

УДК 621.186 : 621.175

## ДИСПЕРСНЫЕ КОНДЕНСАТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАРА

*М. Я. Ген и Ю. И. Петров*

Статья представляет собой обзор, посвященный роли объемных дисперсных ассоциатов в процессах конденсации и кристаллизации металлов из пара. Отмечается, что присутствие в металлическом паре полиатомных комплексов, либо вылетающих при испарении металла, либо образующихся вблизи испарителя, может существенно влиять на начальную стадию формирования конденсата как на твердой поверхности, так и в объеме инертного газа-носителя.

Основное внимание уделено механизму образования высокодисперсных аэрозольных частиц металлов. Кратко затронуты некоторые аспекты роста кристаллов и пленок из пара.

Библиография — 288 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	2249
2. Полиатомные комплексы в реальном газе . . . . .	2249
3. Конденсация металлического пара в объеме инертного газа . . . . .	2255
4. Некоторые замечания по механизму конденсации металлического пара на поверхности твердого тела . . . . .	2268

### 1. Введение

При рассмотрении элементарных процессов кристаллизации из газовой фазы (приготовление аэрозольных частиц, выращивание монокристаллов, усов, пленок) металлический пар обычно трактуется как однодоломный идеальный газ.

Возможность образования полигатомных комплексов в объеме газа, как правило, не учитывается. Между тем такие комплексы могут либо вылетать при испарении металла, либо возникать в результате соударения атомов при благоприятных условиях отвода теплоты конденсации.

Поскольку конденсация металлического пара представляет собой существенно неравновесный процесс, важно выявление кинетических закономерностей, связанных с необратимым сбросом энергии соударяющихся атомов. В принципе такой сброс энергии может осуществляться путем тройных столкновений атомов друг с другом вблизи испарителя или с атомами газа-носителя при дальнейшей диссиляции энергии в газе и передачи ее стенкам сосуда.

При анализе элементарных процессов кристаллизации металлов из пара особое внимание следует уделить вопросу необратимой диссиляции энергии соединяющихся атомов и последующим процессам роста и коагуляции полигатомных комплексов. Эта точка зрения сейчас находит все более широкое признание.

### 2. Полиатомные комплексы в реальном газе

Многие ученые (Больцман, Клаузиус, Ван-дер-Ваальс, Нернст и др.) связывали отклонения от законов идеального газа с образованием в реальных газах ассоциированных комплексов<sup>1</sup>.

К настоящему времени накоплен значительный фактический материал прямых и косвенных доказательств существования таких ассоциатов

в парах почти всех исследованных веществ. Наибольшее внимание уделялось измерению парциального давления и энергии диссоциаций димеров. Полученные результаты суммированы в обзорах<sup>2-6</sup>.

Основными методами анализа состава газовой фазы являются спектроскопический<sup>2,3</sup> и масс-спектрометрический<sup>4</sup>, но применяются также и другие: метод измерения скоростей движения молекул, метод измерения отклонения молекулярного пучка в магнитном поле, метод магнитного резонанса, крутойский вариант эффициентного метода, метод измерения плотности пучка<sup>5</sup>.

Обычно энергию диссоциации димера относят к температуре 0°К и обозначают через  $D_0$ .

Сейчас известны значения  $D_0$  приблизительно для 40 элементов вплоть до Rn ( $Z=86$ ). Из 23 переходных металлов энергия связи димера измерена пока только в случае никеля ( $D_0=3,36 \pm 0,217$  эВ)<sup>7</sup>.

Дроварт и Хониг<sup>4</sup> показали, что значения  $D_0$  периодически изменяются с ростом атомного номера элементов  $Z$ . В другом обзоре<sup>6</sup> установлена периодическая зависимость от  $Z$  величины отношения теплоты испарения атома при 0°К ( $\Delta H_0$ ) к энергии диссоциации димера  $D_0$ . Все имеющиеся данные отчетливо распределяются по трем классам, включающим элементы подобной электронной структуры.

Относительное равновесное давление пара димера ( $P_2$ ) выражается формулой<sup>6</sup>:

$$\frac{P_2}{P} = \text{const} e^{\frac{\Delta H_0}{RT}} \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right),$$

где  $P$  — давление пара мономера;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\alpha = \Delta H_0 / D_0$ . Если  $\alpha < 1$ , то концентрация димера уменьшается с ростом температуры. Это действительно имеет место для молекул, которые известны как стабильные при низких температурах ( $N_2$ ,  $I_2$  и т. д.). Для  $Bi_2$   $\alpha \approx 1$ , и можно ожидать неизменность относительной концентрации димеров при варьировании температуры. Экспериментально обнаружено, что относительная концентрация  $Bi_2$  в паре сначала быстро нарастает с температурой, достигает максимума  $\sim 45\%$  в области 500°, а затем медленно спадает<sup>8</sup>. Возможно, однако, что в области температур 500—900° содержание димеров не изменяется, так как недавние измерения<sup>9</sup> дали следующий состав пара при 900°: 43%  $Bi + 57\% Bi_2$ .

Если  $\alpha > 1$ , например, для углерода и металлов, то относительная концентрация димеров в насыщенном паре увеличивается с ростом температуры. Так, для пара натрия  $P_2/P = 8,61 \cdot 10^{-4}$  при 127° и  $P_2/P = 0,25$  при 727°; аналогичные, но меньшие по абсолютной величине данные имеются для паров Li и K<sup>5</sup>.

В случае Cu, Ag, Au ( $\alpha = 1,8 \pm 0,1$ <sup>6</sup>) относительная концентрация димеров в области температур 1300—1500°К составляет  $(4-10) \cdot 10^{-4(10)}$ . Другие примеры можно найти в обзоре<sup>5</sup>.

Интересно отметить, что при испарении сплавов некоторых металлов Ag—Au, Ag—Cu, Au—Cu<sup>11</sup> и Ag—Sn, Au—Sn, Cu—Sn<sup>12</sup> в паре обнаружены, кроме атомов компонентов, также стабильные симметричные ( $Cu_2$ ,  $Ag_2$ ,  $Au_2$ ,  $Sn_2$ ) и асимметричные (AgAu, AgCu, AgSn, AuSn, AuCu, CuSn) димеры.

Энергии связи этих димеров даны в табл. 1.

Указанные значения соизмеримы с энергиями диссоциации таких стабильных молекул как  $Cl_2$ ,  $Bg_2$ ,  $I_2$ .

Для водородоподобных атомов величина энергии связи димера  $D$  может быть простым образом связана с отношением потенциалов иони-

ТАБЛИЦА 1  
Энергия связи димеров некоторых металлов

Димер	$T, ^\circ\text{K}$	$D, \text{ эв}$	Ссылки на литературу	Димер	$T, ^\circ\text{K}$	$D, \text{ эв}$	Ссылки на литературу
$\text{Ag}_2$	1260—1360	$1,63 \pm 0,03$	10	$\text{AgAu}$	0	$2,06 \pm 0,096$	11
		$1,9 \pm 0,3$		$\text{AgCu}$	0	$1,77 \pm 0,096$	11
	0	$1,78 \pm 0,10$	13	$\text{AuCu}$	0	$2,36 \pm 0,096$	11
$\text{Au}_2$	0	$1,63 \pm 0,096$	11	$\text{AgSn}$	0	$1,37 \pm 0,217$	12
	1500—1610	$2,18 \pm 0,03$	10	$\text{AuSn}$	0	$2,5 \pm 0,174$	12
		$2,3 \pm 0,3$		$\text{CuSn}$	0	$1,8 \pm 0,174$	12
$\text{Sn}_2$	0	$2,30 \pm 0,12$	13		1440—1560	$2,02 \pm 0,03$	10
	0	$2,24 \pm 0,096$	11			$2,1 \pm 0,3$	
	0	$1,99 \pm 0,174$	13	$\text{Cu}_2$	0	$2,21 \pm 0,11$	13
					0	$1,97 \pm 0,096$	11

ТАБЛИЦА 2  
Энергия диссоциации димеров некоторых элементов<sup>14</sup>

Димер	$(I_X/I_{\text{H}})^{1/2}$	$r_0, \text{ \AA}$	$D, \text{ эв}$ (наблюд.)	$D, \text{ эв}$ (вычисл.)	Димер	$(I_X/I_{\text{H}})^{1/2}$	$r_0, \text{ \AA}$	$D, \text{ эв}$ (наблюд.)	$D, \text{ эв}$ (вычисл.)
$\text{H}_2$	1,000	0,74	4,75	4,85	$\text{Sb}_2$	1,928	2,22	3,0—3,72	3,28
$\text{Li}_2$	0,630	2,67	$1,05—1,14$	0,85	$\text{Bi}_2$	1,966	2,38	$1,72—3,62$	2,97
$\text{Na}_2$	0,615	3,08	0,74	0,72	$\text{O}_2$	1,896	1,21	5,21	5,64
$\text{K}_2$	0,566	3,92	0,52	0,52	$\text{S}_2$	1,577	1,89	$3,4—4,4$	3,00
$\text{Rb}_2$	0,554	4,22	0,49	0,47	$\text{Se}_2$	1,505	2,16	$2,37—3,55$	2,52
$\text{Cs}_2$	0,536	4,57	0,45	0,42	$\text{Te}_2$	1,435	2,59	$2,32—3,18$	1,99
$\text{C}_2$	1,629	1,31	$3,60—4,95$	4,46	$\text{F}_2$	1,134	1,43	$1,6—2,8$	2,85
$\text{N}_2$	2,577	1,09	$7,51—9,90$	8,46	$\text{Cl}_2$	0,974	1,99	2,51	1,76
$\text{P}_2$	2,182	1,89	$4,14—5,08$	4,14	$\text{Br}_2$	0,931	2,28	1,99	1,47
$\text{As}_2$	2,071	1,91	3,99	3,90	$\text{I}_2$	0,876	2,67	1,56	1,18

зации данного атома и атома водорода,  $I_X/I_{\text{H}}$ <sup>14</sup>:

$$D = \frac{e^2}{4r_0} \left( \frac{I_X}{I_{\text{H}}} \right)^{1/2},$$

где  $e$  — заряд электрона (СГС);  $r_0$  — равновесное расстояние атомов в димере. Насколько хорошо эта формула предсказывает величину  $D$  видно из табл. 2.

Во многих работах показано существование в паре полиатомных комплексов. Так, Мишер и Метцер<sup>15—17</sup>, изучая вопрос о молекулярной форме испаряющегося вещества, обнаружили следующие особенности. Теллур испаряется при  $320^\circ$  в виде  $\text{Te}_2$ , сохраняя такой комплекс и в паре; селен испаряется при  $180^\circ$  в виде 90%  $\text{Se}_6$  и 10%  $\text{Se}_2$  соответственно составу пара; мышьяк при низких температурах испаряется в виде  $\text{As}_4$ , при  $260^\circ$  — в виде 70%  $\text{As}_2$  и 30% As, а его пар до  $530^\circ$  состоит практически из молекул  $\text{As}_4$ .

Согласно данным работы<sup>18</sup> селен испаряется в виде равновесной смеси  $\text{Se}_6$  и  $\text{Se}_2$ , причем доля  $\text{Se}_2$  в паре растет от 12% при  $185^\circ$  до 25% при температуре кипения. Присутствие  $\text{Se}_2$ ,  $\text{Se}_6$ ,  $\text{Se}_8$  в паре селена вблизи точки плавления неоднократно определялось из измерений плотности пара<sup>19, 20</sup>.

В ранних работах<sup>5</sup> установлено, что над жидкой сурьмой пар содержит молекулы, состоящие из 1,2 и 4 атомов, а вблизи точки кипения основная часть пара сурьмы состоит из димеров.

Недавно эти результаты были подтверждены масс-спектрометрически и выявлены интересные закономерности испарения сурьмы в чистом виде и из сплава Sb—Au<sup>21</sup>. Показано, что при  $\approx 550^\circ$  пар сурьмы состоит только из Sb<sub>4</sub>, тогда как пар над сплавом Sb—Au кроме Sb<sub>4</sub> содержит также Sb<sub>2</sub> и Sb; при  $950^\circ$  имеется—10% Sb и 25% Sb<sub>2</sub>. С увеличением температуры от 800 до  $1100^\circ$  концентрация Sb<sub>2</sub> и Sb растет на несколько процентов за счет уменьшения концентрации Sb<sub>4</sub>. Состав пара не зависит от изменения содержания сурьмы в сплаве с 15 до 60%.

Сирси, Фримен и Мичел<sup>22</sup> с помощью крутильного варианта эфузионного метода нашли высокую концентрацию полиатомных молекул в паре серебра при давлениях  $10^{-6} \div 10^{-4}$  атм. В области температур  $1310 \div 1420^\circ$  К эффективный молекулярный вес пара оказался равным  $M = 278 \pm 90$ , что в 2,56 раза больше атомного веса серебра. Расхождение с масс-спектрометрическими данными Дроварта и Хонига<sup>10</sup>, по-видимому, обусловлено присутствием значительного количества многоатомных комплексов, не регистрируемых в масс-спектрометрических измерениях. Вместе с тем Корниев и Винтайкин<sup>23</sup>, изучая сублимацию серебра при помощи меченых атомов и масс-спектрометра показали, что в отличие от испарений из расплава<sup>22</sup>, из твердого состояния испаряются одиночные атомы. Дукельский и Ионов<sup>24</sup> обнаружили в масс-спектрах паров Se, Te, Sb и Bi положительные и отрицательные ионы многоатомных молекул. В парах Ge, Sn и Pb, которые изучались масс-спектрометрически, регистрировались полиатомные комплексы вплоть до массы  $\sim 400$  при давлениях  $\sim 5 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.<sup>25</sup>. На полученных графиках видно, что в случае Ge наибольший выход имеют 4-атомные группы, концентрация которых составляет при  $1300^\circ \approx 7 \cdot 10^{-3}$ , а при  $1370^\circ$  уже  $\approx 2 \cdot 10^{-2}$  от числа одиночных атомов.

В случае олова наблюдались ионы Sn<sub>2</sub><sup>+</sup>, Sn<sub>4</sub><sup>+</sup> в количестве  $< 1\%$  при  $1200^\circ$ ; при испарении свинца ( $\approx 800^\circ$  К) отношение ионных токов составляло Pb<sub>2</sub><sup>+</sup>/Pb<sup>+</sup> =  $3 \cdot 10^{-5}$ . Шиссель<sup>13</sup> обнаружил заметную концентрацию тримеров и тетramerов в парах Cu, Ag и Au.

Богатый масс-спектр наблюдался в парах углерода<sup>4, 26, 27</sup>, для которого были вычислены парциальные давления молекул C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, ..., C<sub>7</sub> вплоть до  $4000^\circ$  К<sup>28</sup>. Большое число полимерных молекул обнаружено в масс-спектрах паров C, Be, Mg, Ti, Fe и Cu, испаряемых в высокочастотном разряде<sup>29</sup>. При этом наблюдались молекулярные ионы вплоть до C<sub>31</sub><sup>+</sup>, Be<sub>25</sub><sup>+</sup>, Al<sub>14</sub><sup>+</sup>, Mg<sub>5</sub><sup>+</sup>, Ti<sub>5</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>6</sub><sup>+</sup>, Cu<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Недавно масс-спектрометрически определены энергии диссоциации комплексов Bi<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>, BiPb<sup>30</sup>.

Большинство авторов пришло к выводу, что полиатомные комплексы в масс-спектрометрических измерениях являются следствием испарения структурных групп жидкого металла. Этот вывод обосновывается малой вероятностью двойных и тройных столкновений атомов при низком давлении пара металлов ( $10^{-4} \div 10^{-5}$  мм рт. ст.) над тиглем или в пучке, выходящем из камеры Кнудсена, а также независимостью соотношения ионных токов полиатомных комплексов от давления пара<sup>24, 25</sup>. Связь ассоциаций пара со структурой жидкого металла особенно подчеркивается в работах Мартынцевича<sup>31, 32</sup>. Некоторое подтверждение этой точки зрения дает исследование влияния облучения индия тепловыми нейтронами на молекулярный состав пара<sup>33</sup>. Было установлено, что в области температур  $773 \div 1373^\circ$  К отношение ионных токов димеров и атомов у облученных образцов в 15—50 раз превосходит данные для необлученных образцов. Оказалось, что эффект облучения сохраняется длительное время (1 год), но пропадает после нагревания образцов на  $50 \div 100^\circ$  выше рабочей температуры.

Значительный интерес для выяснения механизма образования полиатомных комплексов представляют исследования масс-спектров газов, вытекающих со сверхзвуковой скоростью через сопло из резервуара в вакуум <sup>34-40</sup>. При этом в молекулярных пучках многих газов ( $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) обнаружены комплексы из десяти и более молекул, а в пучках смеси  $\text{CO}_2$  с аргоном наблюдались комплексы  $\text{ArCO}_2$ ,  $\text{Ar}_2\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}(\text{CO}_2)_2$  и др. Предполагается, что все эти ассоциаты либо являются равновесными комплексами в резервуаре <sup>34</sup>, либо зарождаются при адиабатическом расширении газа <sup>35, 37-39</sup>. Показано, что при изменении давления в резервуаре от 100 до 700 мм рт. ст. среднее число молекул в ассоциатах  $\text{N}_2$  увеличивается со 160 до 6500, одновременно доля свободных молекул в пучке падает с 30 до 0,15% <sup>40</sup>.

Приведенные экспериментальные факты свидетельствуют о наличии в любом реальном газе или паре значительного числа полиатомных комплексов. Эти комплексы обычно не создают большого парциального давления, но могут играть важную роль в наблюдаемой зависимости коэффициентов теплопроводности и вязкости газов от давления при низких температурах <sup>41</sup>, а также в формировании пленок на поверхности твердых тел. Наличие молекулярных ассоциатов во влажном воздухе оказывается на поглощении ультразвука <sup>42</sup>. Построение адекватной теории газа, следовательно, требует учета присутствия ассоциированных комплексов.

Первый шаг на пути к решению этой проблемы наметила групповая теория Майера <sup>43, 44</sup>, основанная на приближенной оценке статистического интеграла состояний. Отправной предпосылкой расчетной схемы явилось представление реального газа в виде быстро сменяющейся совокупности не взаимодействующих друг с другом группировок из 1, 2, 3 и т. д. молекул.

Приближенное установление общей функциональной зависимости распределения комплексов по размеру от давления и температуры газа почти одновременно и независимо друг от друга было сделано в 1939 г. Бандом <sup>45</sup>, Френкелем <sup>46, 47</sup>, Вукаловичем и Новиковым <sup>48, 49</sup>. Физические представления теорий указанных авторов весьма сходны. Наиболее полно они сформулированы Вукаловичем и Новиковым следующим образом:

1. Ассоциация молекул — основной процесс, присущий любому состоянию газа.

2. Причиной ассоциации является вандерваальсовское взаимодействие молекул газа. Ввиду слабости таких сил по сравнению с химической связью простые молекулы, входя в состав сложного комплекса, сохраняют свою структуру и свойства.

3. Образование сложных комплексов происходит путем столкновений не менее трех молекул, в результате которых часть соударяющихся молекул объединяется в относительно устойчивую агрегацию, а остальные уносят теплоту конденсации в виде кинетической энергии поступательного движения.

4. Предполагается, что ассоциированные комплексы находятся в термодинамическом равновесии с отдельными молекулами и обладают одинаковой с ними энергией поступательного движения. Среднее время жизни комплекса во много раз превосходит длительность простого соударения молекул. При температурах меньше критической температуры превращения жидкость—пар энергия связи значительно больше тепловой энергии, поэтому димеры весьма стабильны. По мере увеличения размера комплекса энергия связи каждой входящей в него молекулы возрастает. Как следует из табл. 1 и 2, энергия связи димеров может быть действительно очень большой по сравнению с тепловой энергией.

5. Реальный газ рассматривается как смесь простых газов, состоящих из одиночных молекул, из димеров, из тримеров и т. д. Если система находится в равновесии, то распад комплексов какого-либо газа в точности компенсируется образованием их из более простых комплексов других газов. Протекающие процессы аналогичны обратимым химическим реакциям.

Френкель<sup>46, 47</sup> развел теорию гетерофазных флуктуаций, согласно которой в газе устанавливается равновесное распределение ассоциированных комплексов в соответствии с общей формулой вероятности флуктуаций:

$$N_r \sim \text{const} e^{-\Delta\Phi(r)/kT},$$

где  $N_r$  — число комплексов, имеющих радиус  $r$ ;  $\Delta\Phi(r)$  — флуктуация термодинамического потенциала пара, обязанная возникновению комплекса радиусом  $r$ . Расчет показывает, что в насыщенном паре кроме комплексов малых размеров присутствуют в значительном количестве и агрегации, содержащие более 1000 молекул.

Джиннель<sup>50</sup> разработал теорию ассоциаций, используя представления химической кинетики. Учитывая топологическое различие комплексов (линейные и замкнутые цепи), он получил систему уравнений, из которой матричным методом определяются равновесные константы реакций роста и распада агрегаций.

Кинетику процесса образования и стационарное распределение полигатомных комплексов по размеру рассматривал Чакраверти<sup>51</sup> путем решения стохастической задачи.

Концентрация димеров в газах Ar, Kr и др. при обычных давлениях и температурах, вычисленная на основе приближенной оценки статистического интеграла, составляет примерно 0,1%<sup>52</sup>.

Экспериментально установленные факты присутствия в любом состоянии реального газа ассоциированных комплексов заставляют по-новому подойти к проблеме фазовых превращений жидкость — пар.

В нашу задачу не входит рассмотрение классической теории конденсации пересыщенного пара Фольмера — Вебера — Беккера — Дёринга<sup>53</sup> (ФВБД), основанной на концепции критического зародыша, который возникает флуктуационным путем в идеальном одноатомном (мономолекулярном) паре при достижении определенного критического пересыщения. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования по этому вопросу суммированы в обзорах<sup>55—60</sup>. Мы ограничимся только некоторыми замечаниями о не вошедших в указанные обзоры работах.

Хорошо известны трудности теории ФВБД, связанные с неприменимостью уравнения Кельвина к агрегатам малого размера; бессмысленно употреблять понятие свободной поверхностной энергии в случае малых комплексов, у которых большинство атомов лежит на поверхности<sup>61—63</sup>. В настоящее время исследование термодинамики малых систем усиленно продолжается<sup>64—71</sup>.

Попытка учсть полигатомные комплексы в рамках теории ФВБД предпринята в работах<sup>72, 73</sup>. Обобщение сводилось к включению в кинетические уравнения<sup>54</sup> процессов присоединения или потери комплексов вместо одиночных атомов. Фриш и Виллис<sup>72</sup> нашли, что присутствие димеров повышает вероятность образования в паре критических зародышей. Однако в последующей работе<sup>73</sup> был сделан противоположный вывод. Даннинг<sup>74</sup> отметил существующую при определенных условиях аналогию между теориями Майера и ФВБД.

При построении теории зародышеобразования на основе метода Майера необходимо, чтобы майеровские группы совпадали с реальными.

полиатомными комплексами, существующими в пересыщенном паре. Если не учитывать броуновского вращательного и поступательного движений капелек, то это приводит к выражению для равновесной концентрации критических зародышей, совпадающему с аналогичным выражением теории ФВБД<sup>75</sup>.

Согласно Лоте и Паунду<sup>76</sup>, учет трансляционных и вращательных движений полиатомных комплексов увеличивает классическую скорость гомогенного зародышеобразования в  $10^{17}$  раз (!). Сейчас по этому поводу ведется оживленная дискуссия<sup>77-83</sup>.

Теория ФВБД должным образом не учитывает влияние инертного газа-носителя. Как отметил Брэдли<sup>84</sup>, эта теория неприменима при высоких давлениях газа, так как диффузионные параметры, играющие в данном случае основную роль, не входят в формулу для скорости образования критических зародышей. Термодинамическим расчетом Брэдли показал, что по мере повышения давления газа-носителя пересыщенный пар становится ненасыщенным, и скорость образования критических зародышей уменьшается до нуля.

Следует отметить, что присутствие в паре равновесных полиатомных комплексов заставляет критически пересмотреть как само понятие паровой фазы, так и широко распространенное понятие «пересыщения», которое до сих пор применяли исключительно к неассоциированному пару. Действительно, возникает вопрос до какого размера ассоциации можно относить к газовой фазе в смысле создания давления, плотности, а следовательно, и степени пересыщения пара.

С другой стороны, трудно определить с какого размера комплексов можно говорить о конденсированной фазе.

При изменении давления и температуры пара в нем устанавливается новое распределение комплексов по размеру, причем макроскопическая жидкость рассматривается просто как наибольшая капля в заданном распределении комплексов. С этой точки зрения понятие степени пересыщения не имеет четкого содержания, ибо превышение давления пара над равновесным по отношению к неассоциированному пару не дает качественно нового состояния, а только изменяет существующее в нем распределение комплексов по размеру.

Необходимо особо подчеркнуть, что все вышеуказанные статистические и термодинамические теории конденсации пара имеют дело с равновесными обратимыми моделями. На самом же деле конденсация пара — процесс существенно неравновесный и необратимый. Решающую роль в нем играет диссиляция энергии соударяющихся атомов.

Присутствие инертного газа или твердых поверхностей, способных рассеивать теплоту образования полиатомных комплексов, может чрезвычайно эффективно влиять как на стационарное распределение комплексов по размеру, так и на весь процесс объемной конденсации пара.

Необратимый характер конденсации металлического пара обычно усугубляется диффузией и конвективными потоками газа-носителя, а также значительным температурным градиентом вблизи испарителя.

### 3. Конденсация металлического пара в объеме инертного газа

Количество экспериментальных исследований по образованию аэрозольных частиц из пара металла в присутствии инертного газа в настоящее время резко возрастает.

Вероятно, первая попытка установить количественные закономерности была предпринята в 1912 г. Кольшюттером с сотр.<sup>85, 86</sup>. Легко испа-

ряемые металлы ( $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Se$ ,  $As$ ) медленно возгонялись в вакууме или различных газах ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ), давление которых могли варировать. Величина и плотность частиц осадка на определенной площади стекла или кварца изучали под оптическим микроскопом при увеличениях в 56—300 раз. Не было обнаружено существенного различия результатов при разной скорости испарения и при изменении положения подложки в приборе. Все частицы имели форму, близкую к сферической; в осадках селена иногда наблюдались сферолиты и дендритные кристаллы. Основные выводы исследования следующие.

1. По мере повышения давления газа с 55 до 850 мм рт. ст. размер частиц уменьшается с десятых до тысячных долей  $mm$ .

2. При равных давлениях величина частиц и плотность осадка зависят от рода газа. Средний диаметр частиц уменьшается по мере перехода от  $H_2$  к  $N_2$  и  $CO_2$ .

3. В водороде осадки получаются более плотные, чем в  $CO_2$ ; в вакууме и при очень низком давлении газов возникают зеркальные осадки, а при атмосферном давлении образуется тонкая пыль с большим удалением частиц друг от друга.

Эти результаты рассмотрены в некоторых монографиях<sup>87-89</sup> как основные закономерности образования аэрозольных частиц. Между тем совершенно очевидно, что в экспериментах Кольшюттера регистрировались только большие вторичные конгломераты. Согласно более поздним (см. ниже) электронномикроскопическим исследованиям зависимость степени дисперсности от давления и природы газа для первичных аэрозольных частиц противоположна выводам Кольшюттера.

Кondенсацию пара натрия в парах ксиола и бутадиена изучали Ген, Зельманов и Шальников<sup>90</sup>, они разработали промышленный способ изготовления органозоля путем высокочастотного испарения натрия непосредственно внутри жидкости. По существу, метод диспергирования металла с помощью электрической дуги в жидкости, предложенный Тихомировым и Лидовым<sup>91</sup>, а затем усовершенствованный Бредигом<sup>92</sup> и Сведбергом<sup>87</sup>, также сводится к конденсации пара металла в паре жидкости.

Аэрозольные частицы металлов и их окислов уже давно служили предметом электронномикроскопического наблюдения (см.<sup>93, 94</sup>), но, по-видимому, первая попытка скоррелировать размер частиц с условиями их образования была сделана в работе<sup>95</sup>. Авторы испаряли золото с нагретой вольфрамовой нитью в атмосфере азота и изучали осадки на колодиевой пленке. Если скорость испарения поддерживалась неизменной (3 мг/сек), то наиболее мелкие сферические частицы диаметром 15—100 Å (средний размер ~40 Å) получались при давлении 0,3 мм рт. ст., тогда как при давлении азота 1—3 мм рт. ст. размер частиц был 125—200 Å соответственно. Повышение скорости испарения с 0,5 до 15 мг/сек (давление  $N_2$  было 0,5 мм рт. ст.) приводило к сильному увеличению количества осажденного вещества, но не давало заметного изменения среднего размера частиц. Небольшая добавка кислорода к азоту (1,32 мм рт. ст.  $N_2 + 0,08$  мм рт. ст.  $O_2$ ) не влияла на электронограмму образца. Однако это вызывало топографическое изменение строения осадка и возрастание пропускания ИК излучения. Авторы<sup>95</sup> связывают данный эффект с конденсацией на подложке летучего окисла вольфрама  $WO_3$ . Было показано, что осадки тонкодисперсного порошка золота хорошо поглощают ИК излучение с очень малым отражением<sup>96</sup>.

Еще в 30-х годах Пфунд<sup>97-99</sup> сообщил, что конденсаты  $Bi$  и  $Zn$ , полученные в атмосфере инертного газа или при низком вакууме, имеют черный цвет. Левинштейн<sup>100</sup> показал универсальность этого явления и

объяснил его образованием аэрозольных частиц при конденсации пара металла в присутствии остаточных газов прибора. Он нашел, что при повышении давления остаточных газов с  $10^{-5}$  до  $0,1$  мм рт. ст. электронномикроскопическая картина конденсата металла на коллоидной пленке сильно изменяется. Если в условиях высокого вакуума  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. получались осадки, состоящие из отдельных кристалликов с характерией огранкой (например, гексагональные пластины размером  $\sim 10^{-5}$  см в случае Zn), то при давлении  $0,1$  мм рт. ст. конденсаты большинства металлов были очень похожи друг на друга, имели черный цвет и состояли из множества мелких частиц размером  $\sim 10^{-6}$  см. Наиболее поразительный результат был получен в случае испарения Zn и Cd при сравнительно высоком давлении  $0,01$  мм рт. ст., когда образующиеся пленки имели неожиданно однородное строение и зеркальную поверхность. Левинштейн дал следующее объяснение наблюдаемых явлений. В присутствии остаточного газа металлический пар не атомарен, но состоит из облака частиц, которые, по-видимому, образуются вблизи испарителя. Попадая на подложку эти частицы длительно пребывают в адсорбированном состоянии, действуя как центры конденсации. Адсорбированные же, одиночные атомы успевают вновь испариться с поверхности подложки до соединения друг с другом. Осадки металлов (Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Mn, Ti, Be, Pb, Sn, Pd, Pt) дают острые линии на электронограммах при конденсации пара в высоком вакууме. Вместе с тем конденсаты этих же металлов, полученные при давлении  $0,1$  мм рт. ст., показывают размытые кольца. С другой стороны, на электронограммах осадков металлов W, Ta, Ir, Nb, Rh, Ge, Si диффузные кольца обнаруживаются независимо от условий приготовления в высоком вакууме или при давлении  $0,1$  мм рт. ст. На основании этих результатов Левинштейн полагает, что частицы, образующиеся вблизи испарителя, не сильно отличаются от кристаллитов, возникающих на поверхности подложки в случае тугоплавких металлов (W и др.), но значительно меньше последних в случае более легкоплавких металлов (Au и др.).

Аэрозольные частицы Ni, Co, Fe и сплавов Fe—Si, Fe—Cr, Fe—Ni были приготовлены Бэггюли<sup>101</sup> путем высокочастотного дугового разряда между электродами из исследуемого материала в атмосфере водорода. Суспензии этих частиц в парафине использовались при исследовании ферромагнитного резонанса.

Как показали Шефтель, Кокориш и Красилов<sup>102, 103</sup>, при конденсации пара Ge и Si на поверхности собственных монокристаллов в атмосфере водорода (760 мм рт. ст.) получались тонкие пленки с лучшей структурой и лучшими электрическими свойствами, чем вакуумные конденсаты. Это явление, аналогичное образованию зеркального осадка из частиц Cd и Zn в опытах Левинштейна<sup>100</sup>, авторы относят за счет оседания агрегатов атомов Ge и Si из объема водорода. Согласно электронномикроскопическому исследованию, в их опытах хорошо ограниченные и внешне однородные кристаллики кремния размером 150—200 мк формировались из частиц размером  $\sim 300$  Å.

Решетников<sup>104</sup> изучал структуру тонких пленок Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, приготовленных возгонкой в атмосфере азота при давлениях ниже 4 мм рт. ст. Высокодисперсное строение конденсата он объяснил образованием аэрозольных частиц из молекул пара, потерявших избыточную кинетическую энергию путем столкновений с молекулами азота.

Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования провели Ген, Зискин и Петров<sup>105</sup>. Навеска алюминия испарялась с нагретой вольфрамовой проволоки в центре стеклянной колбы диаметром 8 см, стенки которой охлаждались водой. Кол-

бу наполняли водородом, гелием или аргоном при давлениях от 1 до 36 мм рт. ст. Электронномикроскопическое изучение осадков на стенках сосуда показало, что с ростом давления газа средний размер сферических частиц сначала плавно возрастает, а затем, достигнув предельной величины, перестает изменяться. Предельный диаметр частиц зависит от природы газа. Он равен  $\approx 500$  Å для He,  $\approx 700$  Å для H<sub>2</sub> и  $\approx 1500$  Å для Ar. В зависимости от степени дисперсности цвет осадков изменяется от черного, в случае наиболее мелких частиц  $\sim 200$  Å, до светло-серого для конденсатов из частиц диаметром  $\approx 1500$  Å.

В работах <sup>106, 107</sup> снова подтверждается, что черные осадки, получаемые распылением ряда металлов (Au, Ag, Bi, Pb, Cd, Zn, Sb, Sn) в различных газах (воздух, азот, аргон) при давлении  $< 0,5$  мм рт. ст., состоят из аэрозольных частиц.

Розинский и Сноу <sup>108</sup>, моделируя сгорание метеоритов и образование вторичных аэрозольных частиц в земной атмосфере, испаряли железометодом взрывающейся проволочки в атмосфере аргона, кислорода, и смеси аргона с кислородом при давлениях  $(1 \div 4,1) \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Сетки с коллониевой пленкой для электронного микроскопа помещали в боковой отросток прибора, куда агрегации атомов могли попадать только путем диффузии. При давлении  $4,1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. образовывались аэрозольные частицы размером  $\leq 300$  Å. В атмосфере кислорода получались частицы окиси железа. Используя теорию коагуляции Смолуховского и решая систему дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентрации агрегатов разного размера, авторы рассчитали на электронно-вычислительной машине распределение по размеру вторичных частиц в различные моменты времени после мгновенного испарения железного метеора в земной атмосфере.

Аэрозольный генератор со взрывающейся проволочкой был также описан Кариорисом с сотр. <sup>109-111</sup>. Таким методом были приготовлены аэрозольные частицы ряда металлов. В атмосфере азота получены частицы размером  $\sim 1000$  Å. С помощью рентгеновского дифрактометра установлено, что при этом нитриды образуются из Al, Fe, In, Ta, Th, V, W, Zr. Конденсаты Au, Ag, Mo состоят практически из чистого металла. Показано также, что взрыв проволочек Ag, Au, Pt в воздухе, а проволочек Cu, Al в аргоне дает аэрозоли чистого металла, тогда как взрыв проволочек неблагородных металлов в воздухе дает аэрозольные окислы. Наряду с мелкими частицами диаметром 0,01—0,1 мк наблюдались крупные капли, возникающие благодаря разбрызгиванию расплавленного металла.

Кимото с сотр. <sup>112</sup> выполнили электронномикроскопическое и электронографическое исследование конденсатов многих металлов (Mg, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Cd, Ag, Au, Sn, Pb, Bi), полученных на коллониевой пленке в аргоне при разных давлениях. Они наблюдали отдельные ограненные и сферические частицы, размер которых возрастал от нескольких сотен ангстрем до десятых микрона, когда давление аргона увеличивалось от 1 до 35 мм рт. ст. Авторы полагают, что в их опытах аэрозольные частицы возникали путем конденсации пара на примесях. С этим трудно согласиться. Действительно, если примеси образуют в паре первичные ядра конденсации охотнее, чем сами металлы, то такой механизм требует специального объяснения, тем более, что обычная концентрация примесей в металлах мала, а аэрозольные частицы получаются во всех случаях.

Ген с сотр. <sup>113</sup> методом совместной конденсации паров металлов в газовой среде (Ar, He) получили сферические аэрозольные частицы сплава Ag—Cu со значительно большими пределами растворимости,

чем у макроскопических сплавов. В этой работе были выяснены условия образования высокодисперсных сплавов и даны методы определения их состава.

Вопрос о том, вылетают ли агрегации атомов в процессе испарения металла, или они возникают вблизи испарителя, должен решаться особо в каждом случае. Еще в 1914 г. для объяснения электропроводности тонких сконденсированных пленок Свен<sup>114</sup> предполагал возможность испарения из металла полиатомных комплексов. Это предположение до некоторой степени подтверждается масс-спектрометрическими измерениями. Дополнительная информация получена Петровым и Русиным<sup>115</sup> в исследовании конденсации пара алюминия на стекле при давлении  $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст. Если установить медный экран с круглым отверстием вблизи стеклянной пластинки, то на ней, кроме центрального осадка, появляется еще узкое концентрическое кольцо, возникновение которого можно объяснить только двукратным отражением частиц от пластиинки и экрана. Эти частицы распространяются прямолинейно, сохраняя полученный при испарении импульс. Электронномикроскопическое исследование показало, что как центральный осадок, так и окружающее его тонкое кольцо состоят из частиц размером  $\lesssim 30$  Å. Вероятно, при испарении алюминия наряду с атомами вылетают еще и полиатомные комплексы (в согласии с масс-спектрометрическими измерениями<sup>29</sup>), которые дополнительно обрастают атомами по пути. Повышение давления остаточных газов с  $\sim 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. приводит к осаждению на медном экране высокодисперсного черного порошка, тогда как на стеклянной пластинке осадок по-прежнему остается зеркальным. В данном случае подтверждена обнаруженная Левинштейном<sup>100</sup> возможность формирования зеркального конденсата из аэрозольных частиц при определенном давлении остаточного газа.

Палатник, Федоров и Богатов<sup>116-118</sup> изучали влияние температуры инертного газа (аргона) на размер и форму частиц конденсатов ряда металлов (Pb, Sb, Cd, Zn, Mg) и их сплавов. Для этого они испаряли вещество из алундового тигля внутри алюминиевого стакана, стенки которого нагревались до температур  $< 350^\circ$ . Кроме того, Mg, Cd и Zn испарялись с помощью электрической дуги. Давление аргона варьировали от 3 до 90 мм рт. ст. Результаты электронномикроскопического и рентгенографического исследования осадков авторы трактовали исходя из предположения двух различных механизмов конденсации пар  $\rightarrow$  кристалл и пар  $\rightarrow$  жидкость  $\rightarrow$  кристалл. По их мнению, реализация того или иного механизма критически зависит от температуры газа, задаваемой стенками стакана. Однако авторы не учли того обстоятельства, что аэрозольные частицы при использованных давлениях аргона возникают вблизи испарителя, где температура газа определяется главным образом тиглем, а не стенками стакана. Поэтому приводимые в работах<sup>116-118</sup> электронномикроскопические снимки характеризуют скорее вторичные процессы коагуляции и спекания частиц на нагретых стенах прибора, чем закономерности объемной конденсации.

Изучение конденсатов сплавов<sup>116-118</sup> выявило следующие особенности. При испарении сплавов эвтектического типа (Pb—Sb, Bi—Zn) осадки представляют собой механическую смесь аэрозольных частиц компонентов. Конденсаты твердых растворов с неограниченной растворимостью (Bi—Sb, Cd—Mg) состоят из частиц непрерывного ряда твердых растворов в широком диапазоне концентраций. В других случаях (Pb—Bi, Cd—Sb, Mg—Sb, Mg—Bi) рентгенограммы осадков авторы объясняют совместной конденсацией компонентов на ядрах, которыми являются химические соединения элементов. Отмечено, что при доста-

точно высоких температурах тигля и кратковременном испарении состав конденсатов точно соответствует составу исходного сплава. Например, в случае сплавов Pb—Sb и Pb—Bi, испаряемых в течение 20 сек., состав осадка становится таким же, как у исходного сплава при достижении  $1200^{\circ}$ , а затем не изменяется с температурой. Этот результат нам представляется требующим дальнейшего подтверждения, ввиду сильного различия равновесных давлений пара компонентов указанных сплавов и нестационарного притока атомов легкого летучего компонента из глубины расплава.

Ген, Еремина и Федорова<sup>119</sup> аэрозольным методом получили высокодисперсные сплавы Fe—Co, содержащие от 0 до 100% Co. Частицы диаметром  $\approx 500$  и  $\approx 160$  Å, приготовленные соответственно в аргоне и гелии при атмосферном давлении, обладали сферической формой. Показано, что с увеличением содержания Co сплавы последовательно проходят однофазную область с  $\alpha$ -Fe решеткой, двухфазную область с  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe решетками и однофазную область с  $\gamma$ -Fe решеткой, переходящей в кубическую гранецентрированную решетку Co. Зависимости параметров решеток, обусловленные составом аэрозольных сплавов, отличаются от аналогичной зависимости для массивных образцов. Установлено, что параметры решеток у аэрозольных сплавов Fe—Co и частиц Fe, Co меньше, чем у массивного вещества, и зависят от размера частиц.

В работе<sup>120</sup> изучалась коагуляция аэрозольных частиц серебра первичного размера  $\sim 30$ — $50$  Å. Пар металла выходил из индукционной печи и смешивался с потоком холодного воздуха при давлениях 23—68 мм рт. ст. Аэрозоль двигался по трубе, осаждаясь электрофильтрами на различном расстоянии от печи. По числу частиц в осадке определялась степень коагуляции. Абсолютная концентрация вещества измерялась с помощью радиоактивного изотопа серебра.

Палатник с сотр.<sup>121</sup> изучали форму и размеры частиц Mg, Cu и Al, оседающих в аргоне на различно направленные по отношению к испарителю стержни. Как отметили сами авторы, интерпретация результатов затруднялась вторичными процессами роста и спекания частиц на стержнях.

Японские физики<sup>122—125</sup> исследовали кристаллическую структуру и геометрическую форму аэрозольных частиц ряда металлов, приготовленных в аргоне. Снова было показано, что с увеличением давления размер частиц возрастает от  $\sim 100$  Å при давлении 1 мм рт. ст. до нескольких десятых мк при давлении 30 мм рт. ст. Частицы размером  $<300$  Å имели сферическую форму, тогда как более крупные частицы обладали правильной огранкой. Примесь 0,1 мм рт. ст. воздуха к 6 мм рт. ст. аргона вызывала появление частиц окружной (Au, Ag, Fe, Pb) или неправильной (Zn, Cd, Mg, Be) формы. Окислы на поверхности частиц не обнаружены. Неожиданно выяснилось, что частицы хрома, приготовленные в чистом аргоне, обладают новой структурой (примитивный куб с постоянной решетки  $a_0=4,588\pm 0,001$  Å), хотя испарение хрома в смеси аргона (6 мм рт. ст.) с воздухом (0,1 мм рт. ст.) дает хорошо ограненные частицы, имеющие нормальную объемноцентрированную кубическую решетку ( $a_0=2,88$  Å)<sup>124</sup>.

Чрезвычайно интересно появление аэрозольных частиц пентагонального и реже гексагонального профиля при испарении золота и серебра в аргоне (12 мм рт. ст.)<sup>126</sup>. Ранее частицы такой формы наблюдались в высоковакуумных конденсатах золота и серебра<sup>127, 128</sup>. Анализ электронограмм показал, что декаэдрические частицы, дающие пентагональный профиль, состоят из тетраэдров, ограниченных плоскостями {111} и находящихся в двойниковых положениях друг относительно друга. Ожида-

емый небольшой угол несоответствия при укладке пяти тетраэдров не обнаружен. Гексагональный профиль создают сложенные из тетраэдров икосаэдрические частицы.

Наиболее детально «компаунд-частицы» золота изучены Комода<sup>129</sup> с помощью электронного микроскопа, имеющего высокую разрешающую способность. Некоторые снимки из его работы показаны на рис. 1. Интересно отметить, что декаэдрическая и икосаэдрическая формы наблюдаются у частиц размером  $\approx 20 \text{ \AA}$  и сохраняются до размера  $\sim 150$ — $200 \text{ \AA}$ . Более крупные частицы имеют сложное строение, но дислокации в них отсутствуют.

Сравнительное исследование процессов образования аэрозольных частиц металлов Mg, Zn, Cd, Al, Fe, Cu и Ag при использовании аргона или гелия в области давлений от 1 до 600 мм рт. ст. проведено в работе<sup>130</sup>. Полученные результаты качественно подтверждают данные работы Гена, Зискина и Петрова<sup>105</sup>. 1) образование частиц имеет место в зоне конденсации, которая тем больше, чем меньше давление газа; 2) размер частиц увеличивается с ростом давления газа; 3) при одинаковом давлении в случае гелия размер частиц значительно меньше, а зона конденсации больше, чем в случае аргона.

Испарением в разреженном аргоне приготавливали частицы сплава Fe—Сo диаметром от 100 до 700  $\text{\AA}$ , которые связывались магнитными силами в длинные цепочки<sup>131</sup>.

Фукано и Кимото<sup>132</sup> изучали структуру аэрозольных частиц, образующихся при испарении сплавов Ni—Pd, Fe—Ni, Au—Ni и Ag—Pd в аргоне. Состав частиц соответствовал составу исходного сплава, причем зависимость параметра решетки гранецентрированной кубической структуры от состава сплава у частиц и массивных образцов оказалась одинаковой с точностью до 2%. В случае сплава Au—Ni аэрозольные частицы представляли собой твердый раствор, существующий только при высокой температуре массивного образца.

Высокодисперсные аэрозоли серебра Сутугин и Фукс<sup>133</sup> недавно получили, испаряя металл в аргоне и выпуская струю в холодный воздух.

Присутствие атмосферы инертного газа облегчает зарождение в паре новых и способствует коагуляции имеющихся атомарных комплексов. С повышением давления газа средний размер аэрозольных частиц металлов сначала увеличивается до предельного значения, а затем сохраняется неизменным вплоть до атмосферного давления. Эту закономерность легко объяснить феноменологически, исходя из экспериментально наблюдаемой картины образования тумана. Хорошо заметно визуально, что при высоких давлениях инертного газа, металлический туман возникает в узкой пространственной области вблизи испарителя, причем конвективные потоки газа только выносят частицы из этой «области агрегации», существенно не влияя на их размер. По мере понижения давления газа область агрегаций расширяется, ее внутренняя граница несколько удаляется от испарителя, а внешняя граница приближается к стенкам сосуда. Одновременно снижается роль конвективных потоков газа и возрастает роль диффузионных характеристик среды. Зависимость среднего размера частиц от давления газа проявляется только тогда, когда внешняя граница области агрегации начинает соприкасаться со стенками прибора. В этом случае стенки препятствуют развитию коагуляционных процессов, разыгрывающихся в свободном объеме смеси металлического пара с газом.

Причины ограничения среднего размера частиц при высоком давлении газа и зависимость предельного размера частиц от природы газа<sup>105, 130</sup> еще недостаточно ясны.

Установление теплового равновесия испаренных атомов с газом происходит весьма быстро. Действительно, согласно формуле Краваза<sup>134</sup>, средняя относительная потеря энергии атомов при столкновениях с молекулами газа дается формулой:

$$f = \frac{8}{3} \frac{mM}{(m+M)^2} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right),$$

где  $m, M$  — масса атома пара и молекулы газа соответственно;  $T_m$  — температура испаренных атомов;  $T$  — температура газа.

Например, в случае испарения алюминия в аргоне  $T_m \sim 1800^\circ\text{K}$ ,  $T \sim 300^\circ\text{K}$   $f \sim 0,53$ , т. е. уже при одном столкновении энергия атомов уменьшается вдвое.

Длину свободного пробега испаренных атомов щелочных металлов в различных газах измеряли Розин и Раби<sup>135</sup>. Их результаты приведены в табл. 3. Легко видеть, что при давлении газа  $P \sim 10^{-2}$  мм рт. ст. средний свободный пробег атомов  $\lambda$  по порядку величины равен 1 мм. Следовательно, уже вблизи испарителя атомы приходят в тепловое равновесие с газовой средой. Здесь возможно образование полиатомных комплексов.

Влияние возникающих комплексов на скорость испарения металла изучалась в работе<sup>136</sup>. Теоретически показано, что диффузионный слой из комплексов, существующий в атмосфере инертного газа вблизи испарителя, не влияет на массопередачу, и если процесс испарения лимитируется массопередачей, то скорость испарения металла не изменяется по сравнению со случаем атомарного пара.

Мицushima<sup>107</sup> попытался дать критерий возникновения аэрозольных частиц исходя из известного выражения для числа тройных соударений атомов. Полагая, что более сложные комплексы создаются путем последовательного присоединения отдельных атомов, он получил следующее приближенное соотношение:

$$\frac{Z_{n+1}}{Z_n} \approx \tau_n \frac{u}{\lambda},$$

где  $Z_{n+1}, Z_n$  — число соударений в секунду отдельных атомов с комплексами из  $(n+1)$  и  $n$  атомов соответственно;  $\tau_n$  — время жизни комплекса из  $n$  атомов;  $u, \lambda$  — средняя скорость и средний свободный пробег атомов.

Мицushima считает необходимым условием роста частицы неравенство

$$\frac{Z_{n+1}}{Z_n} \geq 1, \quad \text{т. е. } \tau_n \geq \frac{\lambda}{u}.$$

Беря  $\lambda = 10^{-3} \div 10^{-2}$  см и  $u = 10^4 \div 10^5$  см/сек при  $T \sim 1000^\circ\text{K}$ , он нашел  $\tau_n \sim 10^{-7}$  сек.

ТАБЛИЦА 3

Значения величины  $P \cdot \lambda$  в единицах  $10^{-4}$   
( $P$  — давление газа, мм рт. ст.;  $\lambda$  — длина пробега атомов металла, см)

Газ	Li, 860 °К	Na 700 °К	K 620 °К	Rb 590 °К	Cs 560 °К
H <sub>2</sub>	16,2	8,30	5,44	4,24	3,20
D <sub>2</sub>	18,6	8,74	5,85	4,65	3,65
He	22,6	12,52	8,32	6,50	4,89
Ne	22,5	10,94	7,77	6,65	5,41
Ar	11,4	5,90	4,22	3,75	3,34

Однако в процессе роста частица обязательно должна пройти стадию ассоциаций с малыми значениями  $n$ , для которых  $Z_{n+1}/Z_n \ll 1$ . Поэтому критерий Мицуми оказывается нереальным.

Наиболее результативными, очевидно, являются столкновения двух атомов металла с полимерным комплексом газа. При этом энергия соединения атомов в димер передается на возбуждение внутренних степеней свободы комплекса или приводит к распаду последнего. Такой процесс, способствуя диссипации теплоты конденсации атомов, не сопровождается нагреванием газа. В дальнейшем димеры, тримеры и т. д. могут объединяться, образуя более крупные частицы.

При равных условиях размер частиц практически не зависит от скорости испарения. Этот результат указывает на связь между скоростью испарения и числом возникающих центров конденсации. Образующиеся первичные частицы конденсата (субкристаллиты) могут быть ограничены плотноупакованными кристаллографическими плоскостями. Например, в случае металлов с кубической гранецентрированной решеткой наименьшим субкристаллитом является тетраэдр из четырех атомов, ограниченный семейством плоскостей {111}. Поскольку образование нового слоя на плотноупакованных гранях чрезвычайно затруднено и осуществляется только при достаточно высокой степени пересыщения пара<sup>54, 137</sup>, можно ожидать, что большинство атомов будет просто отражаться от плотноупакованных граней субкристаллитов. Поэтому на некотором этапе динамического процесса конденсации оказывается более выгодным не рост имеющихся, а появление новых субкристаллитов, которые могут соединяться друг с другом при столкновениях, образуя аэрозольные частицы. Вышеуказанное является, по нашему мнению, наиболее вероятным объяснением слабой зависимости размера аэрозольных частиц от скорости испарения. Упаковка субкристаллитов в частице не обязательно должна быть строго регулярной. Скорее следует ожидать случайное расположение их ориентаций друг относительно друга. В этом случае поле молекулярных сил становится близким к сферически симметричному, и последующий рост частицы за счет присоединения новых субкристаллитов аналогичен нарастанию кома снега. Действительно, аэрозольные частицы почти всех исследованных нами металлов обладают близкой к сферической формой. Например, на рис. 2 приведена фотография кристаллической частицы кобальта диаметром  $\approx 10^{-5}$  см, полученная при большом увеличении ( $\approx 300$  тыс.) на электронном микроскопе с разрешением  $\approx 10$  Å. Отсутствие ограничения видно совершенно четко. Примеры упорядоченного расположения тетраэдрических субкристаллитов в малых (20—50 Å) и неупорядоченного их расположения в более крупных ( $\geq 150$  Å) частицах золота показаны на рис. 1.

Решающая роль коагуляции субкристаллитов в процессе формирования сферической формы первичных аэрозольных частиц и распределения их по размеру в определенном диапазоне концентраций пара подчеркивается в недавнем обзоре Фукса и Сутугина<sup>138</sup>, а также и в других работах<sup>120, 133, 139</sup>.

В дальнейшем под субкристаллитами мы будем понимать структурные группы атомов, имеющие размеры от минимально возможной ячейки до примерно 20—30 Å и ограниченные главным образом плотноупакованными плоскостями. Рентгенографическое исследование фазовых превращений аэрозольных частиц подтверждает их субкристаллитное строение<sup>140, 141</sup>. Об этом же свидетельствуют результаты наблюдения ферромагнитного резонанса в частицах никеля, кобальта, железа<sup>142, 143</sup> и плазменного резонанса в частицах серебра, меди<sup>144</sup>, а также данные для температурного фактора рассеяния рентгеновского излучения<sup>145, 146</sup>.

В зависимости от давления инертного газа не все субкристаллиты успевают коагулировать в объеме газа; определенная их часть доходит до стенок сосуда. Мигрируя по поверхности твердого тела и испытывая ориентирующее действие подложки, они могут соединяться в хорошо ограниченные кристаллки. Скорость и направление миграции субкристаллитов существенно зависят от их размера, температуры и рельефа поверхности, от угла падения, от присутствия адсорбированных примесей, внешних полей и др. Несомненно, большинство наблюдаемых пластинчатых кристалликов Mg, Cd<sup>112</sup> и Zn<sup>100, 112</sup>, полученных испарением металлов в атмосфере инертного газа, имеет поверхностное происхождение. Возможно, что в опытах Кимото и др.<sup>112, 122</sup> сетки с пленками значительно нагревались излучением испарителя, что облегчало поверхностную миграцию субкристаллитов. Было показано<sup>144</sup>, что на расстоянии 7 см от испарителя при давлении аргона 0,15 мм рт. ст. на стеклянной подложке серебро конденсируется в виде островков из множества спекшихся частиц размером ~20 Å, тогда как на удаленных (15 см) подложках оседают более крупные изолированные аэрозольные частицы. В первом случае осадки имеют зеркальный блеск, а во втором — черный цвет. При нормальном падении света черные осадки обнаруживают плазменный резонанс, а зеркальные — нет, что обусловлено различием электронной проводимости изолированных и спеченных частиц.

Подбирая условия испарения металла (давление газа, расположение и температуру подложки), можно получать одновременно конденсаты объемного и поверхностного происхождения. Подобный пример представлен на рис. 3, где рядом с ограниченными частицами железа появляется длинная цепочка связанных магнитными силами сферических частиц<sup>112</sup>. Такие цепочки близких по размеру ферромагнитных частиц железа, никеля или кобальта характерны для объемных конденсатов<sup>119</sup>. В сосуде достаточно большого размера, скажем диаметром  $\geq 25$  см, при давлении аргона  $\sim 0,1$  мм рт. ст. на холодных стенках обычно оседают из объема газа сферические частицы большинства металлов, имеющие иногда аморфную структуру, как это наблюдалось в случае алюминия<sup>147</sup> и висмута<sup>140</sup>. Однако крупные частицы ( $\geq 10^{-5}$  см) легкоплавких металлов, длительно пребывающие в горячей зоне газа, могут приобрести объемную огранку. Как отмечают Кимото и др.<sup>112</sup>, отсутствие огранки у частиц диаметром меньше нескольких сотен ангстрем не есть следствие недостаточной разрешающей способности электронного микроскопа, а является важным фактом механизма роста кристалла. При равных условиях приготовления разные металлы дают осадки с узким распределением частиц по размеру и не очень сильным различием дисперсности, хотя определенно замечается уменьшение размера частиц у металлов с более высокой точкой плавления. Так, на рис. 4 приведены интегральное и дифференциальное распределения по размеру частиц Bi, Pb, Sb и Ag, полученных испарением металлов с нагретойвольфрамовой проволоки в аргоне при давлении 0,1 мм рт. ст. внутри стеклянного колпака диаметром 25 см.

Специфичный цвет макроскопического металла постепенно изменяется в сторону почернения по мере уменьшения размера частиц. Особенно заметно это в случае цветных металлов, например золота, серебра и меди. Полное окисление частиц приводит к изменению окраски порошков. Так, черные порошки железа и свинца после окисления нагреванием на воздухе приобретают характерный темно-красный и белый цвет соответствующих окислов. Роль давления газа при изготовлении чернящих слоев чувствительных площадок тепловых приемников светового излучения отмечена в работе<sup>148</sup>. Показано, что слои черни с воспроизво-

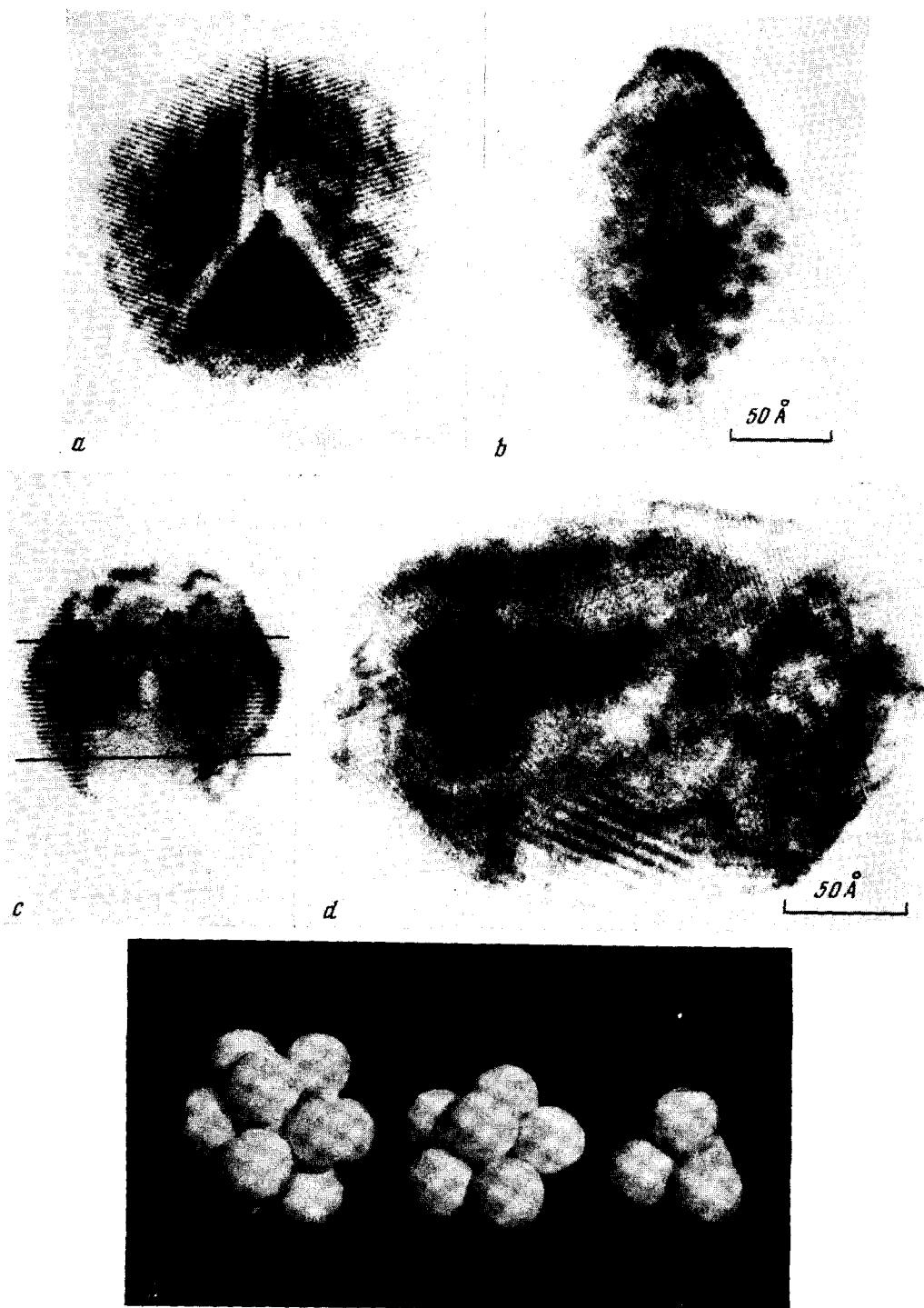


Рис. 1. Снимки частиц золота, полученные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения. На снимках видны изображения плоскостей {111}: *a*, *b* — мелкая декаэдрическая частица, вид сверху и сбоку соответственно; *c* — мелкая икосаэдрическая частица, имеющая гексагональный профиль; параллельные прямые проведены для того, чтобы иллюстрировать необходимость плоскостей решетки на периферии частицы; *d* — более крупная частица неправильной формы, имеющая сложное внутреннее строение; *e* — модели построения декаэдрической и икосаэдрической частиц из элементарного тетраэдра

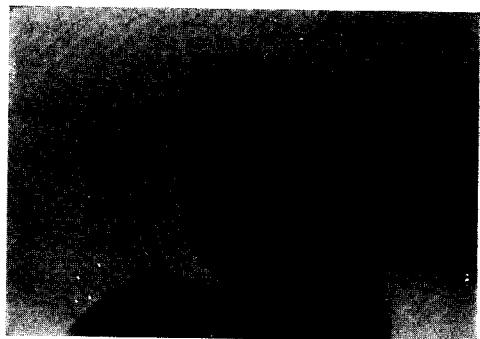


Рис. 2. Аэрозольная частица кобальта. Отчетливо видно отсутствие огранки, хотя частица имеет кристаллическую структуру



Рис. 3. Конденсат железа на коллоидиевой пленке, полученный в магнитном поле  $\sim 1000$  гс при давлении аргона 35 мм рт. ст.<sup>112</sup>. Огражденные частицы, очевидно, выросли на поверхности пленки, а цепочка сферических частиц определенно осела из объема газа

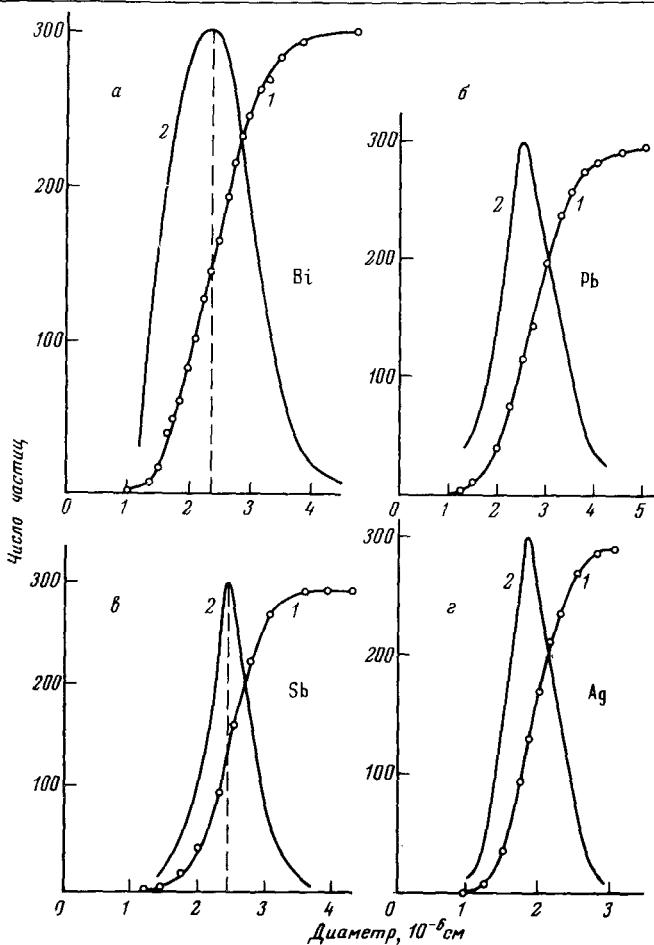


Рис. 4. Распределение по размеру аэрозольных частиц висмута, свинца, сурьмы и серебра, полученных в стеклянном сосуде диаметром 25 см при давлении аргона  $\approx 0,1$  мм рт. ст. 1 — интегральное распределение, 2 — дифференциальное распределение

димыми оптическими характеристиками можно приготовить путем распыления Bi или Sb при давлении 0,1—0,4 мм рт. ст.

Физико-химические свойства аэрозольных частиц металлов изучались в ряде работ, которые мы просто перечислим.

Процесс спекания аэрозольных частиц золота рассматривался в работе<sup>149</sup>. Ген, Еремина и Петров<sup>147</sup> изучали кристаллизацию аморфных частиц алюминия, приготовленных в определенных условиях. Засветка фотоэмulsionии при окислении частиц алюминия (эффект Кольсона — Рассела) наблюдалась в работах<sup>150—152</sup>. Процесс окисления и структурные превращения окисной оболочки частиц алюминия изучали Петров и Бибилашвили<sup>152</sup>. Петров выполнил детальное исследование теплового расширения, фазовых превращений, структуры расплава и температурного хода рассеяния рентгеновского излучения в случае аэрозольных частиц алюминия<sup>146, 151, 153</sup>, свинца<sup>140, 146, 154</sup>, висмута<sup>140, 146</sup>, сурьмы<sup>140, 146</sup>, никеля<sup>145</sup>, кобальта<sup>155</sup>, олова<sup>141, 146</sup>, серебра<sup>156</sup>, железа<sup>157</sup> и кадмия<sup>158</sup>.

Оптические свойства частиц Al, Ag, Cu и Se исследованы Петровым<sup>144</sup>. О плазменном резонансе в частицах Al, возбуждаемом быстрыми электронами, сообщается в работах<sup>159, 160</sup>.

Ген и Петинов<sup>161</sup> изучали электронный парамагнитный резонанс на частицах лития. Ядерный гамма-резонанс исследовался на частицах олова в работе<sup>162</sup>, а на частицах сплава Fe—Ni—в работе<sup>163</sup>.

Петров, Русин и Федоров измерили ферромагнитный резонанс в частицах никеля, кобальта и железа<sup>142</sup>, а также магнитную и диэлектрическую проницаемость суспензий никеля в парафине на частоте 9320  $MHz$ <sup>143</sup>.

Магнитные свойства аэрозольных частиц Fe, Co, Ni и некоторых их сплавов изучались в работах<sup>131, 164, 165</sup>.

Ранее неоднократно высказывалась гипотеза о тонкодисперсном строении вещества в жидком и твердом агрегатных состояниях<sup>166—183</sup>. Опыты с аэрозольными частицами подтверждают справедливость этой гипотезы. Предполагается, что упорядоченные в блочный монокристалл обособленные субкристаллиты окружены бесструктурными (аморфными) прослойками атомов, играющими роль «внутренней смазки». По мере повышения температуры толщина аморфных прослоек возрастает за счет «испарения» атомов с поверхности субкристаллитов и одновременно увеличивается амплитуда их вращательных колебаний. В точке плавления субкристаллиты переходят к свободному хаотическому вращению, что, естественно, объясняет появление аморфного гало на рентгенограммах жидкости и структурную наследственность исходного кристалла в расплаве. Наблюдаемые многими авторами явления «предплавления» металлов (аномалии теплоемкости)<sup>182—186</sup>, рост самодиффузии атомов<sup>187—189</sup> и другие явления<sup>182</sup> свидетельствуют о «разрыве» связей субкристаллитов<sup>174</sup> и увеличении толщины аморфной прослойки между ними. Было показано, что частицы свинца диаметром  $\sim 200 \text{ \AA}$  вблизи точки плавления составлены приблизительно из 115 кубических гранецентрированных субкристаллитов, на ребрах которых укладывается  $\sim 7$  элементарных ячеек. При повышении температуры расплава на  $300^\circ$  размеры субкристаллитов уменьшаются лишь в 1,5 раза<sup>154</sup>. По-видимому, только вблизи критической температуры превращения жидкость — пар субкристаллиты полностью исчезают, а расплав приобретает однородную структуру плотного газа, в котором устанавливается равновесное распределение полиятомных комплексов. При охлаждении расплава в нем снова возникают субкристаллиты, размеры которых постепенно увеличиваются. Наконец, субкристаллиты начинают соприкасаться друг с другом, энергетически более выгодным становится их упорядоченное расположение, — жидкость кристаллизуется. Процесс фазовых превращений носит лавинообразный кооперативный характер. Наиболее убедительное доказательство субкристаллического строения аэрозольных частиц получено прямым электронномикроскопическим исследованием<sup>126, 129</sup> (рис. 1), а также изучением аномалий теплового расширения частиц Al, Pb, Ag и Cd вблизи точки плавления<sup>158</sup>.

Вторичная тонкодисперсная структура вещества во всех трех агрегатных состояниях является следствием атомарно-кинетических процессов, избежать которые в реальных условиях крайне трудно. Поэтому даже тщательно выращенные кристаллы обладают вторичной структурой, хотя термодинамически более выгодно построение идеального монокристалла неограниченного размера. Например, Делизл и Дэвис<sup>190</sup> наблюдали в выращенных из расплава кристаллах меди внутри обычных мозаичных блоков еще и тонкую структуру из частиц размером  $\sim 1000 \text{ \AA}$ .

В некоторых случаях при выращивании кристаллов из пара в атмосфере инертного газа возможна регулярная упаковка аэрозольных частиц, чему способствует узкое распределение их по размеру. Таким механизмом можно объяснить слоистый и дендритный рост кристаллов.

Давно известно<sup>191, 192</sup>, что толщина слоев на гранях кристалла кратна размеру элементарной ячейки, а не равна размеру атома (молекулы), как это предполагает дислокационная теория. Появление ступенек высотой уже  $\sim 1000 \text{ \AA}$ <sup>192</sup> представляет непреодолимую трудность для теории дислокаций. Франк<sup>193</sup> вынужден был предположить существование в центре дислокации с таким большим вектором Бюргерса пустого канала, благодаря которому отсутствует высокая концентрация упругой энергии, способная привести к превышению предела прочности материала. Экспериментально это предположение не подтверждено.

На поверхности ряда кристаллов (медь<sup>194, 195</sup>, свинец<sup>196</sup>, кадмий<sup>197</sup>, германий<sup>198</sup>, кремний<sup>199</sup>) были обнаружены спиральные ступени высотой  $0,1\text{--}1 \text{ мк}$  явно группового, а не атомарного происхождения.

Сирс<sup>200</sup> усматривал причину появления винтовых дислокаций, имеющих большой вектор Бюргерса, в столкновении растущих идеальных пластинчатых кристаллитов с препятствием в виде коллоидной частицы. Ланг<sup>201</sup> показал, что случайная «ошибка» роста на ранней стадии образования ступени должна создавать вместо круговой непрерывную спиральную ступень любой высоты.

По-видимому, субкристаллиты или мелкие аэрозольные частицы примерно одинакового размера могут упаковываться на поверхности твердого тела в параллельные слои, а более крупные частицы или дефекты поверхности служат тем препятствием, которое Сирс и Ланг считают причиной возникновения крупноступенчатых спиралей роста кристалла.

Страуманис<sup>202</sup> первым начал выращивать кристаллы Mg, Zn, Cd из пара в атмосфере инертного газа (водорода). Металлы испарялись внутри стеклянной трубки (трубка роста), вдоль которой задавался температурный градиент. При определенных значениях давления водорода и температуры испарения удавалось получать хорошо ограниченные кристаллики размером до долей мм. Когда давление водорода превышало некоторую границу ( $\sim 4 \text{ мм рт. ст.}$  для Zn), то вырастали преимущественно пластинчатые кристаллы Zn и Cd. В случае Mg при повышении давления до 0,5 atm получались толстые слои, лежащие друг на друге. Тонкослойные кристаллы Cd образовывались при давлении водорода в 1 atm. Закономерности выращивания металлических кристаллов из пара в атмосфере инертного газа изучались в ряде работ<sup>203-208</sup>. Кипин<sup>203</sup> исследовал рост кристаллов Cd и Zn из пара в зависимости от температу-

ТАБЛИЦА 4

Оптимальные условия выращивания монокристаллов Cd, Zn из пара в атмосфере азота<sup>203</sup>

Металл	Температура испарителя, °C	Парциальное давление пара, mm рт. ст.	Температура подложки, °C	Давление азота, mm рт. ст.
Cd	310—321	$\sim 10^{-1}$	$305 \pm 3^\circ$	$10^{-2}—5 \cdot 10^{-2}$
Zn	409—419	$\sim 2 \cdot 10^{-1}$	$410 \pm 3$	$10^{-2}—3 \cdot 10^{-2}$

ры испарителя (молибденовый тигель), температуры подложки (Ag для Cd, Cu или Ni для Zn) и давления очищенного азота от  $10^{-5}$  до 760 mm рт. ст. При давлениях азота  $< 0,5 \text{ mm рт. ст.}$  получались большие, но несовершенные кристаллиты. В интервале давлений  $10^{-2}—10^{-1} \text{ mm рт. ст.}$  при температурах подложки 250—350° для Cd и 200—350° для Zn преобладали дендритные кристаллы. Наконец, при условиях, приведенных в табл. 4, выращивались большие, хорошо развитые, гексагональные кристаллы. При еще более низких давлениях и температуре подложки вбли-

зи комнатной наблюдалось только небольшое количество дендритных кристаллов, но преобладал плотный аморфно-подобный осадок с размером частиц  $\sim 100 \text{ \AA}$  (согласно ширине линий на рентгенограммах).

Кипин полагал, что изменение конвективных потоков инертного газа с давлением влияет на отвод теплоты кристаллизации, в результате чего изменяются форма и размеры кристаллов, растущих на подложке за счет присоединения отдельных атомов. Коулмэн и Сирс<sup>204</sup> изучали влияние инертных газов на рост Zn, Cd, Ag из пара. При давлениях водорода и гелия от 10 до 600 мм рт. ст. наблюдался рост нитевидных кристаллов (усов). Усы вырастали как на осажденных кристаллах Zn, так и на подложках из стекла или кварца. Некоторые экземпляры имели длину  $\approx 17 \text{ mm}$  и диаметр 1—3 мк. Диаметр усов уменьшался с ростом давления газа. При давлении водорода 600 мм рт. ст. он составлял несколько десятых мк. Коулмэн и Кабрера<sup>205</sup> наблюдали усы Zn и Cd длиной 1—2 mm и диаметром 1—10 мк, выращенные из пара в инертном газе, при атмосферном давлении.

В работе Прайса<sup>206</sup> кристаллы Cd выращивались из пара на кварцевой нити в атмосфере аргона. В каждой точке нити вычислялись температура,  $T$  и степень пересыщения пара,  $\eta$ . Наблюдалось критическое значение  $\eta \sim 0,4$ , ниже которого кристаллы не растут. При  $\eta \leq 2$  на нити одновременно вырастают тонкие пластинки и усы независимо от  $T$  и  $\eta$ ; при  $2 \leq \eta \leq 10^2$  появляются толстые гексагональные пластинки; при  $\eta \geq 10^2$  и  $T \leq 250^\circ$  возникают ветвистые дендриты и растут до больших размеров. В работах<sup>207, 208</sup> из пара в атмосфере аргона при давлениях 10—600 мм рт. ст. выращивались кристаллы Cd и Zn на стеклянных стенках трубки. При этом получались как пластинчатые микрокристаллы, так и усы длиной до 10 mm и диаметром 1—5 мк.

Во всех указанных выше работах<sup>202—208</sup> предполагается, что скорость роста пластинчатых и нитевидных кристаллов задается диффузией атомов в инертном газе и контролируется степенью пересыщения пара. Возможность образования аэрозольных частиц и построения из них микрокристаллов не учитывается, хотя при использованных давлениях инертного газа основная масса испаренного вещества неминуемо должна была пройти через стадию аэрозольных конденсатов. По существу во всех случаях кристаллизации из газовой фазы с участием химических реакций (реакции переноса, парофазные реакции)<sup>209, 210</sup> образуются аэрозольные частицы. С этим необходимо считаться, анализируя механизм соответствующего процесса.

#### 4. Некоторые замечания по механизму конденсации металлического пара на поверхности твердого тела

Проблема первичной стадии образования металлического конденсата на твердой поверхности чрезвычайно сложна и многие ее аспекты дискуссионны. Большинство авторов (см. обзоры<sup>57, 211—213</sup> и недавние работы<sup>214—221</sup>) связывают строение и структуру сконденсированных металлических пленок исключительно с атомарными процессами, происходящими на поверхности подложки. Роль полиятомных комплексов пара полностью игнорируется.

Существует два различных объяснения появления мелких частиц на ранней стадии формирования пленки, которые можно назвать «постепенным» и «спонтанным» зарождением<sup>222</sup>. При «постепенном» зарождении частиц атомы осадка движутся по подложке до тех пор, пока не растратят тепловую энергию и не закрепятся в случайных или предпочтительных местах поверхности. «Спонтанное» зарождение частиц осу-

ществляется из аморфного или газоподобного состояния при определенном критическом количестве осажденного вещества.

Согласно Семенову<sup>223</sup>, адсорбированные атомы образуют «двумерный» пар, способный конденсироваться после достижения определенного критического пересыщения.

Еще в ранних работах<sup>224–230</sup> была обнаружена критическая температура поверхности,  $T_{kp}$ , выше которой конденсация пара металла не происходит. Было показано, что  $T_{kp}$  зависит от плотности молекулярного пучка. Френкель<sup>231</sup>, развивая представления Лэнгмиора<sup>232</sup>, объяснил эту закономерность с помощью гипотезы об адсорбции всех падающих атомов. Если за время жизни в адсорбированном состоянии два атома соединяются в дублет, то последний, вследствие меньшей вероятности вторичного испарения, может стать центром последующей конденсации атомов. Однако при малой плотности пучка дублеты могут вновь диссоциировать раньше, чем произойдет присоединение третьего атома. В этом случае пленка, очевидно, не образуется. Благодаря ясности физической картины, теория Френкеля явилась основой всех дальнейших модифицированных теорий<sup>57, 212</sup>. С другой стороны, экспериментально обнаруженная зависимость  $T_{kp}$  от времени наблюдения<sup>233, 234</sup> не укладывается в рамки теории. Далее, согласно теоретическим расчетам<sup>235–237</sup>, при всех практически достижимых температурах испарения атомы металла должны всегда адсорбироваться на поверхности твердого тела. Между тем в опытах с молекулярными пучками<sup>238–241</sup> часто требовались пересыщения  $\sim 10^{15}$  или более, чтобы начиналась заметная конденсация. Это катастрофическое для теории поверхностного зарождения пленок противоречие Сирс и Кан<sup>242</sup> пытались разрешить, предполагая медленную передачу энергии атомов в адсорбированном слое. По их мнению, слой должен иметь промежуточную температуру между температурами подложки и испарителя. Модифицируя теорию Френкеля, они пришли к выводу, что для постоянной интенсивности пучка и фиксированной температуры подложки имеется критическая температура испарителя, выше которой зародыш на подложке не образуется.

Хадсон<sup>243–245</sup>, наблюдая образование зародышей кристаллов Zn, Cd и Se на стекле, обнаружил большое отклонение экспериментальной скорости конденсации от ожидаемой согласно классической теории.

Так же, как Сирс и Кан<sup>242</sup>, он объяснил это различие результатов тем, что эффективная температура адсорбированного слоя конденсата не равна температуре подложки, а является промежуточной между температурами подложки и испарителя.

Однако эксперименты Шейда<sup>241</sup> с молекулярным пучком кадмия, конденсирующегося на полиэтиленовых пленках, убедительно показали независимость результатов от температуры испарителя и несостоятельность теории Сирса и Кана в объяснении больших наблюдавшихся пересыщений пара  $\sim 10^{17} \div 10^{20}$ , необходимых для начала конденсации.

Недавно Евсеев и Ожегов<sup>246</sup> установили, что при фиксированной плотности молекулярного пучка  $T$  возрастает с повышением температуры пучка и при фиксированной температуре подложки критическая плотность пучка уменьшается с увеличением его температуры. Эти результаты не опровергают выводов Шейда, так как уже сами авторы подчеркнули, что в их опытах пар сурьмы, вероятно, состоял из 4-атомных комплексов, которые могли диссоциировать при соударении с подложкой. Грец<sup>217, 220</sup> попытался объяснить результаты Хадсона<sup>243</sup> по конденсации пара Zn на стекле, усовершенствуя классическую флуктуационную теорию гетерогенного зародышеобразования<sup>76, 247</sup> путем введения в

выражение свободной энергии образования шапкообразного зародыша члена, учитывающего линейное натяжение вдоль его границы с подложкой. Однако теория Грэца, как впрочем и другие варианты классической теории, основанные на уравнении Гиббса — Кельвина, неприменима к очень малым зародышам.

Наблюдаемую низкую скорость образования зародышей Zn на стекле<sup>243</sup> или на слюде<sup>248</sup> можно отнести за счет малого коэффициента тепловой аккомодации  $\alpha_T = (T_0 - T_a)/(T_0 - T_s)$ , где  $T_0$ ,  $T_a$  и  $T_s$  — соответствующие температуры падающего пучка, адсорбированных атомов и подложки.

Если полная тепловая аккомодация атомов не достигается ( $\alpha_T < 1$ ), то адсорбированный слой должен иметь более высокую температуру, чем температура подложки, и реальное пересыщение ( $\eta_a$ ) уменьшается. Интересна попытка Грэца<sup>219</sup> вычислить  $\alpha_T$  по экспериментальным данным для  $\eta_a$ , не прибегая к детальным уравнениям теории образования зародышей. Грэц исходил из экспериментально установленной линейной зависимости<sup>57</sup>  $\ln \eta_c$  от  $(1/T_s)$ , где  $\eta_c$  — кажущееся критическое пересыщение, определяемое отношением эффективного давления пара в пучке к давлению пара при  $T_s$ . Предполагая, что  $\alpha_T$  не зависит от температуры, он потребовал, чтобы зависимость  $\ln \eta_a$  от  $(1/T_s)$  также была линейной, т. е. чтобы выполнялось условие  $\partial^2 \ln \eta_a / \partial (1/T_s)^2 = 0$ . Несмотря на произвольность этих допущений, были получены разумные значения  $\alpha_T = 0,993$  и  $\alpha_T = 0,998$  соответственно для конденсации Zn на стекле<sup>243</sup> и слюде<sup>248</sup>.

Хирс, Хруска и Паунд<sup>249</sup> объясняют расхождение результатов Хадсона<sup>243</sup> с теорией тем, что при низких пересыщениях образование стабильных зародышей может осуществляться скорее путем взаимных соединений зародышей субкритического размера, чем добавлением единичного атома к критическому зародышу.

Мур<sup>250</sup> в обзоре последних исследований конденсации металлов на твердых подложках с помощью автоэмиссионного и электронного микроскопов также пришел к выводу, что небольшие группы атомов обладают высокой подвижностью, позволяющей им соединяться подобно жидким каплям. Внезапное появление и быстрый рост зародыша серебра на вольфраме наблюдал в эмиссионном микроскопе Грэц<sup>218</sup>. Карзон и Кимото<sup>251</sup>, изучая в электронном микроскопе конденсацию пара свинца на молибдените, обнаружили упорядоченное осаждение малых капель на поверхностных микродефектах образца, нагретого до 350°. Применение регистрации изображения на кинопленку позволило выявить высокую подвижность и коалесценцию капель. Недавно экспериментально доказан броуновское движение кристаллитов золота размером 20—30 Å, полученных конденсацией пара металла на сколе KCl в вакууме  $8 \div 10^{-9}$  мм рт. ст.<sup>252</sup>.

Пытаясь устранить неопределенность понятия поверхностной энергии применительно к очень малым частицам, Уолтон<sup>253, 254</sup> вывел формулу, выражющую частоту образования зародышей через плотность адсорбированных атомов, теплоту адсорбции атома, энергию диссоциации критического зародыша и энергию активации поверхностной диффузии. Согласно его модели, определенная конфигурация из двух, трех и т. д. атомов на подложке находится в устойчивом равновесии с паром до тех пор, пока не достигается критическое пересыщение, характерное для каждой конфигурации, после чего происходит скачкообразное изменение формы зародыша. Эта теория применялась для объяснения роста ориентированных пленок<sup>255, 256</sup>. Возможная ориентация и форма атомных группировок, образующихся на кристаллической подложке при конденсации пара, теоретически рассмотрена Гальперном<sup>216</sup>.

Выращивание монокристаллических пленок представляет собой весьма сложную задачу. Качество пленки зависит от многих факторов,

часто не контролируемых, среди которых немаловажную роль играет давление остаточных газов установки. Последние влияют на кинетические процессы как в объеме прибора, так и на поверхности подложки. Например, при переходе от низкого ( $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.) к ультравысокому ( $\sim 10^{-9}$  мм рт. ст.) вакууму в конденсированных пленках Au, Ag, Ni и Al<sup>257</sup> наблюдаются изменения строения и появление текстуры. Сообщалось также о влиянии остаточных газов на свойства конденсированных пленок олова<sup>258,259</sup> и индия<sup>260</sup>.

Изучая строение конденсатов Bi, Sb, Pb, Sn и др. металлов на неравномерно нагретой стеклянной пластинке, Палатник и Комник<sup>213, 261–263</sup> обнаружили резкую границу оптической прозрачности осадков при температуре подложки ( $T_n$ ) примерно равной  $2/3$  температуры плавления металла. Они объяснили это явление различием размеров и числа частиц на подложке по обе стороны от границы прозрачности. В свою очередь различное строение конденсата Палатник и Комник отнесли за счет разного механизма конденсации, предполагая, что пересыщенный «двумерный» металлический пар на более горячей стороне подложки конденсируется по схеме пар → жидкость → кристалл, а на холодной стороне — по схеме пар → кристалл.

Недавно Фишер и Андерсон<sup>264</sup> на примере конденсата свинца установили изменение  $T_n$  с  $189 \pm 2^\circ$  до  $\approx 245^\circ$ , когда давление остаточного газа в вакуумной камере становится меньше  $10^{-5}$  мм рт. ст. Кроме того, они показали, что основное различие строения осадка по обе стороны от границы прозрачности состоит в различии огранки частиц, а не размеров и числа частиц, как полагали Палатник и Комник<sup>261–263</sup>. При температуре подложки выше  $T_n$  частицы осадка слегка огранены и имеют почти сферическую форму, тогда как при температуре подложки ниже  $T_n$  частицы хорошо огранены и обладают удлиненной формой. Критикуя представления Палатника и Комника о двух различных механизмах конденсации пара, Фишер и Андерсон предложили свое объяснение различия строения конденсата свинца. Согласно расчетам Бартона и др.<sup>137</sup>, они предположили, что разные грани кристаллов свинца плавятся при несколько различающихся температурах, и это приводит к изменению огранки частиц в зависимости от температуры подложки. Аргументы Фишера и Андерсона позволяют понять наблюдаемую экспериментально независимость  $T_n$  от толщины пленки<sup>261–264</sup>.

Многие вопросы начальной стадии формирования металлических пленок, вероятно, станут более понятными, если учесть возможность адсорбции полиатомных агрегаций из пара. Имея более продолжительное время жизни в адсорбированном состоянии, чем атомы, они могут служить первичными центрами конденсации. Можно предположить, что по мере повышения температуры подложки на ней оседают и удерживаются все более крупные комплексы, тогда как отдельные атомы или их небольшие ассоциаты либо сразу отражаются, либо быстро реиспаряются с поверхности. С этой точки зрения легко объяснить критическую температуру конденсации пара на твердой поверхности, ее зависимость от плотности пучка и времени наблюдения, а также различие строения осадков на неравномерно нагретой поверхности.

Имеется ряд экспериментальных фактов, непосредственно доказывающих осаждение из пара на подложку весьма крупных частиц (впрочем, не исключен быстрый рост первичных адсорбированных полиатомных комплексов).

Так, при исследовании непосредственно в электронном микроскопе процесса конденсации на формваровой подложке молекулярных пучков Cd и Zn наблюдалось внезапное появление первичных частиц часто величиной  $\sim 200$  Å<sup>265</sup>. Ньюмен и Пэшли<sup>266</sup>, изучая электронографиче-

ски конденсат пара меди на серебре, обнаружили внезапное возникновение и быстрый рост первичных ориентированных кристаллитов шириной  $\approx 60$  Å и высотой  $\approx 12$  Å. Далее, в методе декорирования дефектов свежих сколов NaCl, KCl посредством вакуумной сублимации металлов Au, Pd, Pt и Ge на нагретой поверхности кристаллов появляются частицы размером  $\sim 100$  Å, которые концентрируются преимущественно вдоль ребер ступенек. Интересно отметить, что несмотря на большое различие плотности частиц на поверхности и ребрах ступенек их размер сохраняется примерно одинаковым. Более того, размер частиц осадков золота как на поверхности стекла, так и на поверхности предварительно сублимированных на стекло маленьких кристалликов NaCl оказывается практически неизменным, хотя концентрация частиц в первом случае примерно в 10 раз больше, чем во втором<sup>268</sup>. Эти результаты трудно объяснить возникновением и ростом частиц на поверхности за счет мигрирующих адсорбированных атомов, потому что при одинаковом поступлении атомов на разные участки поверхности размер частиц должен быть меньше там, где их концентрация больше.

Особый интерес представляют мелкозернистые пленки, получаемые при низких температурах подложки.

В 30-х годах Крамер<sup>271-273</sup> сообщил о приготовлении тонких ( $\sim 10^{-4}$  см) аморфных пленок большой группы металлов (Fe, Ni, Pt, Zn, Sn, Cd, Sb, Ir, Al, Pb, Hg, Mo) конденсацией пара на охлажденной жидким воздухом поверхности стекла при термическом испарении или катодном распылении вещества в атмосфере разреженного водорода. При нагревании осадков выше определенной критической температуры их электрические свойства испытывали необратимое скачкообразное изменение, приближаясь к свойствам массивного металла. Крамер полагал, что атомы металла, сталкиваясь с молекулами газа, теряют кинетическую энергию, и в адсорбированном состоянии на поверхности первоначально оказываются неспособными объединяться в кристаллическую решетку. На самом же деле в его опытах, по-видимому, образовывались и оседали полиатомные комплексы и субкристаллы, которые при низкой температуре подложки не обладали необходимой подвижностью, чтобы упорядочиться в монокристаллические блоки.

Проведенное Геном, Зельмановым и Шальниковым<sup>274</sup> электронографическое исследование осадков Fe, Ni, Cd и Hg, а также измерение электропроводности пленок Cd<sup>88</sup>, полученных в высоком вакууме на стекле при температуре жидкого азота, указали на их кристаллическое строение с размерами кристаллитов  $\sim 10^{-7}$  см. Нагревание таких слоев приводило к рекристаллизации, что выражалось в обострении линий на электронограммах и необратимом уменьшении электрического сопротивления в 2—2,5 раза<sup>88</sup>.

Последующие работы подтвердили вывод Гена, Зельманова и Шальникова<sup>274</sup> о том, что кажущаяся аморфность низкотемпературных конденсатов металлов связана просто с малостью образующих пленку первичных кристаллитов.

Недавнее электронографическое исследование<sup>275</sup> пленок Ви, Ga, Ве, Fe, Сг и сплава Pb — (12%) Ви, сконденсированных при 4,2°К, показало подобие функций радиального распределения атомов в пленках и в соответствующих массивных расплавах. Размер первичных субкристаллитов оценивается в несколько ангстрем. При повышении температуры до 77° К происходит превращение пленок из аморфных в кристаллические с размером кристаллитов порядка нескольких десятков ангстрем. Тот же автор<sup>276</sup> установил аморфную структуру с размером субкристаллитов порядка нескольких ангстрем в пленках металлов Ti,

Mn, Co, Ni, Pd, Y и сплавов Fe—Ni, Ag—Cu, сконденсированных в высоком вакууме на холодную подложку ( $77^{\circ}\text{K}$ ).

Григсон и Бартон<sup>277</sup> дали обзор существующих расчетных картин электронной дифракции в случае очень малых кристалликов и развили метод оценки дебаевской интерференционной функции для ансамбля одинаковых случайно ориентированных кубических гранецентрированных субкристаллитов, содержащих на ребре от 2 до 9 атомов. Сравнение рассчитанной дифракционной картины с электронограммами жидкого свинца и тонких пленок Pb, Ag, Fe показало, что на ранней стадии роста пленок (до  $10\text{ \AA}$ ) неупорядоченные агрегаты образуют аморфную структуру, подобную структуре одноатомной жидкости<sup>278</sup>.

Как следует из оценки ширины линий на электронограммах конденсатов пара Cu, Al, Ti, Pb, Sn, Zn, In, Tl и Hg, полученных на коллоидной подложке при  $20^{\circ}$  или  $4,2^{\circ}\text{K}$ , первичные кристаллиты имеют размер  $\sim 30\text{--}100\text{ \AA}$ <sup>279, 280</sup>. Отжиг пленок при более высоких температурах сопровождается увеличением размера зерен и необратимым уменьшением электрического сопротивления.

В процессе испарения из металла вылетают наряду с одиночными атомами и полиятомные комплексы, которые обрастают атомами в области высокой плотности пара вблизи испарителя.

Известно, что строение и свойства пленок зависят от угла падения молекулярного пучка<sup>281</sup>. Скорее всего это связано с тем, что при косом падении имеющиеся в пучке атомные комплексы продолжают направленное движение по поверхности; в то же время отдельные атомы пучка быстро рассеиваются микрощероховатостями подложки. Кроме того, более крупные агрегации легче ориентируются в плоскости подложки, в меньшей степени испытывая влияние ее микрорельефа. Это подтверждается тем фактом, что на аморфных подложках ориентированные пленки получаются гораздо легче при испарении металла не в вакууме, а в атмосфере инертного газа (см. обзор<sup>282</sup>). Так, полностью ориентированные пленки Ni с плоскостью (110), параллельной подложке, образовывались на стекле при давлении аргона  $1\text{ mm rt. st}$ . Они имели в 2 раза большую удельную поверхность БЭТ и в 3—5 большую катализитическую активность, чем пленки, приготовленные в высоком вакууме<sup>283</sup>. Несомненно, вакуумные конденсаты формировались из более мелких агрегаций, чем осадки, полученные в атмосфере аргона.

\* \* \*

Пока рукопись статьи готовилась к печати, было опубликовано несколько интересных работ по приготовлению и исследованию аэрозольных частиц металлов.

С целью повышения производительности аэрозольного метода Вада<sup>284</sup> разработал способ испарения вещества в плазменной струе смеси гелия с водородом. Таким методом были получены частицы сплава Fe—Co—Ni размером  $100\text{ \AA}$  при давлении газа  $250\text{ mm rt. st}$ .

По существу тонкие пленки W, Ta, Mo, Re, Hf и Zr, приготовленные испарением металла в плазменной струе аргона<sup>285</sup>, также представляют собой осадки очень мелких аэрозольных частиц, о чём авторы статьи<sup>285</sup> не подозревали. В этой связи чрезвычайно интересно появление новых структурных модификаций частиц при температурах подложки в области  $200\text{--}400^{\circ}\text{Vada}$ <sup>286</sup> установил, что испарение ряда металлов в атмосфере ксенона дает частицы в 3—4 раза более крупные, чем частицы, получаемые при равном давлении в атмосфере аргона.

Принципиально важно обнаруженное повышение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние у гранулированных пленок, состоящих из аэрозольных частиц алюминия<sup>287</sup>.

Нишида<sup>288</sup> детально исследовал форму и структуру частиц марганца, получаемых испарением металла в аргоне или ксеноне при низких давлениях. Он обнаружил, кроме частиц  $\alpha\text{-Mn}$ , также частицы высокотемпературной модификации  $\beta\text{-Mn}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, Энергоиздат, М.-Л., 1948.
2. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, N. Y., 1950.
3. А. Гейден, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949 (перевод 1-го издания).
4. J. Drowart, R. E. Honig, J. Phys. Chem., **61**, 980 (1957).
5. А. Н. Несмиянов, Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, М., 1961.
6. G. Verhaegen, F. E. Stafford, P. Goldfinger, M. Ackerman, Trans. Faraday Soc., **58**, 1926 (1962).
7. A. Kant, J. Chem. Phys., **41**, 1872 (1964).
8. Г. М. Мартынекевич, Вестник МГУ, сер. физ., **1958**, № 5, 67.
9. A. K. Fisher, J. Chem. Phys., **45**, 375 (1966).
10. J. Drowart, R. E. Honig, Там же, **25**, 581 (1956).
11. M. Ackerman, F. E. Stafford, J. Drowart, Там же, **33**, 1784 (1960).
12. M. Ackerman, J. Drowart, F. E. Stafford, G. Verhaegen, Там же, **36**, 1557 (1962).
13. P. Schissel, Там же, **26**, 1276 (1957).
14. O. Jefimenko, Там же, **37**, 2125 (1962).
15. E. Miescher, Helv. phys. acta **14**, 507 (1941).
16. F. Metzger, E. Miescher, Там же, **16**, 205 (1943).
17. F. Metzger, Там же, **16**, 323 (1943).
18. K. Niwa, M. Yosiyama, J. Chem. Soc. Japan, **61**, 1055 (1940).
19. L. E. Dodd, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1579 (1920).
20. K. Neumann, E. Lichtenberg, Ztschr. Phys. Chem., **A184**, 89 (1939).
21. F. Baumann, J. Kessler, W. Roessler, J. Appl. Phys., **38**, 3398 (1967).
22. A. W. Searcy, R. D. Freeman, M. C. Michel, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4050 (1954).
23. Ю. В. Корниев, Е. З. Винтайкин, ДАН, **107** (5), 661 (1956).
24. В. М. Дукельский, Н. И. Ионов, ДАН, **81**, 767 (1951).
25. R. E. Honig, J. Chem. Phys., **21**, 573 (1953).
26. E. Dörnenburg, H. Hintenberger, Naturforsch., **14a**, 765 (1959).
27. E. Dörnenburg, H. Hintenberger, J. Franzen, Там же, **16a**, 532 (1961).
28. K. S. Pitzer, E. Clementi, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4477 (1959).
29. J. Franzen, H. Hintenberger, Naturforsch. **16a**, 535 (1961).
30. L. Rovner, A. Drowart, J. Drowart, Trans. Faraday Soc., **63**, 2906 (1967).
31. Г. М. Мартынекевич, Вестник МГУ, сер. физ., **1958**, № 2, 151.
32. Г. М. Мартынекевич, Изв. АН СССР, сер. Металлургия и топливо, **1960**, № 6; **145**, **1961**, № 3, 143; **1962**, № 1, 127; **1962**, № 5, 119.
33. Е. Г. Швидковский, Г. М. Мартынекевич, Г. В. Маярова, ДАН, **149**, 816 (1963).
34. P. G. Bentley, Nature, **190**, 432 (1961).
35. W. Henkes, Naturforsch., **16a**, 842 (1961).
36. W. Henkes, Там же, **17a**, 786 (1962).
37. F. T. Greene, T. A. Milne, J. Chem. Phys., **39**, 3151 (1963).
38. R. E. Leckenby, E. J. Robbins, P. A. Trevalion, Proc. Roy. Soc., **A280**, 409 (1965).
39. E. W. Becker, R. Kiengelhoefer, P. Lohse, Naturforsch., **17a**, 432 (1962).
40. H. Burghoff, J. Gspann, Там же, **22a**, 684 (1967).
41. D. E. Stogryn, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **31**, 1545 (1959).
42. В. Никандров, Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., **8**, 188 (1944).
43. J. E. Mayer, J. Chem. Phys., **5**, 67 (1937).
44. J. E. Mayer, S. F. Harrison, Там же, **6**, 87 (1938).
45. W. Band, Там же, **7**, 324 (1939); **8**, 20 (1940); **9**, 123 (1941).
46. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **9**, 199 (1939).
47. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Собр. изб. тр. т. III. Изд. АН СССР, М., 1959.
48. М. П. Вукалович, И. И. Новиков, ДАН, **23**, 8, 767 (1939).
49. М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, **1939**, № 5, 33; **1939**, № 6, 111; **1939**, № 8, 101 (1939).
50. R. Ginnel, Ann. New York Acad. Sci., **60**, 521 (1955).
51. B. K. Chakraverty, Surface Sci., **4**, 205 (1966).
52. D. E. Stogryn, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **31**, 1531 (1959).
53. M. Volmer, A. Weber, Ztschr. Phys. Chem., **119**, 277 (1926).
54. R. Becker, W. Döring, Ann. Phys., **24**, 719 (1935).
55. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, Leipzig, 1939.
56. W. J. Dunning, Disc. Faraday Soc., **30**, 9 (1960).

57. Д. Хирс, Г. Паунд. Испарения и конденсация, Металлургиздат, 1966.
58. Б. Мейсон, Физика облаков, Гидрометеоиздат, 1961.
59. А. Г. Амелин, Теоретические основы образования тумана при конденсации пара, «Химия», М., 1966.
60. Д. Н. Холломон, Д. Тарифалл, Успехи физики металлов, т. 1, Металлургиздат, М., 1956.
61. F. P. Buff, J. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., **18**, 991 (1950).
62. H. Reiss, Там же, **20**, 1216 (1952).
63. K. F. Herzfeld, S. G. Read, мл., Ztschr. Elektrochem., **56**, 308 (1952).
64. А. И. Рusanov, Фазовые равновесия и поверхностные явления, «Химия», Л., 1967.
65. Л. М. Щербаков, Коллоидный ж., **14**, 379 (1952); **20**, 759 (1958); **23**, 215 (1961); **24**, 502 (1962).
66. Л. М. Щербаков; ДАН, **168**, 388 (1966).
67. Сб. Исследования в области поверхностных сил, под ред. Б. В. Дерягина, Изд. АН СССР, 1961; «Наука», 1964.
68. Л. М. Щербаков, П. П. Рязанцев, Н. Л. Филиппова, Коллоидный ж., **23**, 338 (1961).
69. Л. М. Щербаков, В. И. Рыков, Там же, **23**, 221 (1961).
70. T. Hill, J. Chem. Phys., **36**, 3182 (1962).
71. T. Hill, Thermodynamics of small systems, N.-Y.—Amsterdam, P. 1, 1963; P. 2, 1964.
72. H. L. Frisch, C. Willis, J. Chem. Phys., **22**, 243 (1954).
73. J. L. Katz, H. Saltsburg, H. Reiss, J. Colloid Interface Sci., **21**, 560 (1966).
74. W. J. Dunning, Progress in Astronautics and Aeronautics, N. Y. 1964, v. 15, p. 739.
75. Jean-Yves Par lange, J. Chem. Phys., **48**, 776 (1968).
76. J. Lothe, G. M. Pound, Там же, **36**, 2080 (1962).
77. H. Reiss, J. L. Katz, Там же, **46**, 2496 (1967).
78. F. F. Abraham, G. M. Pound, Там же, **48**, 732 (!968).
79. J. Lothe, G. M. Pound, Там же, **48**, 1849 (1968).
80. F. H. Stillinger, Там же, **48**, 1430 (1968).
81. F. F. Abraham, J. Appl. Phys., **39**, 3287 (1968).
82. A. G. Bashkirov, Phys. Letters, **A28**, 23 (1968).
83. H. Reiss, J. L. Katz, E. F. Cohen, J. Chem. Phys., **48**, 5553 (1968).
84. R. S. Bradley, J. Colloid Sci., **15**, 525 (1960).
85. V. Kohlschüttter, C. Ehlers, Ztschr. Elektrochem., **18**, 373 (1912).
86. V. Kohlschüttter, N. Noll, Там же, **18**, 419 (1912).
87. Сведеберг, Образование коллоидов, НХТИ, Ленинград, 1927.
88. Ю. Б. Харитон, А. И. Шальников, Механизм конденсации и образования коллоидов, ГТТИ, 1934.
89. Э. М. Натансон, Коллоидные металлы, Изд. АН УССР, Киев, 1959.
90. M. J. Gen, J. L. Zelmanoff, A. J. Schalnikoff, Kolloid-Ztschr. **63**, 263 (1933).
91. В. Тихомиров, А. Лидов, ЖРФХО, **15**, 421 (1833).
92. G. Bredig, Ztschr. angew. Chem., **22**, 951 (1898); Ztschr. Elektrochem., **4**, 514 (1898).
93. J. Turkevich, J. Hiller, Analit. Chem., **21**, 475 (1949).
94. P. G. Wilkinson, J. Appl. Phys., **22**, 226 (1951).
95. L. Harris, D. Jeffries, B. M. Siegel, Там же, **19**, 791 (1948).
96. L. Harris, R. T. McGinnies, B. M. Siegel, J. Opt. Soc. Am., **38**, 582 (1948).
97. A. H. Pfund, Phys. Rev., **35**, 1434 (1930).
98. A. H. Pfund, Rev. Sci. Instr., **1**, 397 (1930);
99. A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am., **23**, 375 (1933).
100. H. Levinstein, J. Appl. Phys., **20**, 306 (1949).
101. D. M. S. Baggaley, Proc. Roy. Soc., **A228**, 549 (1955).
102. Н. Н. Шефтель, Н. П. Кокориш, А. В. Красилов, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 146 (1957).
103. Н. Н. Шефтель, сб. Рост кристаллов, т. 1, Изд. АН СССР, М., 1957.
104. А. М. Решетников, ДАН, **119**, 75 (1958).
105. М. Я. Ген, М. С. Зискин, Ю. И. Петров, ДАН, **127**, 366 (1959).
106. L. Fritzsche, F. Wolf, A. Schabeg, Naturforsch., **16a**, 31 (1961).
107. Y. Mizushima, Там же, **16a**, 1260 (1961).
108. J. Rosinski, R. H. Snow, J. Meteorology, **18**, 736 (1961).
109. F. G. Karioris, B. R. Fish, J. Colloid Sci., **17**, 155 (1962).
110. F. G. Karioris, J. J. Wooyci, Advances X-ray Analysis, V. 7, Denver, Colo., 1964.
111. F. G. Karioris, B. R. Fish, G. W. Riyster, Exploding Wires, v. 2, N. Y., 1962.
112. K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama, R. Uyeda, Japan. J. Appl. Phys., **2**, 702 (1963).

113. М. Я. Ген, Е. А. Величенкова, И. В. Еремина, М. С. Зискин, Физ. тв. тела, **6**, 1622 (1964).
114. W. F. Swann, Phil. Mag., **28**, 467 (1914).
115. Ю. И. Петров, Б. А. Русин, ДАН, **160**, 1133 (1965).
116. Л. С. Палатник, Г. В. Федоров, П. Н. Богатов, ДАН, **158**, 586 (1964).
117. Л. С. Палатник, Г. В. Федоров, П. Н. Богатов, Физ. тв. тела, **7**, 2648 (1965); **8**, 36 (1966).
118. Л. С. Палатник, Г. В. Федоров, П. Н. Богатов, Физ. металлов и металловед., **21**, 409 (1966).
119. М. Я. Ген, И. В. Еремина, Е. А. Федорова, Там же, **22**, 721 (1966).
120. J. Stockhem, Microscope, **15**, 106 (1966).
121. Л. С. Палатник, И. Н. Фридляндэр, Г. В. Федоров, Н. С. Клягина, С. С. Дьяченко, Р. А. Кривченко, В сб. Алюминиевые сплавы, вып. 4, 202, «Металлургия», 1966.
122. K. Kimoto, I. Nishida, R. Uyeda, J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1963 (1965).
123. K. Kimoto, I. Nishida, R. Uyeda, Electron Microscopy, v. 1, Tokyo, 1966.
124. K. Kimoto, I. Nishida, J. Phys. Soc. Japan, **22**, 744 (1967).
125. K. Kimoto, I. Nishida, Japan. J. Appl. Phys., **6**, 1047 (1967).
126. K. Kimoto, I. Nishida, J. Phys. Soc. Japan, **22**, 940 (1967).
127. K. Mihamata, Y. Yasada, Там же, **21**, 1166 (1966).
128. S. Ito, Там же, **21**, 346 (1966).
129. T. Komoda, Japan. J. Appl. Phys., **7**, 27 (1968).
130. N. Wada, Там же, **6**, 553 (1967).
131. T. Tanaka, N. Tagamawa, Там же, **6**, 1096 (1967).
132. Y. Fukano, K. Kimoto, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 668 (1967).
133. А. Сутугин, Н. Фукс, ПМТФ, 1968, № 3, 134.
134. A. M. Cravath, Phys. Rev., **36**, 248 (1930).
135. S. Rosin, I. I. Rabi, Там же, **48**, 373 (1935).
136. W. Eelvbaas, Philips Res. Repts., **22**, 1 (1967).
137. W. K. Burton, N. Sabegera, F. Frank, Phil. Trans. **A243**, 299 (1951).
138. Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, Усп. химии, **37**, 1965 (1968).
139. J. Turkewitch, Fundamental Phenom. Mater. Sci., **3**, 195 (1966).
140. Ю. И. Петров, Физ. тв. тела, **6**, 2160 (1964).
141. Ю. И. Петров, Физ. металлов и металловед., **19**, 219 (1965).
142. Ю. И. Петров, Б. А. Русин, Ю. И. Федоров, Там же, **23**, 504 (1967).
143. Ю. И. Петров, Ю. И. Федоров, ЖТФ, **37**, 726 (1967).
144. Ю. И. Петров, Оптика и спектроскопия, **27**, 665 (1969).
145. Ю. И. Петров, Физ. тв. тела, **6**, 2155 (1964).
146. Ю. И. Петров, Физ. металлов и металловед., **19**, 667 (1965).
147. М. Я. Ген, И. В. Еремина, Ю. И. Петров, ЖТФ, **29**, 1407 (1959).
148. G. Bätz, G. Luck, E. Stutter, Feingerätetechnik, **15**, 307 (1966).
149. L. Harris, D. Jeffries, B. M. Siegel, J. Chem. Phys., **18**, 261 (1950).
150. М. Я. Ген, Ю. И. Петров, ДАН, **133**, 1361, (1960).
151. Ю. И. Петров, Физ. тв. тела, **5**, 2461 (1963).
152. Ю. И. Петров, Р. Ш. Библиашвили, ЖФХ, **38**, 2614 (1964).
153. Ю. И. Петров, Физ. тв. тела, **6**, 315 (1964).
154. Ю. И. Петров, Там же, **5**, 3533 (1963).
155. Ю. И. Петров, Кристаллография, **11**, 931 (1966).
156. Ю. И. Петров, Ю. И. Федоров, ДАН, **175**, 1325 (1967).
157. М. Я. Ген, Ю. И. Петров, ДАН, **179**, 1311 (1967).
158. В. А. Котельников, Ю. И. Петров, Физ. тв. тела, **11**, 1391 (1969).
159. F. Fujimoto, K. Komaki, K. Ishida, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 1186 (1967).
160. F. Fujimoto, K. Komaki, Там же, **25**, 1679 (1968).
161. М. Я. Ген, В. И. Петинов, ЖЭТФ, **48**, 29 (1965).
162. И. П. Суздалев, М. Я. Ген, В. И. Гольданский, Е. Ф. Макаров, ЖЭТФ, **51**, 118 (1966).
163. М. Я. Ген, И. В. Еремина, В. А. Колтун, Е. Ф. Макаров, В. А. Повицкий, И. П. Суздалев, Физ. тв. тела, **9**, 3141 (1967).
164. A. Tasaki, S. Tomiyama, Sh. Iida, N. Wada, R. Uyeda, Japan. J. Appl. Phys., **4**, 707 (1965).
165. Е. В. Штольц, М. Я. Ген, И. В. Еремина, Е. А. Федорова, А. В. Дерягин, Физ. металлов и металловед., **24**, 220 (1967).
166. P. von Weimarn, Ztschr. Chem. Ind. der Kolloide, **2**, 76 (1907).
167. W. Rosenhain, D. Even, J. Inst. Metals, **8**, 149 (1912).
168. J. Alexander, Trans. Am. Inst. of Mining and Metallurgical Eng., **60—61**, 466 (1919).
169. A. Goetz, Z. Krist., **89**, 310 (1934).
170. Ju. A. Klyatschko, Kolloid-Beihefte, **44**, 387 (1936);
171. Ю. А. Клячко, Ж. прикл. химии, **22**, 455 (1949).

172. Ю. А. Клячко, Изв. АН СССР, ОТН, сер. металлургия и топливо, **1960**, № 6, 85.
173. N. F. Mott, R. W. Gurney, Rep. Progr. Phys., **5**, 46 (1939).
174. Л. М. Бреходских, ЖЭТФ, **12**, 311 (1942).
175. W. A. Wood, Nature, **151**, 585 (1943).
176. W. A. Wood, W. A. Rachinger, Там же, **162**, 891 (1948).
177. M. Born, Proc. Math. Phys. Soc. Egypt. **3**, 35 (1947).
178. R. Fürth, Phil. Mag., **40**, 1227 (1949).
179. C. A. Zappfe, Trans. Am. Soc. Metals, **42**, 387 (1950).
180. Е. Г. Швидковский, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, ГИТЛ, 1955.
181. T. A. Hoffmann, Acta Phys. Acad. sci. hung., **13**, 381 (1961).
182. A. R. Ubbelohde, Melting and crystal structure, Oxford University Press, 1965.
183. A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **293**, 291 (1966).
184. C. C. Bidwell, Phys. Rev., **28**, 584 (1926); **27**, 381 (1926).
185. L. G. Carpenter, T. F. Harle, C. Y. Steward, Nature, **141**, 1015 (1938).
186. Г. Бартенев, ЖТФ, **17**, 1321 (1947).
187. K. C. McDonald, J. Chem. Phys., **21**, 177 (1953).
188. R. E. Eckert, H. G. Drickmair, Там же, **20**, 13 (1952).
189. R. E. Meyer, N. H. Nachtrieb, Там же, **23**, 405 (1955).
190. L. Delisle, G. A. Davis, в кн.: Physics of Powder Metallurgy, N.-Y.—Toronto—London, 1951.
191. А. Варма, Рост кристаллов и дислокации, ИЛ, М., 1958.
192. Б. Хонигман, Рост и форма кристаллов, ИЛ, М., 1961.
193. F. C. Frank, Acta cryst., **4**, 497 (1951).
194. H. Bethge, O. Schaeffer, Naturwiss., **41**, 573 (1954).
195. F. W. Young, мл., J. Appl. Phys., **27**, 554 (1956).
196. C. Elbaum, B. Chalmers, Canad. J. Phys., **33**, 196 (1955).
197. F. Blaha, Acta phys. Austriaca, **8**, 141, (1953).
198. S. G. Ellis, J. Appl. Phys., **26**, 1140 (1955).
199. W. Bardsley, B. M. Straughan, J. Electr., **1**, 651 (1956).
200. G. W. Sears, Acta metallurgica, **3**, 299 (1955).
201. A. Lang, J. Appl. Phys., **28**, 497 (1957).
202. M. Straumanis, Ztschr. phys. Chem., **B13**, 317 (1931); **B19**, 63 (1932); **B26**, 246 (1934); **B30**, 132 (1935).
203. G. R. Keerip, мл., J. Appl. Phys., **21**, 260 (1950).
204. P. V. Coleman, G. W. Sears, Acta met., **5**, 31 (1957).
205. R. V. Coleman, N. Cabral, J. Appl. Phys., **28**, 1360 (1957).
206. P. B. Price, Phil. Mag., **5**, 473 (1960).
207. Е. Г. Швидковский, А. А. Предводительев, М. В. Захарова, Физ. тв. тела, **6**, 4 (1964).
208. М. В. Захарова, Г. М. Зиненкова, Сб. Рост и несовершенства металлических кристаллов, Киев, 1966, стр. 230.
209. Г. Шефер, Химические гранспортные реакции, «Мир», М., 1964.
210. Сб. Кристаллизация из газовой фазы, под ред. Н. Н. Шефталя, «Мир», М., 1964.
211. Р. Э. Тун, в сб. Физика тонких пленок, т. I, «Мир», М., 1967.
212. Сб. Монокристаллические пленки под ред. З. Г. Пинскера, «Мир», М., 1966.
213. Л. С. Палатник, в сб. Структура и свойства металлических пленок, Изд. АН УССР, Киев, 1966.
214. J. Lothe, G. M. Pound, J. Chem. Phys., **45**, 630 (1966).
215. J. Hirth, K. L. Moazed, Fundament, Phenomena Mater. Sci. v. 3, N-Y., Pergamon Press, 1966.
216. V. Halpern, Brit. J. Appl. Phys., **18**, 163 (1967).
217. R. D. Gretz, Surface Sci., **5**, 239 (1966).
218. R. D. Gretz, там же, **5**, 255 (1966).
219. R. D. Gretz, там же, **5**, 261 (1966).
220. R. D. Gretz, J. Chem. Phys., **45**, 3160 (1966).
221. S. J. Hruska, Trans. Metallurg. Soc. AIME, **227**, 248 (1963).
222. D. W. Pashley, Adv. Phys., **5**, 173 (1956).
223. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, **62**, 33 (1930).
224. M. Knudsen, Ann. Phys., **50**, 472 (1916).
225. R. Wood, Phil. Mag., **30**, 300 (1915); **32**, 364 (1916).
226. L. Hamburger, Kolloid Ztschr., **23**, 177 (1918).
227. J. Chariton, N. Semenoff, Ztschr. Phys., **25**, 287 (1924).
228. I. Estermann, Ztschr. Phys., **33**, 320 (1925).
229. I. Estermann, Ztschr. Elektrochem., **31**, 441 (1925).
230. J. D. Cockcroft, Proc. Roy. Soc., **A119**, 293 (1928).
231. J. Frenkel, Ztschr. Phys., **26**, 117 (1924).
232. I. Langmuir, Proc. Natl. Acad. U. S., **3**, 141 (1917).

233. М. Ген, М. Лебедицкий, О. Лейпунский. Phys., Ztschr. Sowjet. 1, 57 (1932).
234. H. Walther, Ztschr. angew. Phys., 10, 272 (1958).
235. N. B. Cabrera, Disc. Faraday Soc., 28, 16 (1959).
236. R. W. Zwanzig, J. Chem. Phys., 32, 1173 (1960).
237. B. McCarroll, G. Ehrlich, Там же, 38, 523 (1963).
238. T. N. Rhodin, мл., Disc. Faraday Soc., 5, 215 (1949).
239. L. Yang, C. E. Birchenall, G. M. Pound, M. T. Simnad, Acta Met., 2, 462 (1954).
240. L. Yang, M. T. Simnad, G. M. Pound Там же, 2, 470 (1954).
241. R. W. Shadde, J. Chem. Phys., 40, 915 (1964).
242. G. W. Sears, J. W. Cahill, J. Phys. Chem., 33, 494 (1960).
243. J. B. Hudson, J. Chem. Phys., 36, 887 (1962).
244. J. B. Hudson, Condensat. and Evaporat. Solids, N.-Y.—London, 1964.
245. B. E. Kresner, J. B. Hudson, J. Chem. Phys., 46, 1740 (1967).
246. А. М. Евсеев, П. И. Ожегов, ЖФХ, 41, 2206 (1967).
247. G. M. Pound, M. T. Simnad, L. Yang, J. Chem. Phys., 22, 1215 (1964).
248. V. Ruth, K. L. Moazed, J. P. Hirth, Там же, 44, 2093 (1966).
249. Дж. Хирс, С. Дж. Хруска, Г. М. Паунд, в сб. Монокристаллические пленки, «Мир», М., 1966, стр. 15.
250. A. J. W. Moore, J. Austral. Inst. Metals., 11, 220 (1966).
251. A. E. Citzop, K. Kimoto, Electron Microscope, v. 1, Tokyo, 1966.
252. A. Masson, J. Métois, R. Kern, C. r., 267, B64 (1967).
253. D. Walton, J. Chem. Phys., 37, 2182 (1962).
254. D. Walton, Phil. Mag., 7, 1671 (1962).
255. D. Walton, T. N. Rhodin, R. W. Rollins, J. Chem. Phys., 38, 2698 (1963).
256. Т. Н. Родин, Д. Уолтон, см. 212, стр. 44.
257. L. E. Mugg, M. C. Iman, Phil. Mag., 14, 135 (1966).
258. H. L. Caswell, J. Appl. Phys., 32, 105 (1961).
259. J. B. Preese, H. Wilman, C. T. H. Stoddart, Phil. Mag., 16, 447 (1967).
260. H. L. Caswell, J. Appl. Phys., 32, 2641 (1961).
261. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, ДАН, 124, 808 (1959).
262. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, Физ. металлов и металловед., 10, 632 (1960).
263. Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник, в кн. Рост кристаллов, Изд. АН СССР, 3, 174 (1961).
264. J. H. Fisher, J. C. Anderson, Thin Solid Films, 2, 119 (1968).
265. R. S. Sennett, T. A. McLauchlan, G. D. Scott, Canad. J. Phys., 32, 370 (1952).
266. R. C. Newmann, D. W. Paschley, Phil. Mag., 46, 927 (1955).
267. G. A. Bassett, Там же, 3, 1042 (1958).
268. К. Селла, Ж. Ж. Трийа, см. 212 стр. 242.
269. H. Bethge, Phys. Stat. Solidi, 2, 3 (1962); 2, 775 (1962).
270. H. Bethge, Surface Sci., 3, 33 (1964).
271. J. Kramer, H. Zahn, Naturwiss., 20, 792 (1932);
272. J. Kramer, Ann. Phys., 19, 37 (1934).
273. J. Kramer, Ztschr. Phys., 106, 675 (1937); 106, 692 (1937).
274. M. J. Gen, J. L. Zelmanoff, A. J. Schalnikoff, 4, 825 (1933).
275. S. Fujime, Japan. J. Appl. Phys., 5, 59 (1966); 5, 764 (1966); 5, 778 (1966); 5, 1029 (1966).
276. S. Fujime, Там же, 5, 643 (1966); 6, 305 (1967); 6, 270 (1967).
277. C. W. B. Grigson, E. Barton, Brit. J. Appl. Phys., 17, 1019 (1966); 18, 175 (1966).
278. C. W. B. Grigson, Nature, 213, 277 (1967).
279. К. А. Нейгебауэр, в сб. Физика тонких пленок, т. 2, «Мир», М., 1967.
280. H. Bülow, W. Buckel, Ztschr. Phys., 145, 141 (1956).
281. Л. Холлэнд, Нанесение тонких пленок в вакууме, Госэнергоиздат. М.-Л., 1963.
282. Е. Баур, в сб. Монокристаллические пленки, «Мир», М., 1966, стр. 58.
283. O. Beeck, A. E. Smith, A. Wheeler, Proc. Roy. Soc. A177, 62 (1941).
284. N. Wada, Japan. J. Appl. Phys., 8, 551 (1969).
285. K. L. Chopra, M. R. Randlett, R. H. Duff, Phil. Mag., 16, 261 (1967).
286. N. Wada, Japan. J. Appl. Phys., 7, 1287 (1968).
287. K. Ohshima, T. Fujita, N. Wada, H. Yoshioka, R. Uyeda, J. Phys. Soc. Japan, 26, 862 (1969).
288. I. Nishida, Там же, 26, 1225 (1969).