

## КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА НА АСИМПТОТИЧЕСКОЙ СТАДИИ

С. А. Кукушкин\*, А. В. Осипов

*Институт проблем машиноведения Российской академии наук  
199178, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 24 июля 1997 г.

Построена асимптотическая теория, описывающая кинетику фазовых переходов первого рода. Данная теория существенно уточняет широко известную теорию Лифшица–Слезова. Главное различие между ними заключается в том, что теория Лифшица–Слезова в качестве первого интеграла кинетического уравнения использует приближенное решение характеристического уравнения, которое справедливо во всей области размеров за исключением окрестности запирающей точки, т. е. она использует неравномерно пригодное приближение. Между тем поведение характеристического решения именно вблизи запирающей точки определяет асимптотику функции распределения зародышей новой фазы по размерам. Настоящая теория использует равномерно пригодное решение характеристического уравнения, которое справедливо при больших временах во всей области размеров. С его помощью найдены асимптотики всех основных характеристик фазового перехода первого рода: функции распределения зародышей по размерам, среднего размера зародышей и их плотности.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования процессов, протекающих при фазовых переходах первого рода, вызывают постоянный и неослабевающий интерес (см., например, недавние обзоры [1–4], монографию [5] и ссылки в них). Это вызвано несколькими причинами. Во-первых, физические явления, сопровождающие рост новой фазы, носят универсальный характер, так как эволюция систем, испытывающих фазовый переход первого рода, подчиняется единым законам, зависящим, как правило, лишь от механизмов роста новой фазы, а не от конкретных свойств самой системы, будь то ранняя Вселенная, пересыщенный пар, электронно-дырочная жидкость или биологическая система. Во-вторых, фазовый переход первого рода является процессом, состоящим из нескольких слабо связанных между собой стадий, причем почти на каждой из них протекают интересные нелинейные явления [6–15], в частности, образуются нелинейные волны [16, 17]. В-третьих, ввиду исключительно важной роли, которую играют фазовые переходы первого рода в технике и различных технологиях, в настоящее время уже накоплен огромный экспериментальный материал по наблюдению процессов образования, роста и эволюции зародышей новой фазы в различных системах.

Теоретические исследования фазовых переходов первого рода активно ведутся уже более шестидесяти лет, и за это время получен целый ряд важнейших результатов, которые являются основополагающими в термодинамике и общей теории фазовых перехо-

---

\* E-mail: ksa@math.ipme.ru

дов первого рода [18–26]. Однако нерешенных проблем не меньше. Одной из них является описание кинетики фазовых переходов первого рода. Главная трудность заключается в том, что типичный фазовый переход первого рода состоит минимум из трех стадий (без учета изменения симметрии в процессе фазового перехода первого рода, развития неустойчивостей и взаимодействия зародышей новой фазы). Это стадия образования зародышей новой фазы, стадия сепаратного роста зародышей и стадия оствальдовского созревания<sup>1)</sup>, на которой рост крупных зародышей осуществляется за счет распада мелких [27]. Процессы, протекающие на каждой стадии, являются существенно нелинейными [28, 29], кроме того, каждая стадия имеет свои особенности, не позволяющие описать их все вместе (грубо говоря, на каждой стадии имеется свой малый параметр). Первые две стадии были недавно описаны теоретически [13] в рамках теории возмущений по  $1/i_c$ , где  $i_c$  — число частиц в критическом зародыше в момент максимального пересыщения. В частности, были вычислены общее число образующихся зародышей и их распределение по размерам. Однако включить в эту теорию стадию оствальдовского созревания оказалось принципиально невозможным. Впрочем, это и не обязательно, поскольку на стадии оствальдовского созревания система «забывает» свое начальное состояние и независимо от него выходит на определенный асимптотический режим [27].

Стадия оствальдовского созревания исследовалась многими авторами [5, 30–43], однако наиболее весомый вклад в развитие его теории бесспорно внесли И. М. Лифшиц и В. В. Слезов. В работе [31] они впервые вычислили асимптотики основных характеристик фазового перехода первого рода — пересыщения, критического размера, концентрации зародышей новой фазы — и доказали, что при больших временах функция распределения зародышей по размерам имеет автомодельный вид, не зависящий от начальных условий. Кроме того, они получили оценку этой функции в рамках так называемого нулевого приближения (этот термин использовался в некоторых более поздних работах). Суть названного приближения Лифшица–Слезова (LS) заключается в следующем. В характеристическом уравнении, решение которого дает первый интеграл кинетического уравнения, пренебрегается слагаемым, зависящим от времени (формула (15) работы [31]), поскольку оно стремится к нулю при больших временах. При этом Лифшиц и Слезов подчеркивали, что подобное упрощение справедливо только вне окрестности запирающей точки, поскольку в самой запирающей точке остальные слагаемые обращаются в нуль с такой же скоростью. С точки зрения строгой теории возмущений [44] приближение Лифшица–Слезова соответствует первому слагаемому неравномерно пригодного ряда по степеням  $t$ , и поэтому найденное решение не может быть асимптотическим (источник неравномерности — запирающая точка). О том, что функция распределения зародышей по размерам в теории Лифшица–Слезова не является асимптотической, упоминалось в нескольких работах. Наиболее известной из них является статья Кальвита [34]. Однако причину возникновения неравномерности он видел совсем в другом, за что и подвергся справедливой критике [45]. Маркус и Росс [36] предложили искать решение кинетического уравнения сразу в виде ряда по  $t$ :

<sup>1)</sup> Ранее в русскоязычной литературе вместо оствальдовского созревания использовался термин «коалесценция» (coalescence), что дословно означает слияние, слипание. В последние десятилетия этот термин на всех языках стал употребляться для процессов укрупнения зародышей за счет их слияния. Поэтому во избежание путаницы ниже мы будем использовать наиболее употребительный в настоящее время термин «созревание» (ripening), введенный еще в прошлом веке Оствальдом.

$$g(r, t) = t^{-y_0} [g_0(z) + t^{-y_1} g_1(z) + t^{-y_2} g_2(z) + \dots], \quad z = \frac{r}{t^\beta}, \quad (1)$$

где  $g$  — функция распределения зародышей новой фазы по радиусу  $r$ ,  $t$  — время,  $\beta$ ,  $y_0$ ,  $y_1$ , ... — положительные константы. С помощью оригинального приема им удалось расцепить уравнения для  $g_0$  и  $g_1$  и найти их решения. При этом оказалось, что функция  $g_0$  совпадает с соответствующим результатом теории Лифшица–Слезова, из чего Маркус и Росс сделали вывод, что это решение и есть асимптотическое. На самом деле это вовсе не асимптотическое решение, а решение, соответствующее нулевому приближению, так как ряд (1) является расходящимся, по крайней мере, в запирающей точке. Сходимость ряда (1) вообще не была исследована в работе [36], а между тем запирающая точка порождает неравномерную пригодность ряда (1) уже в следующем порядке, т. е.  $g_1(z)/g_0(z) \rightarrow \infty$  при стремлении  $z$  к запирающей точке. Как известно, это наиболее принципиальный момент любой асимптотической теории или теории возмущений [44]. Подобная ошибка была допущена и в некоторых других работах по асимптотической теории фазового перехода первого рода.

Таким образом, вопрос о нахождении асимптотического решения для функции распределения зародышей по размерам при фазовых переходах первого рода остается открытым. Этому и посвящена настоящая работа. Она построена следующим образом. Вначале подробно исследуется эволюция зародышей новой фазы при послойном росте тонкой пленки на подложке из пересыщенного пара при мгновенном создании пересыщения. Данный пример выбран потому, что он представляет самый простой, но в то же время реальный фазовый переход первого рода с самым простым механизмом роста новой фазы. Именно на примере послойного роста пленок проще всего проиллюстрировать суть представляемой теории. Затем уже более кратко анализируется общий случай фазового перехода первого рода.

## 2. АСИМПТОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА ДЛЯ СЛУЧАЯ ПОСЛОЙНОГО РОСТА ПЛЕНОК

Пусть на единице площади поверхности твердой подложки в начальный момент времени адсорбировано  $n_1$  атомов, причем  $n_1$  больше чем  $n_{1e}$  — равновесная концентрация адсорбированных атомов (адатомов). Тогда в системе начинается фазовый переход и в случае послойного роста [1] на подложке образуются дискообразные зародыши новой фазы. Обозначим через  $g(R, t)$  функцию распределения зародышей по радиусу дисков  $R$  в момент времени  $t$ . Если адатомы подложку не покидают, что справедливо при достаточно низких температурах  $T_s$  пересыщенного пара адатомов и подложки, то закон сохранения вещества на подложке имеет вид

$$\frac{w}{h} n_1 + \pi \int_0^\infty R^2 g(R, t) dR = Z, \quad (2)$$

где  $w$  — объем, занимаемый одним атомом в новой фазе,  $h$  — высота дисков,  $Z$  — степень заполнения подложки адсорбатом (в данной модели  $Z$  — постоянная величина, которая для простоты считается много большей  $wn_{1e}/h$  на стадии остальдовского созревания). Пусть  $\xi = n_1/n_{1e} - 1$  — пересыщение в системе,  $\sigma$  — межфазная энергия,

приходящаяся на единицу длины периферии диска, тогда радиус критического зародыша на стадии остальдовского созревания  $R_c$  равен  $\sigma\omega/k_B T_s h\xi$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана. Введем  $R_*$  как характерный радиус в системе равный  $\sigma\omega^2 n_{1c}/k_B T_s h^2 Z$ , в этом случае (1) переписывается в виде

$$\frac{R_*}{R_c} + \frac{\pi}{Z} \int_0^{\infty} R^2 g(R, t) dR = 1. \quad (3)$$

Функция распределения зародышей по размерам в свою очередь подчиняется уравнению неразрывности в пространстве размеров [31]

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial(v_R g)}{\partial R} = 0, \quad (4)$$

$$g(R, 0) = N_0 g_0(R), \quad \int_0^{\infty} g_0(R) dR = 1. \quad (5)$$

Здесь учтено, что на стадии остальдовского созревания зародышеобразование уже завершилось, образовалось  $N_0$  зародышей, распределение которых по размерам задано нормированной функцией  $g_0(R)$ . Расчет  $N_0$  и  $g_0(R)$  выполняется в рамках теории возмущений по  $\varepsilon = 1/\pi R_c^2 h\omega$  [13]. Наша задача — описать эволюцию уже возникших зародышей на более поздней стадии. Скорость роста отдельных зародышей при реализации механизма так называемой граничной кинетики [1] равна

$$v_R = \frac{R_*^2}{t_*} \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right), \quad (6)$$

где  $t_* = l_0 R_* / \alpha Z D$  — характерное время роста зародышей,  $l_0$  — параметр решетки подложки,  $\alpha$  — вероятность присоединения адатома к зародышу (для данного механизма роста  $\alpha \ll 1$ ),  $D$  — коэффициент диффузии адатомов по подложке. Введем безразмерные переменные

$$T = \frac{t}{t_*}, \quad r = \frac{R}{R_*}, \quad r_c = \frac{R_c}{R_*}, \quad F = \frac{g R_*}{N_0} \quad (7)$$

и безразмерную константу  $\delta = \pi N_0 R_*^2 \alpha^{-1} \ll 1$ . Тогда кинетическое уравнение и закон сохранения адатомов примут вид

$$\frac{\partial F}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ \left( \frac{1}{r_c(T)} - \frac{1}{r} \right) F \right] = 0, \quad (8)$$

$$r_c(T) = \left[ 1 - \delta \int_0^{\infty} r^2 F(r, T) dr \right]^{-1}. \quad (9)$$

Подстановка (9) в (8) дает основное уравнение кинетики фазовых переходов первого рода на стадии остальдовского созревания (для данного типа фазового перехода). Оно описывает следующие физические процессы. Вначале из-за малости  $\delta$  критический

радиус  $r_c$  практически не изменяется ( $r_c \approx 1$ ), подавляющее большинство зародышей имеют размеры, большие  $r_c$ , поэтому они растут. Функция распределения  $F$  движется в пространстве размеров как единое целое со скоростью  $1/r_c \approx 1$ , т. е.  $F(r, T) \approx F_0(r-T)$ . Эта стадия описывается теорией нуклеации [13]. По мере увеличения  $T$  интеграл в правой части (9) растет,  $r_c$  тоже растет, постепенно догоняя основную часть спектра размеров. Те зародыши, размеры которых оказались меньше критического, начинают испаряться, пополняя запас адатомов. Примерно через время  $T_\tau \sim 1/\sqrt{\delta}$  критический размер полностью догоняет основную часть спектра размеров, т. е.

$$\delta \int_0^{\infty} r^2 F dr \approx 1.$$

Это означает, что адатомы, имевшиеся на подложке первоначально, уже закончились. Рост зародышей за критического размера осуществляется теперь за счет распада докритических зародышей. Увеличение критического размера теперь ограничено средним размером зародышей, т. е. система эволюционирует самосогласованным образом. Это и есть стадия остальдовского созревания.

Для ее аналитического описания удобно сделать такую замену переменных, чтобы явно выделить запирающую точку на оси размеров. Этого можно добиться несколькими способами, один из которых был предложен Лифшицем и Слезовым [31]. Ниже будет использоваться другая замена, на наш взгляд, более простая и физичная:

$$f = 2r_c F, \quad u = \frac{r}{2r_c}, \quad \tau = \frac{1}{4} \int_0^T r_c^{-2}(T') dT'. \quad (10)$$

Тогда уравнения (8) и (9) примут вид

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \left[ \frac{(u-1)^2}{u} + \gamma(\tau)u \right] f \right\} = 0, \quad (11)$$

$$r_c(\tau) = \sqrt{\frac{1 - 1/r_c}{4\delta \int_0^{\infty} u^2 f(u, \tau) du}}, \quad (12)$$

$$\gamma(\tau) = \frac{d \ln r_c}{d\tau} - 1. \quad (13)$$

Как видно из (11), в данном случае запирающей точкой является точка  $u = 1$ . Отметим, что при  $r_c \gg 1$  выражение для  $\gamma$  упрощается:

$$\gamma(\tau) = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \left[ \int_0^{\infty} u^2 f(u, \tau) du \right]}{d\tau} - 1 \quad (14)$$

и становится независимым от единственного параметра фазового перехода первого рода  $\delta$ . Этим объясняется то, что все системы, испытывающие фазовый переход первого рода с одинаковым механизмом роста новой фазы, эволюционируют одинаково. Общая

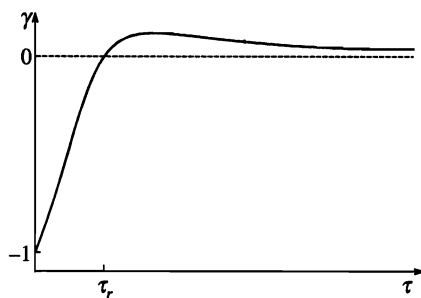


Рис. 1

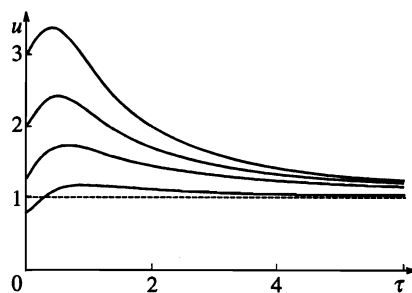


Рис. 2

Рис. 1. Схематическая зависимость  $\gamma$  от  $\tau$ 

Рис. 2. Решение характеристического уравнения (16) при различных начальных условиях

схема решения системы (11)–(13) должна быть такой. Вначале решается кинетическое уравнение (11) с заданным начальным условием, затем решение подставляется в (12). Подстановка получаемого выражения в (13) дает уравнение для функции  $\gamma(\tau)$ . Найдя хотя бы приближенное решение этого уравнения, можно описать кинетику фазового перехода первого рода на стадии сепаратного роста зародышей новой фазы и стадии остальдовского созревания.

Общее решение уравнения (11) имеет вид

$$f(u, \tau) = f_0(C(u, \gamma(\tau))) \frac{\partial C}{\partial u}, \quad (15)$$

где  $C(u, \gamma)$  — интеграл кинетического уравнения, который находится из решения характеристического уравнения

$$\frac{du}{d\tau} = -\frac{(u-1)^2}{u} - \gamma(\tau)u, \quad (16)$$

$$u(\tau_0) = C. \quad (17)$$

Именно уравнение (16) ответственно за эволюцию системы на заключительной стадии фазового перехода первого рода. Применяя методику Лифшица–Слезова [31] к данному случаю, можно найти асимптотику функции  $\gamma$  при  $\tau \rightarrow \infty$

$$\gamma(\tau) \rightarrow \frac{1}{4\tau^2}. \quad (18)$$

В противном случае будет нарушаться закон сохранения вещества (12). На рис. 1 схематически изображена зависимость  $\gamma(\tau)$  для данного случая. В момент времени  $\tau = 0$  значение функции  $\gamma = -1$ , затем  $\gamma$  увеличивается, достигая в некоторый момент времени  $\tau_r$  значения  $\gamma = 0$ . После достижения своего максимального значения  $\gamma_{max} > 0$   $\gamma$  начинает уменьшаться, постепенно выходя на свою асимптотику  $\gamma = 1/4\tau^2$ . На рис. 2 изображено решение характеристического уравнения (16) при различных начальных условиях для простейшей модельной функции  $\gamma$ :

$$\gamma(\tau) = (\tau - 1)/(1 + 4\tau^3).$$

Первоначальный рост величины  $u$  на этом графике соответствует стадии сепаратного роста зародышей за счет присоединения адатомов, появившихся на подложке в момент создания пересыщения (на этой стадии  $r_c \approx 1$ ). Далее увеличение критического радиуса  $r_c$  приводит к замедлению темпов роста  $u$ , а впоследствии и к уменьшению значения  $u$ . Это уменьшение постепенно выходит на самосогласованный асимптотический режим, соответствующий стадии остальдовского созревания. На этой стадии  $u$  медленно стремится к запирающей точке  $u = 1$ . Скорость этого стремления и определяет в конечном счете функцию распределения зародышей по размерам через интеграл  $C(u, \gamma)$ . Для того чтобы аналитически исследовать эту зависимость, удобно сделать замену переменных:

$$v = (u - 1)^{-1} - \ln |u - 1|,$$

тогда

$$\frac{dv}{d\tau} = 1 + \gamma(\tau) [1 + \psi(v)]^2, \quad (19)$$

где  $\psi$  — решение трансцендентного уравнения

$$\psi + \ln |\psi| = v. \quad (20)$$

При больших временах ( $\tau > 50$ ) можно считать, что  $(1 + \psi)^2 = v^2$ , т. е. в этом приближении

$$\frac{dv}{d\tau} = 1 + \gamma(\tau) v^2. \quad (21)$$

Для того чтобы свести данное уравнение Рикатти к линейному уравнению, сделаем еще одну замену переменных  $v = y/y'$ , тогда

$$y'' + \gamma(\tau) y = 0. \quad (22)$$

Таким образом, данное линейное уравнение второго порядка является ключевым уравнением в теории остальдовского созревания, поскольку именно оно определяет функциональную зависимость  $y$  от  $\gamma$ , а значит  $C$  от  $\gamma$  при больших временах и, тем самым, управляет функцией распределения зародышей новой фазы по размерам.

Обратимся к методам решения уравнения (22). Самый простой способ указали Лифшиц и Слезов. Они предложили вообще пренебречь вторым слагаемым в (22), поскольку при больших временах  $\gamma$  стремится к нулю [31]. В этом случае  $y_{LS}(\tau) = A\tau + B$ , где  $A$  и  $B$  — постоянные интегрирования,  $v_{LS} = \tau + B/A$ . Следовательно, величина

$$v - \tau = -\frac{1}{1-u} - \tau - \ln |1-u| \quad (23)$$

является искомым интегралом в нулевом приближении Лифшица–Слезова. Его удобно представить в виде

$$C_{LS} = \frac{1}{1-u} \exp\left(-\frac{1}{1-u} - \tau\right). \quad (24)$$

Подстановка (24) в общее решение (15), а его, в свою очередь, в закон сохранения (14), позволяет определить функцию  $f_0$ :

$$f_{0LS}(C) = \begin{cases} \text{const} \cdot C^2, & C > 0, \\ 0, & C \leq 0. \end{cases}$$

Только в этом случае выполняется «начальное» условие для кинетического уравнения  $\gamma|_{\tau \rightarrow \infty} \rightarrow 0$  (закон сохранения вещества). Таким образом, функция распределения зародышей по размерам имеет вид

$$f(u, \tau) = \begin{cases} e^{-2\tau} \varphi(u), & 0 \leq u < 1, \\ 0, & u \geq 1. \end{cases}$$

Функция  $\varphi$  в приближении Лифшица–Слезова, как вытекает из (24), равна [1]

$$\varphi_{LS}(u) = \frac{2u}{(1-u)^4} \exp\left(-\frac{2u}{1-u}\right) \quad (25)$$

(значение константы обычно выбирается таким образом, чтобы функция  $\varphi$  была нормирована на единицу). Точно такой же результат получается и в рамках подхода Маркуса и Росса [36]. Однако он вовсе не является асимптотическим, поскольку исходное решение  $y_{LS} = A\tau + B$  несправедливо при больших временах. Действительно, при данной скорости стремления  $\gamma$  к нулю  $y \rightarrow \text{const} \cdot \sqrt{\tau} \ln \tau$ , т. е. точка  $\tau = \infty$  является источником неравномерности [44].

Для большинства фазовых переходов первого рода  $\gamma(\tau)$  является медленноменяющейся функцией. Это вызвано тем, что характерное время изменения размеров отдельного зародыша обычно много меньше характерного времени изменения критического зародыша (так называемая иерархия временных масштабов [46]). Поэтому функцию  $\gamma$  в (22) удобно представить в виде  $\gamma(\varepsilon\tau)$  и искать решение уравнения (22) в виде равномерного пригодного ряда по  $\varepsilon$  [44]. Это уравнение подробно проанализировано в целом ряде работ [47–49], где было показано, что функциональная зависимость  $y$  от  $\gamma$  полностью определяется теми точками на оси  $\tau$ , в которых  $\gamma$  обращается в нуль (так называемые точки возврата), и поведением  $\gamma$  в этих точках. Для данного типа фазового перехода первого рода функция  $\gamma$  имеет две особые точки:  $\tau = \tau_r$  и  $\tau = \infty$  (см. рис. 1). С помощью преобразования Лангера [47] можно найти зависимость  $y$  от  $\gamma$  в нулевом порядке по  $\varepsilon$  во всей области изменения  $\tau$ : при  $0 < \tau < \tau_r$ , при  $\tau_r < \tau < \infty$ , в окрестности  $\tau_r$ , а также при  $\tau \rightarrow \infty$ . Все эти зависимости могли бы, в принципе, полностью описать кинетику фазового перехода первого рода совместно с уравнениями (12) и (13), поскольку, в отличие от решения Лифшица–Слезова, они являются равномерно пригодными [44]. Однако на практике такой путь описания вряд ли осуществим хотя бы из-за того, что значение  $\tau_r$  заранее неизвестно. Правая часть уравнения (13) после подстановки в него (12) и (15) будет представлять собой чрезвычайно сложный функционал от  $\gamma$  с неизвестной  $\tau_r$ . Поэтому мы вынуждены ограничиться изучением лишь асимптотики фазовых переходов первого рода. Существование точки возврата  $\tau_r$  как раз и приводит к тому, что система «забывает» свое начальное состояние и выходит на определенный асимптотический режим (известно, что модели со строго отрицательной  $\gamma$  порождают нефизические расхожимости [30]).

Итак, метод Лангера с использованием (18) позволяет найти из уравнения (22) асимптотику  $y$  при больших временах:

$$y \rightarrow \text{const} \cdot \frac{\int \sqrt{\gamma(\tau)} d\tau}{\sqrt[4]{\gamma(\tau)}}, \quad (26)$$

$$v \rightarrow -\frac{4\gamma}{\gamma'} \rightarrow 2\tau. \quad (27)$$



То, что переменная  $v$  вовсе не стремится к  $\tau$  при  $\tau \rightarrow \infty$ , как предсказывает теория Лифшица–Слезова, а стремится к  $2\tau$ , также можно увидеть непосредственно из уравнения (21) с учетом (18). Отсюда также видно, что отличие данного результата от теории Лифшица–Слезова вызвано тем, что при  $\tau \rightarrow \infty$  (т. е. в окрестности запирающей точки) отбрасываемое Лифшицем и Слезовым слагаемое совсем не мало и дает точно такой же по величине вклад, что и учитываемое слагаемое. Из численного решения уравнения (16) (см. рис. 2) также следует, что  $u$  стремится к  $1 - 1/2\tau$ , а не к  $1 - 1/\tau$ . Итак, асимптотика интеграла кинетического уравнения имеет вид

$$C = \frac{1}{1-u} \exp\left(-\frac{1}{1-u} - 2\tau\right), \quad (28)$$

поэтому, при  $C > 0$  функция  $f_0(C) = \text{const} \cdot C$  и искомая асимптотическая функция распределения зародышей по размерам равна

$$\varphi(u) = \frac{u}{(1-u)^3} \exp\left(-\frac{u}{1-u}\right). \quad (29)$$

Основное различие этой функции и функции Лифшица–Слезова состоит в разнице средних размеров зародышей:

$$\int_0^{\infty} u\varphi_{LS}(u)du = 1/2, \quad \bar{u} = \int_0^{\infty} u\varphi(u)du \approx 0.5963 \quad (\bar{u}^2 \approx 0.3854).$$

Иными словами, если в теории Лифшица–Слезова средний размер зародышей совпадает с критическим, то в данной теории он сдвинут в большую сторону примерно на 20%. Чтобы было удобно сравнивать полученные результаты с экспериментальными данными, целесообразно ввести новую переменную  $x = u/\bar{u} = R/\bar{R}$  (в теории Лифшица–Слезова  $x = 2u$ ) и пересчитать функцию распределения:

$$\varphi_{LS}(x) = \frac{8x}{(2-x)^4} \exp\left(-\frac{2x}{2-x}\right), \quad (30)$$

$$\varphi(x) = \frac{x_0 x}{(x_0 - x)^3} \exp\left(-\frac{x}{x_0 - x}\right), \quad (31)$$

где  $x_0 = 1/\bar{u} \approx 1.677$ . Эти зависимости изображены на рис. 3. Видно, что асимптотическая функция распределения выше и уже, чем функция Лифшица–Слезова. Как и предсказывали Лифшиц и Слезов, область наиболее сильного различия этих двух функций лежит в окрестности запирающей точки  $x = x_0$  (примерно в интервале от 1.4 до 2). Справедливости ради нужно отметить, что абсолютная погрешность функции Лифшица–Слезова невелика и зачастую меньше экспериментальной погрешности. Тем не менее экспериментаторы уже неоднократно указывали на то, что экспериментальная кривая функции распределения зародышей новой фазы по размерам в действительности в области максимума проходит выше функции Лифшица–Слезова [5]. Собственно, это и явилось толчком к разработке усовершенствованных теорий оствальдовского созревания [34, 37–40].

Строго говоря, найденная асимптотика (29) справедлива лишь для финитных или достаточно быстро убывающих начальных функций распределения. Как показано в

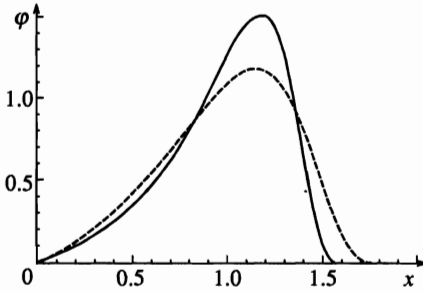


Рис. 3. Асимптотическая функция распределения зародышей по  $x = R/\bar{R}$  (сплошная линия — данная теория; штриховая линия — теория  $LS$ )

работе Слезова [45], «хвосты» слишком медленно убывающих начальных функций распределения могут изменить асимптотику (18) функции  $\gamma$  и, следовательно, функции распределения по размерам. Однако, согласно общей теории зарождения [13], конечность времени зародышеобразования приводит к финитности начальной функции распределения.

Полученные результаты позволяют легко определить асимптотики других важнейших характеристик фазового перехода первого рода: среднего размера и концентрации зародышей новой фазы. Действительно, из (10), (13) следует, что при  $\tau \rightarrow \infty$

$$r_c \rightarrow e^\tau, \quad T \rightarrow e^{2\tau}, \quad \tau \rightarrow \frac{1}{2} \ln t. \quad (32)$$

Отсюда немедленно находятся искомые асимптотики:

$$\bar{R}(t) = \text{const} \cdot \sqrt{t}, \quad (33)$$

$$N(t) = \frac{\text{const}}{t}. \quad (34)$$

Константы, входящие в (33), (34), в рамках данной асимптотической теории определить невозможно, поскольку это требует привлечения информации о точке возврата  $\tau_r$ . Поэтому их проще всего определить из эксперимента путем вычисления точек пересечения прямых  $\ln \bar{R}$  и  $\ln N$  с осью ординат  $\ln t = 0$ .

Перейдем теперь к описанию асимптотической стадии остальдовского созревания для фазового перехода первого рода общего вида.

### 3. АСИМПТОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА ДЛЯ ПРОИЗВОЛЬНОГО МЕХАНИЗМА РОСТА НОВОЙ ФАЗЫ

Уравнения неразрывности в пространстве размеров и закон сохранения вещества для произвольных (но реальных) фазовых переходов первого рода можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial(v_R g)}{\partial R} = 0, \quad (35)$$

$$g(R, 0) = N_0 g_0(R), \quad \int_0^{\infty} g_0(R) dR = 1, \quad (36)$$

$$v_R = \frac{R_*^2}{t_*} \left( \frac{R_*}{R} \right)^{p-1} \left( \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R} \right). \quad (37)$$

$$\frac{R_*}{R_c} + \beta_d \int_0^{\infty} R^d g(R, t) dR = (t/t_*)^n. \quad (38)$$

Здесь  $R_*$ ,  $t_*$ ,  $\beta_d$  — константы, характеризующие фазовый переход первого рода,  $p$  — индекс роста зародышей новой фазы (случаи  $p = 1, 2, 3$  отвечают всем известным механизмам роста [1]),  $d$  — размерность зародышей ( $d = 1, 2, 3$  [5]),  $n \geq 0$  — индекс роста общей массы вещества (предполагается, что по крайней мере при больших временах она увеличивается степенным образом [5, 43]). Введем безразмерные переменные

$$T = \frac{t}{t_*}, \quad r = \frac{R}{R_*}, \quad r_c = \frac{R_c}{R_*}, \quad F = \frac{gR_*}{N_0} \quad (39)$$

и безразмерную константу  $\delta = \beta_d N_0 R_*^d$ . Тогда (35)–(38) примут вид

$$\frac{\partial F}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r^{p-1}} \left( \frac{1}{r_c(T)} - \frac{1}{r} \right) F \right] = 0, \quad (40)$$

$$r_c(T) = \left[ T^n - \delta \int_0^{\infty} r^d F(r, T) dr \right]^{-1}. \quad (41)$$

Далее, следуя общей схеме, описанной выше, введем переменные

$$u = \frac{p}{p+1} \frac{r}{r_c}, \quad f = \frac{p+1}{p} r_c F, \quad \tau = \frac{p+1}{2} \int_0^T \left[ \frac{p}{(p+1)r_c(T')} \right]^{p+1} dT' \quad (42)$$

и запишем (40), (41) следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \left[ \frac{2}{p(p+1)u^p} (p - (p+1)u + u^{p+1}) + \gamma(\tau)u \right] f \right\} = 0, \quad (43)$$

$$r_c(\tau) = \left[ \frac{\left( \frac{2}{p+1} \right)^n \left( \frac{p+1}{p} \right)^{n(p+1)+d} \left( \int_0^{\tau} r_c^{p+1}(\tau') d\tau' \right)^n - \left( \frac{p}{p+1} \right)^d \frac{1}{r_c}}{\delta \int_0^{\infty} u^d f(u, \tau) du} \right]^{1/d}, \quad (44)$$

$$\gamma(\tau) = \frac{d \ln r_c}{d\tau} - \frac{2}{p(p+1)}. \quad (45)$$

Как следует из (44), (45), при больших  $r_c$  функция  $\gamma$  перестает зависеть от  $\delta$  и зависимость  $\gamma$  от  $\tau$  упрощается:

$$\gamma(\tau) = \frac{n}{d} \frac{d \ln \int_0^\tau r_c^{p+1}(\tau') d\tau'}{d\tau} - \frac{1}{d} \frac{d \ln \int_0^\infty u^d f(u, \tau) du}{d\tau} - \frac{2}{p(p+1)}. \quad (46)$$

Общее решение уравнения (43) имеет вид

$$f(u, \tau) = f_0(C(u, \gamma(\tau))) \frac{\partial C}{\partial u}, \quad (47)$$

где  $C(u, \gamma)$  — интеграл кинетического уравнения, который находится из решения характеристического уравнения

$$\frac{du}{d\tau} = -\frac{2}{p(p+1)u^p} [u^{p+1} - (p+1)u + p] - \gamma u. \quad (48)$$

В окрестности запирающей точки  $u = 1$  уравнение (48) становится независимым от  $p$ :

$$\frac{du}{d\tau} = -(u-1)^2 - \gamma. \quad (49)$$

Методика Лифшица–Слезова [31] позволяет найти из (49) асимптотику функции  $\gamma$  при  $\tau \rightarrow \infty$ :

$$\gamma \rightarrow \frac{1}{4\tau^2}. \quad (50)$$

В противном случае закон сохранения вещества (44) не может быть выполнен. Отсюда вытекают асимптотики  $r_c$  и  $T$ :

$$r_c \rightarrow \exp \frac{2\tau}{p(p+1)}, \quad (51)$$

$$T \rightarrow \exp \frac{2\tau}{p}. \quad (52)$$

Теперь из (52) находим

$$\tau \rightarrow \frac{p}{2} \ln t, \quad (53)$$

следовательно,

$$\bar{R}(t) \rightarrow \text{const} \cdot t^{1/(p+1)}, \quad (54)$$

$$N(t) \rightarrow T^n r_c^{-d} \rightarrow \text{const} \cdot t^{-(d/(p+1)-n)}. \quad (55)$$

Разумеется, формулы (54), (55) при  $d = 3$  совпадают с соответствующими результатами теории Лифшица–Слезова [5]. Подчеркнем, что стадия остывающего созревания наступает лишь в случае так называемых «слабых» источников:

$$\dot{n} < \frac{d}{p+1}, \quad (56)$$

когда критический размер догоняет основную часть спектра размеров зародышей. В противном случае новые частицы поступают в систему так часто, что пересыщение не только не уменьшается, а, наоборот, растет, стадия зародышеобразования не заканчивается, а стадия остwaldовского созревания не начинается. Точно такое же условие вытекает из анализа стадии зародышеобразования [10].

Перейдем теперь к расчету асимптотики функции распределения. Сделаем преобразование  $u \rightarrow v_p(u)$ , переводящее запирающую точку на бесконечность:

$$v_p = -\frac{p(p+1)}{2} \int_0^u \frac{x^p dx}{x^{p+1} - (p+1)x + p}, \quad (57)$$

тогда характеристическое уравнение (48) примет вид

$$\frac{dv_p}{d\tau} = 1 + \gamma(\tau) \frac{p(p+1)}{2} \frac{u^{p+1}(v_p)}{u^{p+1}(v_p) - (p+1)u(v_p) + p}. \quad (58)$$

При больших временах оно трансформируется в уравнение Рикатти

$$\frac{dv_p}{d\tau} = 1 + \frac{v_p^2}{4\tau}, \quad (59)$$

общее решение которого

$$v_p = 2\tau \left( 1 + \frac{1}{\ln \tau + A_0} \right). \quad (60)$$

Здесь  $A_0$  — постоянная интегрирования. При больших временах  $v$  стремится к  $2\tau$  (теория Лифшица–Слезова дает  $v_p \rightarrow \tau$ ), следовательно,

$$C(u, \tau) = \exp \frac{v_p(u) - 2\tau}{p} \quad (61)$$

является асимптотикой интеграла кинетического уравнения. Подставляя (61) в общее решение (47), из начального условия (закона сохранения массы) находим

$$f_0(C) = \begin{cases} \text{const} \cdot C^{d/(p+1)-n}, & C > 0, \\ 0, & C \leq 0. \end{cases}$$

Следовательно, асимптотика функции распределения зародышей новой фазы по размерам имеет вид

$$f(u, \tau) = \begin{cases} \exp \left[ -\frac{2\tau}{p} \left( \frac{d}{p+1} - n \right) \right] \varphi_p(u), & u < 1, \\ 0, & u \geq 1, \end{cases}$$

где

$$\varphi_p(u) = \frac{u^p}{u^{p+1} - (p+1)u + p} \exp \left[ \frac{d - n(p+1)}{2} \int_u^{u_p} \frac{x^p dx}{x^{p+1} - (p+1)x + p} \right]. \quad (62)$$

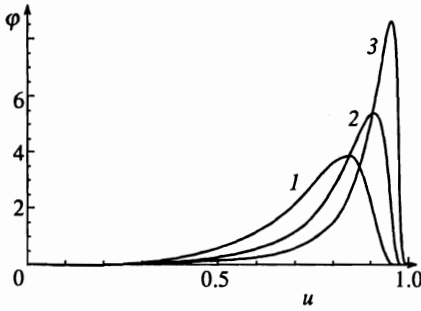


Рис. 4. Асимптотическая функция распределения зародышей при  $d = 3, p = 2$ : 1 —  $n = 0$ , 2 —  $n = 0.55$ , 3 —  $n = 0.8$

Константа  $u_p$ , входящая в (62), обычно выбирается из условия нормировки

$$\int_0^1 \varphi_p(u) du = 1.$$

Как и следовало ожидать, при  $p = 1, d = 2, n = 0, u_p = 0$  выражение (62) переходит в (29). Анализ зависимости  $\varphi_p$  от  $u$  при  $p = 1, 2, 3$ , соответствующим реальным механизмам роста новой фазы, дается в Приложении. На рис. 4 приведены функции распределения зародышей по размерам при  $p = 2, d = 3$  и различных  $n$ . Видно, что чем ближе  $n$  к своему предельному значению  $n_c = d/(p + 1)$ , тем более острый пик, который приближается к запирающей точке, приобретает функция  $\varphi(u)$ . Следовательно, изменяя  $n$ , можно управлять структурой новой фазы [5]. При  $n \geq n_c$  стадия остwaldовского созревания не начинается, поэтому функция распределения в этом случае эволюционирует так, как предписывает теория зарождения [13].

Таким образом, использование равномерно пригодного приближения для решения характеристического уравнения позволяет найти асимптотики всех основных характеристик фазовых переходов первого рода: концентрации зародышей новой фазы, их среднего радиуса, а также функцию распределения зародышей по размерам.

Авторы выражают глубокую признательность В. В. Слезову за критический анализ и полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-32396 и № 98-03-32791) и фонда «Интеграция» (грант № 589).

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Чтобы найти функцию распределения  $\varphi_p$ , необходимо вычислить интеграл, входящий в (62) (или (57)):

$$I_p = \int \frac{x^p dx}{x^{p+1} - (p + 1)x + p}. \tag{П.1}$$

Заметим, что для целых положительных  $p$

$$x^{p+1} - (p + 1)x + p = (x - 1)^2 \sum_{n=1}^p nx^{p-n}, \tag{П.2}$$

следовательно,

$$I_1 = \int \frac{x dx}{(x-1)^2} = \frac{1}{1-x} + \ln|1-x|, \quad (\text{П.3})$$

$$I_2 = \int \frac{x^2 dx}{(x-1)^2(x+2)} = \frac{1}{3(1-x)} + \frac{4}{9} \ln|x+2| + \frac{5}{9} \ln|1-x|, \quad (\text{П.4})$$

$$I_3 = \int \frac{x^3 dx}{(x-1)^2(x^2+2x+3)} = \frac{1}{6(1-x)} + \frac{7}{18} \ln|1-x| + \frac{11}{36} \ln(x^2+2x+3) + \frac{\sqrt{2}}{36} \operatorname{arctg} \frac{x+1}{\sqrt{2}} \quad (\text{П.5})$$

и т. д. Этот ряд можно было бы продолжить, однако  $p \geq 4$  отвечают слишком экзотическим механизмам роста, кроме того, вещественные корни уравнения  $\sum nx^{p-n} = 0$  не подчиняются простым закономерностям. Подставляя (П.3)–(П.5) в (62), получим

$$\varphi_1(u) = \frac{(d/2-n)u}{(1-u)^{2+d/2-n}} \exp \left[ - \left( \frac{d}{2} - n \right) \frac{u}{1-u} \right], \quad (\text{П.6})$$

$$\varphi_2(u) = \frac{4^{(d-3n)/9}(d-3n)u^2}{2(1-u)^{2+5(d-3n)/18}(2+u)^{1+2(d-3n)/9}} \exp \left( - \frac{d/3-n}{2} \frac{u}{1-u} \right), \quad (\text{П.7})$$

$$\varphi_3(u) = \frac{C_3 u^3 \exp \left[ - \frac{\sqrt{2}}{18} \left( \frac{d}{4} - n \right) \operatorname{arctg} \frac{u+1}{\sqrt{2}} \right]}{(1-u)^{2-(7/9)(d/4-n)}(u^2+2u+3)^{1+(11/18)(d/4-n)}} \exp \left( - \frac{d/4-n}{3} \frac{u}{1-u} \right), \quad (\text{П.8})$$

где  $C_3$  — константа нормировки.

## Литература

1. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, Prog. Surf. Sci. **51**, 1 (1996).
2. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, Хим. физика **15**, 5 (1996).
3. А. И. Олемский, И. В. Коплык, УФН **165**, 1105 (1995).
4. В. Г. Бойко, Х. Могель, В. М. Сысоев, А. В. Чалый, УФН **161**, 77 (1991).
5. С. А. Кукушкин, В. В. Слезов, *Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок*, Наука, Санкт-Петербург (1996).
6. J. J. Kozak, Adv. Chem. Phys. **40**, 229 (1979).
7. K. Binder and D. Stauffer, Adv. Phys. **25**, 343 (1976).
8. Ю. М. Михайлова, Л. А. Максимов, ЖЭТФ **59**, 1368 (1970).
9. В. П. Скрипов, А. В. Скрипов, УФН **128**, 193 (1979).
10. A. V. Osipov, Thin Solid Films **227**, 111 (1993).
11. A. V. Osipov, Thin Solid Films **231**, 173 (1995).
12. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, Phys. Rev. E **53**, 4964 (1996).
13. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, J. Chem. Phys. **107**, 3247 (1997).
14. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, J. Phys. Chem. Solids **58**, 1115 (1997).
15. А. С. Зельцер, Т. К. Соболева, А. Э. Филиппов, ЖЭТФ **108**, 356 (1995).

16. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, *Thin Solid Films* **227**, 119 (1993).
17. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, *Surf. Sci.* **329**, 135 (1995).
18. Л. Д. Ландау, *ЖЭТФ* **7**, 627 (1937).
19. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
20. C. N. Yang and T. D. Lee, *Phys. Rev.* **87**, 404 (1952).
21. J. W. Cahn, *Acta Met.* **3**, 211 (1961).
22. N. G. van Kampen, *Phys. Rev.* **135**, A362 (1964).
23. J. S. Langer, *Ann. Phys.* **41**, 108 (1967).
24. М. Е. Фишер, *Physics* **3**, 255 (1967).
25. А. З. Паташинский, Б. И. Шумило, *ЖЭТФ* **77**, 1418 (1979).
26. А. А. Чернов, в кн.: *Современная кристаллизация*, т. 3, Наука, Москва (1980), с. 7.
27. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979), с. 509.
28. А. В. Осипов, *ФТТ* **36**, 1213 (1994).
29. A. V. Osipov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1670 (1995).
30. О. М. Тодес, *ЖФХ* **20**, 630 (1946).
31. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ЖЭТФ* **35**, 479 (1958).
32. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, *ФТТ* **1**, 1401 (1959).
33. C. Z. Wagner, *Elektrochem.* **65**, 581 (1961).
34. M. Kahlweit, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **5**, 1 (1975).
35. K. Binder, *Phys. Rev. B* **15**, 4425 (1977).
36. J. A. Marqusee and J. J. Ross, *Chem. Phys.* **79**, 373 (1983).
37. M. Tokuyama and K. Kawasaki, *Physica A* **123**, 386 (1984).
38. G. Venzl, *Phys. Rev.* **31**, 3431 (1985).
39. P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **38**, 231 (1985).
40. M. Marder, *Phys. Rev. A* **36**, 858 (1987).
41. A. Nakahara, T. Kawakatsu, and K. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **95**, 4407 (1991).
42. S. A. Kukushkin, *Acta Met.* **43**, 1484 (1994).
43. V. V. Slezov, *Phys. Rev.* **17**, 1 (1995).
44. А. Х. Найфэ, *Методы возмущений*, Мир, Москва (1976).
45. V. V. Slezov, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 367 (1978).
46. Ф. М. Куни, А. П. Гринин, *Колл. ж.* **46**, 460 (1984).
47. R. E. Langer, *Trans. Am. Math. Soc.* **67**, 461 (1949).
48. I. Imai, *Phys. Rev.* **80**, 1112 (1950).
49. H. J. Moriguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 1771 (1959).