

УДК 548.5: 539.2 + 519.21

ВЕРОЯТНОСТНЫЙ ПОДХОД К ТЕОРЕТИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

С.С. Дереченник, А.В. Ксанда, В.С. Разумейчик

УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь

Кристаллизация или конденсация, наряду с противоположным процессом – диспергированием, является одним из путей получения дисперсных систем. Так, поликристаллические структуры, применяемые в микроэлектронике, формируются обычно за счет кристаллизации из раствора, расплава или адсорбированной фазы осаждающихся на подложку частиц (атомов, молекул) материала. Компьютерное имитационное моделирование образования зародышей из поверхностной фазы конденсата, разрастания кластеров и развития трехмерной структуры металлической пленки позволяет исследовать некоторые важные особенности данного процесса. В частности, выявлены закономерности образования встроенных кластеров (объемных пограничных областей), наблюдаемых в тонкопленочной системе Al – Si / SiO₂, уточнены некоторые стадии классического механизма роста пленок по Странскому – Крастанову [1].

Важное прикладное значение имеют также теоретические методы исследования кинетики процесса массовой кристаллизации. Одна из известных математических моделей процесса JMAK носит вероятностно-статистический характер и имеет следующее схематическое описание [2, 3]. В достаточно большом однородном объеме расплава в случайные моменты времени в случайных точках со скоростью $J(t)$ (м⁻³·с⁻¹) возникают зародыши, которые затем разрастаются с нормальной скоростью $v(t)$ (м·с⁻¹). Задача состоит в определении доли объема $p(t)$, закристаллизовавшегося к моменту времени t после начала процесса. Считается, что все кристаллы имеют одинаковую (сферическую) форму, а развитие зародыша прекращается при соприкосновении его с другими. В предположении постоянства во

времени температуры процесса (а, значит, и скоростей зарождения и роста) получена кинетическая зависимость зарастания единичного объема:

$$p_3(t) = 1 - \exp(-\pi J v^3 t^4 / 3). \quad (1)$$

Найдены также аналогичные решения для случаев двумерного пространства (широко используется при анализе начальных стадий образования пленок на подложках) и одномерного пространства (зарастание прямой):

$$p_2(t) = 1 - \exp(-\pi J v^2 t^3 / 3), \quad (2)$$

$$p_1(t) = 1 - \exp(-J v t^2 / 2). \quad (3)$$

Приведенная модель позволяет также определить число зерен n в единице объема (площади, длины) поликристаллического образца:

$$n(t) = \int_0^t [1 - p(t)] J(t) dt. \quad (4)$$

По значению, обратному числу зерен, легко определяется средняя величина зерна в образце. Данный геометрический параметр, однако, является вполне информативным лишь для простейшего случая моодисперсной структуры, частицы которой одинаковы (или очень близки) по размерам. Поскольку практически все дисперсные системы, в том числе и поликристаллические структуры, не могут быть отнесены к таковым по своей природе, актуальна задача их дисперсионного анализа, которая сводится к нахождению функции распределения частиц по объему или линейному размеру.

Найдем, используя основные положения приведенной модели, искомую функцию дисперсности для одномерного случая зарастания прямой.

Рассмотрим эволюцию исследуемой системы, описываемой кинетическим уравнением (3), как стохастический процесс «рождения» – «роста» – «гибели» зерен [3].

Пусть в момент времени t имеется $n^\circ(t)$ живых (растущих) зерен и $n^*(t) = n(t) - n^\circ(t)$ мертвых зерен (зерен, рост которых уже прекратился). По-прежнему полагая постоянство во времени параметров J ($\text{м}^{-1} \text{с}^{-1}$) и v ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$), можно показать, что

$$n^*(t) = n(t) - n^\circ(t) = n(t) - \frac{1}{v} \cdot \frac{dp(t)}{dt}. \quad (5)$$

Вероятность смерти любого из живых зерен в период $t, t + dt$ определяется интенсивностью $\gamma(t)$ наступления событий смерти и, согласно теореме Бернулли (слабому закону больших чисел), с высокой точностью равна частоте таких событий:

$$\gamma(t) \cdot dt = dn^*(t) / n^\circ(t). \quad (6)$$

Из соотношений (3)...(6) получаем

$$\gamma(t) = J \cup t. \quad (7)$$

Определим $w(t, \tau)$ как вероятность того, что зерно к моменту времени t достигает возраста τ , т.е. зародилось в момент времени $t - \tau$. Тогда вероятность смерти такого зерна в период $t, t + dt$ (интервал его возраста, соответственно: $\tau, \tau + d\tau$, где $d\tau = dt$) составит:

$$-dw(t, \tau) = w(t, \tau) \cdot \gamma(t) \cdot dt. \quad (8)$$

С учетом граничного условия $w(t, 0) = 1$ находим:

$$w(t, \tau) = \exp \left[- \int_{-\tau}^t \gamma(t') \cdot dt' \right] = \exp \left[-J \cup \cdot \tau (t - \tau/2) \right]. \quad (9)$$

В период $t, t + dt$ в заданном возрасте $\tau, \tau + d\tau$ будут умирать зерна, родившиеся в интервале времени $t - \tau, t - \tau - d\tau$. Число этих родившихся зерен можно определить, как $dn^\circ(t - \tau)/dt \cdot (-d\tau)$ (знак минус формально означает уменьшение времени в рассматриваемом интервале). Это позволяет с помощью (8) найти число зерен заданного возраста, умерших в период $t, t + dt$, а интегрированием полученного результата по диапазону времени от τ до ∞ – общее число зерен такого возраста в конечном состоянии системы. С другой стороны, последняя величина определяется итоговой функцией распределения зерен по возрасту $f(\tau)$ и общим числом зерен в системе $n_\infty = n(t \rightarrow \infty)$. Таким образом,

$$\int_{\tau}^{\infty} \frac{dn^\circ(t - \tau)}{dt} \cdot (-d\tau) \cdot w(t, \tau) \cdot \gamma(t) \cdot dt = n_\infty \cdot f(\tau) \cdot d\tau. \quad (10)$$

Введем параметр характерного времени системы $T = \sqrt{2} \cdot (J \cup)^{-1/2}$, и из (3), (4) найдем общее число зерен

$$n_\infty = \int_0^{\infty} \exp(-J \cup t^2/2) \cdot dt = J \cdot T \cdot \sqrt{\pi}/2, \quad (11)$$

а из (5), (7), (9) и (10), окончательно:

$$f(\tau) = \frac{8}{3T\sqrt{\pi}} \left\{ \exp \left[-(\tau/T)^2 \right] - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\tau}{T} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{\tau}{T} \right) \right\}. \quad (12)$$

Найденная функция, график которой для значения $T = 1$ представлен на рисунке 1, убывает быстрее обратной экспоненты от квадрата относи-

тельного времени τ/T (эта зависимость, нормированная как плотность вероятности, также представлена на рисунке). Математическое ожидание найденной функции близко к значению $\tau/(2T)$, причем примерно в этой точке пересекаются приведенные кривые. Поскольку размер зерна линейно связан со временем его жизни $l = \tau \cdot \nu$, функция (12) однозначно определяет дисперсность исследуемой структуры (распределение зерен по размеру).

Факт образования зародыша из некоторого числа первичных частиц предполагает его изначально ненулевой размер, поэтому значение функции (12) не имеет физического смысла при $\tau \rightarrow 0$.

С учетом последнего замечания, зависимость (12) хорошо приближается распределением Вейбулла, параметры которого, для данного случая $T=1$, принимают значения $\alpha=1,80$, $\beta=1,18$. Приемлемый результат достигается также при аналогичной аппроксимации зависимости $f(\tau - \tau_{\min})$, если $l_{\min} = \tau_{\min} / \nu$ – минимально возможный размер зерна.

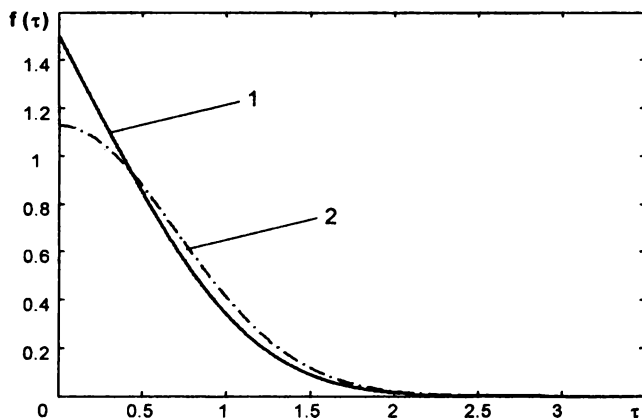


Рис. 1. Функции распределения времени жизни зерен:

- 1 – уравнение (12);
2 – обратно экспоненциальная (нормированная) зависимость квадрата аргумента.
Характерное время системы $T = 1$ (безразмерное)

ЛИТЕРАТУРА

1. Моделирование монослойной агрегации и вертикального роста кластеров при физическом осаждении металлической пленки / С.С. Дереченник, А.В. Раткевич, В.С. Разумейчик, В.В. Баранов // Вестник Полоцкого гос. ун-та. – Сер. Фундаментальные науки. – 2004. – № 11. – С. 79 – 85.

2. Современная кристаллография: В 4-х т. – Т. 3. Образование кристаллов / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.; Под общ. ред. Б.К. Ванштейна. – М.: Наука, 1980. – 408 с.
3. Fanfoni M., Tomellini M. The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: a brief review // Nuovo Cimento. – 1998. – V. 20D, №. 7 – 8. – P. 1171 – 1182.
4. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в физике и химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 376 с.