсорбции. При  $\varepsilon_s = 4 \cdot 10^{-20}$  Дж в кривой динамики заполнения имеется временный провал числа молекул в первом слое. На рис. 4, *a* видно, что начало провала совпадает с началом нуклеации островков конденсата во втором молекулярном слое. Это означает, что заполнение второго молекулярного слоя происходит как молекулами, поступающими из паровой среды, так и молекулами, мигрирующими из первого молекулярного слоя. С понижением энергии адсорбции этот эффект становится менее заметным и исчезает, по-видимому, вследствие понижения концентрации молекул, участвующих в поверхностной диффузии на поверхности кристалла. На рис. 3 видно также, что с понижением энергии адсорбции скорость заполнения первого молекулярного слоя уменьшается. Кривые для малых энергий связи показывают также, что и для начала нуклеации в первом молекулярном слое требуется больше времени.

На рис. 4, *a* видно, что нуклеация второго молекулярного слоя начинается, когда заполнение первого почти завершилось. Рис. 4, *b* и *c* показывают, что при меньших энергиях адсорбции заполнение следующего молекулярного слоя начинается задолго до завершения заполнения предыдущего слоя. В то же время с понижением энергии адсорбции абсолютные времена всех событий после подачи потока пара увеличиваются.

На рис. 4, *c* видно, что с понижением энергии адсорбции появляются новые эффекты. Вскоре после начала заполнения первого молекулярного слоя прогрессирующий темп заполнения уменьшается. В кривой для динамики заполнения появляется характерный зигзаг. Этот эффект также можно объяснить влиянием поверхностной диффузии. Прогрессирующий темп заполнения молекулярного слоя обеспечивается тем, что с ростом размеров островков их средний радиус кривизны и вероятность отрыва периферийных молекул уменьшаются. Снижение темпа заполнения происходит по двум причинам. Во-первых, с ростом размеров островков их диффузионная подпитка с поверхности кристалла переходит от радиальной к плоскопараллельной форме. Это уменьшает удельный диффузионный поток на периферию островков. Во-вторых, с рождением новых молекулярных слоев тот же диффузионный поток расходуется на рост большего числа слоев.

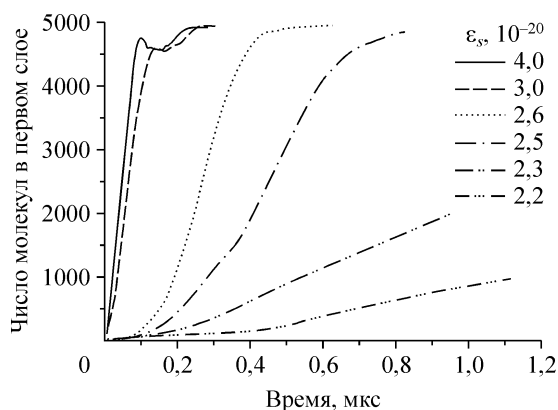


Рис. 3. Динамика заполнения подложки при разных энергиях адсорбции.

$$T_s = 260 \text{ }^\circ\text{C}, \varepsilon_1 = 3,05 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$



Рис. 4. Динамика заполнения слоев 1–7 при энергии связи  $3,05 \cdot 10^{-20}$  Дж и энергии адсорбции:  $4 \cdot 10^{-20}$  (a),  $2,6 \cdot 10^{-20}$  (b),  $4 \cdot 10^{-20}$  (c) Дж.  $T_S = 260$  К,  $\varepsilon_S = 4e-20$  J (a),  $2,6e-20$  J (b),  $2,2-20$  J (c),  $\varepsilon_1 = 3,05e-20$  J (a, b, c).

При этом заполнение второго и последующих молекулярных слоев островков является предпочтительным, поскольку при энергии связи в конденсате большей, чем энергия адсорбции, вероятность закрепления мигрирующей молекулы на периферии второго и следующих молекулярных слоев выше, чем на периферии первого слоя. К этому следует добавить, что рост второго и последующих молекулярных слоев ограничен площадью первого молекулярного слоя.

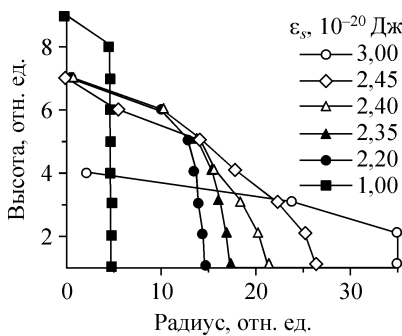
Таким образом, рис. 4, с показывает предпосылки роста островков конденсата больше в высоту, чем в боковом направлении.

#### РОСТ СТОЛБЧАТЫХ КОНДЕНСАТОВ

По-видимому, преимущественный рост островков в высоту является явным указанием на то, что нашлись эффекты, которые могут создавать условия для роста столбчатых и нитевидных кристаллов. С целью более сильного проявления этих эффектов проводились расчеты при дальнейшем снижении энергии адсорбции. Результаты расчетов показаны на рис. 5 и 6.

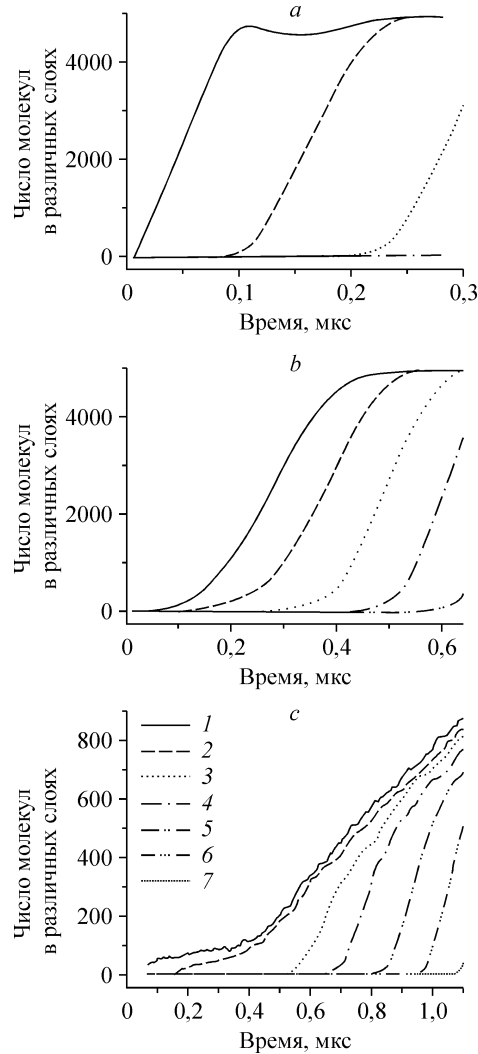
На рис. 5 показаны условные обобщенные профили столбчатых кристаллов. Условный радиус кристаллов вычислен по формуле

$$R_i = N_i^{0,5} / 70/2,$$



где  $N_i$  — число молекул в  $i$ -слое. Видно, что при энергии адсорбции  $3 \cdot 10^{-20}$  Дж радиус кристалла равен половине ширины рабочей площадки кристалла, принятой для расчетов. Это означает, что поверхность конденсата шероховатая, но выраженные столбчатые кристаллы отсутствуют. При дальнейшем понижении энергии адсорбции появляется не заполненная молекулами часть поверхности кристалла.

Рис. 5. Характерные высота и толщина столбов.



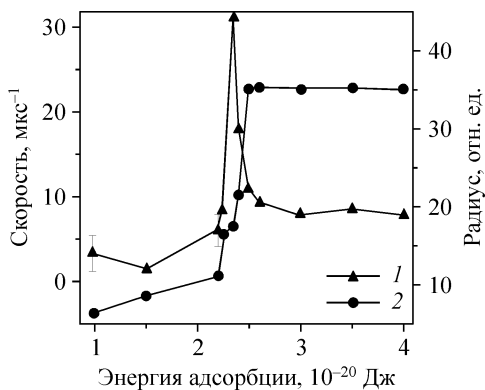


Рис. 6. Скорость (1) роста и радиус (2) столбов в зависимости от энергии адсорбции.

При энергии адсорбции  $1 \cdot 10^{-20}$  Дж имеет место выраженный рост кристаллов конденсата только в высоту.

На рис. 6 показана зависимость скорости роста кристаллов конденсата в высоту от энергии адсорбции. Каждый запуск программы при малых энергиях адсорбции приводит к новому результату ввиду стохастичности процессов. Поэтому значения

скорости роста при малых энергиях адсорбции усреднены по результатам нескольких запусков программы для каждого значения энергии. Видно, что при энергии адсорбции  $2,6 \cdot 10^{-20}$  Дж и меньше скорость роста конденсата начинает увеличиваться, а при энергии адсорбции  $2,5 \cdot 10^{-20}$  Дж и меньше наблюдается неполное заполнение поверхности кристалла, что указывает на зарождение столбчатых кристаллов. При энергии адсорбции  $2,35 \cdot 10^{-20}$  Дж скорость роста столбчатых кристаллов имеет максимум, значение которого примерно в четыре раза превышает скорость роста сплошного конденсата. При дальнейшем понижении энергии адсорбции наблюдается стремительное уменьшение скорости роста столбчатых кристаллов вместе с уменьшением их характерного радиуса.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Итак, в процессе расчета адсорбции молекул воды на поверхность кристалла кремния получено, что после подачи потока молекул адсорбционное равновесие на поверхности кристалла достигается в течение  $1 \cdot 10^{-7}$  с. Потоки молекул, падающих на поверхность и десорбирующихся в результате термических флуктуаций, сравниваются. На поверхности кристалла устанавливается равновесная концентрация адсорбированных молекул, находящихся в диффузионном движении по вакансиям адсорбции. В процессе поверхностной диффузии адсорбированные молекулы встречают случайных соседей и образуют однослойные агрегаты молекул с меньшей подвижностью. Эти агрегаты молекул снова распадаются на одиночные адсорбированные молекулы. В случае, когда пар по отношению к поверхности кристалла находится в пересыщенном состоянии, часть агрегатов, случайно достигнув критического размера, оказываются устойчивыми, они не распадаются, начинают расти в виде островков новой фазы и далее постепенно заполняют поверхность кристалла мономолекулярным слоем конденсата. На поверхности монослоя конденсата разыгрываются аналогичные сорбционные явления и происходит образование агломератов молекул. Вероятность того, что на поверхности монослоя случится нуклеация, т. е. образование сверхкритических зародышей, зависит от величины пересыщения. Если нуклеация произошла, начинается постепенное заполнение второго монослоя конденсата. При этом заполнении участвуют как молекулы, поступающие из паровой среды, так и молекулы, мигрирующие по поверхности первого монослоя. Если энергия связи конденсата равна или больше энергии адсорбции, то на строительство второго монослоя уходит также часть молекул первого слоя, что проявляется во временном уменьшении заполненности первого слоя. Последовательное заполнение все большего числа молекулярных слоев приводит к развитию процесса конденсации. Если по каким-то причинам

энергия адсорбции уменьшена, то время от запуска программы до начала нуклеации увеличивается, скорость заполнения монослоев конденсата уменьшается. Это приводит к ситуации, когда формирование последующих монослоев догоняет заполнение предыдущих и начинается рост кристаллов конденсата в высоту при неполном заполнении поверхности кристалла-подложки. Таким образом обнаруживается, что рост столбчатых кристаллов происходит даже при отсутствии сформулированных в работе [1] и цитированных в начале статьи всех трех условий для роста направленных структур. Однако это не означает, что условия [1] подвергаются сомнению. При энергиях адсорбции меньших, чем энергия связи молекул, тотчас после нуклеации возникают зародыши конденсированной фазы, поверхность которых более благоприятна для конденсации, чем поверхность кристалла-подложки. Но это не что иное, как первое условие, цитированное в начале статьи. Можно сделать вывод, что даже если при молекулярном осаждении пара условия роста столбчатых и нитевидных кристаллов отсутствуют, то эти условия могут возникнуть в процессах сорбции и нуклеации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, простая модель молекулярных процессов на поверхности кристалла-подложки в присутствии паров дала правдоподобную картину молекулярного осаждения и показала новые интересные результаты. Во-первых, обнаружено, что при формировании второго монослоя молекул на возникшем ранее первом монослое на кристалле с энергией адсорбции равной или большей, чем энергия связи осаждаемых молекул пара, происходит “выедание” первого монослоя. Часть молекул первого слоя уходит на заполнение второго. Это не что иное, как механизм формирования шероховатости слоя конденсата, дополнительно к тому, что сама нуклеация последующих монослоев является источником шероховатости. Во-вторых, установлено, что с понижением энергии адсорбции происходит замедление заполнения первого монослоя на кристалле-подложке, скорость нуклеации последующих слоев, напротив, увеличивается, что приводит к преимущественному росту высоты кристаллов. Это означает, что в принципе механизм роста столбчатых и нитевидных кристаллов конденсата заложен в обычную схему молекулярного осаждения. Но реализуется этот механизм в узком диапазоне параметров осаждения. По-видимому, это является причиной того, почему до настоящего времени выращивание столбчатых и нитевидных кристаллов является больше искусством, чем наукой.

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\tau_S$ — время жизни молекулы в сорбированном состоянии, с,	$n_M$ — численная плотность адсорбата на поверхности кристалла, $m^{-2}$ ,
$\nu$ — частота тепловых колебаний молекулы, $s^{-1}$ ,	$P_K$ — давление пара, Па,
$\varepsilon_S$ — энергия адсорбции, Дж,	$M_1$ — молекулярная масса пара, кг,
$k$ — постоянная Больцмана, Дж/град,	$T_K$ — температура пара, град,
$T_S$ — температура кристалла, град,	$t$ — время, с,
$\tau_{SD}$ — время жизни молекулы до перемещения в соседнюю вакансию, с,	$\alpha_C$ — доля молекул, закрепленных в конденсате,
$\beta$ — доля энергии активации поверхностной диффузии,	$E_{B2}, E_{A4}$ — энергии связи контрольных молекул с ближайшими соседями, Дж,
$U_D$ — энергия активации диффузии, Дж,	$\tau_{B2}, \tau_{A4}, \tau_{B2D}, \tau_{A4D}$ — характерные времена десорбции и диффузии контрольных молекул, с,
$P_{SD}, P_S$ — вероятности событий поверхностной диффузии или десорбции, $s^{-1}$ ,	$U_{DB2}, U_{DA4}$ — энергии активации поверхностной диффузии контрольных молекул, Дж,
$\varepsilon_1$ — энергия связи однородных молекул, Дж,	

$\tau_{S1D}$  и  $\tau_{S1}$  — времена жизни каждой из двух взаимодействующих молекул в соседних вакансиях адсорбции до их диффузии или десорбции, с,  
 $\tau_{Sn1D}$  и  $\tau_{Sn1}$  — то же, если соседей больше, чем два, с,  
 $n$  — число ближайших соседей,  
 $J_K, J_V$  — удельные потоки молекул, приходящих и уходящих с кристалла,  $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$ ,  
 $P_{B2}, P_{B2D}, P_{A4}, P_{A4D}$  — вероятности десорбции и диффузии контрольных молекул,  $\text{с}^{-1}$ ,  
 $E_{BC}, E_{BB}, E_{BA}, E_{B2A2}, E_{AB}, E_{AA}, E_{A4S}$  — энергии связи контрольных молекул с ближайшими соседями, Дж,  
 $n_{BC}, n_{BB}, n_{BA}, n_{AB}, n_{AA}$  — число ближайших соседей контрольных молекул,  
 $R_i$  — условный радиус поперечного сечения столба в  $i$ -слое,  
 $N_i$  — число молекул в  $i$ -слое столба.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. — М.: Наука, 1977. — 304 с.
2. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Демьянец Л.Н., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. — М.: Наука, 1980. — 407 с.
3. Kazuto A., Masaru Ts. Interaction of  $\text{H}_2\text{O}$  clusters with hydrogen-terminated and clean Si(001) surfaces // Thin Solid Films. — 1999. — No. 343-344. — С. 397–400.
- 4 Миссол. В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. — М.: Металлургия, 1978. — 105 с.

*Статья поступила в редакцию 16 мая 2008 г.*