

УДК 545.55

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

С. В. Булярский, А. Н. Георгобиани, В. В. Светухин

В работе анализируется микроскопическая кинетическая модель распада твердых растворов, проходящая по обратимой схеме $A_iB + A \leftrightarrow A_{i+1}B$. Анализ проводился для кинетических коэффициентов, имеющих форму $k_i^+ = k_0 i^\alpha$, $k_i^- = g$. Показано, что на начальном этапе распада данная модель приводит к уравнению Авраами-Хэма, что является хорошим критерием ее применимости. Получено дифференциальное уравнение, решение которого описывает процесс распада, проходящий по предложенной схеме.

Процесс распада твердых растворов в полупроводниках часто контролируют по уменьшению концентрации не связанных в кластеры частиц $N(t)$. Уменьшение данной величины обычно удовлетворительно описывается с помощью эмпирического уравнения Авраами-Хэма [1, 2]

$$\frac{N(t) - N_e}{N(0) - N_e} = \exp\{-Kt^n\}; \quad (1)$$

где N_e – равновесная концентрация мономеров, константа n определяется геометрией кластеров, K – константа, зависящая от концентрации центров зарождения, степени пересыщения раствора и коэффициента диффузии мономеров.

В то же время кинетику роста кластеров обычно описывают с помощью уравнений Смолуховского, различающихся видом кинетических коэффициентов [3, 4]. Причем наиболее часто рассматривается необратимый рост кластеров, протекающий по схеме $A_i + A_j \rightarrow A_{i+j}$.

Наличие необратимости в большинстве исследуемых работ [3 – 5] приводит к тому, что при больших временах концентрация мономеров стремится к нулю. Однако

на практике такая ситуация не наблюдается, эта концентрация выходит на некоторое равновесное значение.

В данной работе рассматривается кинетика роста кластеров, проходящая по обратимой схеме $A_i B + A \leftrightarrow A_{i+1} B$. Эта модель соответствует росту кластеров на центрах зарождения B . Причем на начальном этапе распада предложенная модель приводит к уравнению (1), что является хорошим критерием применимости модели.

Если N_i – средняя по объему концентрация центров зарождения, присоединивших $i-1$ частицу, то кинетику роста кластеров можно описать с помощью системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -k_1 N N_1 + g_2 N_2; \\ \frac{dN_i}{dt} = -N_i (k_i N + g_i) + g_{i+1} N_{i+1} + k_{i-1} N_{i-1}; \\ \frac{dN}{dt} = -N \sum_{i=1} k_i N_i + \sum_{i=2} g_i N_i; \end{cases} \quad (2)$$

где N – концентрация свободных частиц, $k_i N$ – скорость захвата частицы на кластер размера i , g_i – скорость выброса частицы с кластера размера i .

Коэффициент k_i связан с числом частиц в кластере следующим образом [5]:

$$k_i = k_0 i^\alpha, \quad (3)$$

где $k_0 \sim D r_0$ (D – коэффициент диффузии мономеров, r_0 – постоянная решетки). Эта зависимость хорошо выполняется для больших кластеров $i \gg 1$. Параметр α связан с геометрией кластеров. Так, например, для сферических кластеров $\alpha = 1/3$, для плоских скоплений $\alpha = 1/2$, для кластеров, имеющих фрактальную структуру и фрактальную размерность D_F , $\alpha = 1/D_F$. Форма кинетических коэффициентов g_i может быть найдена из принципа детального равновесия.

Кинетику роста кластеров, описываемую системой уравнений (2), можно условно разделить на два временных этапа:

1) На первом этапе происходит рост кластеров критического размера. Число кластеров, чей размер меньше критического, можно определить из условия $k_i N < g_i$. Этот этап принято назвать инкубационным. В течение данного этапа, длящегося время t_0 , существенных изменений в системе не наблюдают. Инкубационный период наблюдается, например, при росте кислородных кластеров в кремнии. Данный период может не наблюдаться, если $k_i N > g_i$ для всех i .

2) На втором этапе, при $t > t_0$, происходит интенсивный рост кластеров, о котором можно судить по уменьшению числа мономеров.

В данной работе рассматривается второй этап. Будем искать закон, по которому происходит уменьшение числа мономеров. Анализ ограничим моделью, когда коэффициент выброса частиц из кластера не зависит от размера кластера $g_i = g$. При этом будем считать, что в начальный момент времени $k_0 N > g$.

Уравнение (2) позволяет записать закон, по которому происходит уменьшение числа мономеров в системе:

$$\frac{dN}{dt} = -k_0 N N_B M_\alpha + g N_B; \quad (4)$$

где $M_\alpha = \frac{1}{N_B} \sum_i i^\alpha N_i$. Здесь использован закон сохранения числа частиц сорта B в системе:

$$N_B = \sum_{i=1} N_i(t). \quad (5)$$

Величину N_B можно также назвать концентрацией центров зарождения кластеров. В системе, описываемой уравнением (2), также сохраняется общее число мономеров:

$$N(0) = N(t) + \sum_{i=1} (i-1) N_i. \quad (6)$$

Величину, стоящую под знаком суммирования, можно связать со средним размером кластеров $\langle n \rangle$:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{N_B} \sum_{i=1} (i-1) N_i = M_1 - 1. \quad (7)$$

Рассмотрим времена, при которых в системе средний размер кластеров много больше единицы. В этом случае, во-первых, хорошо выполняется форма (3) для кинетических коэффициентов, во-вторых, можно заменить систему дискретных уравнений (2) более удобным для анализа уравнением Фоккера-Планка

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -k_0 N \frac{\partial(x^\alpha C)}{\partial x} + g \frac{\partial C}{\partial x} + k_0 N \frac{\partial^2(x^\alpha C)}{2\partial x^2} + g \frac{\partial^2 C}{2\partial x^2}; \quad (8)$$

где $C(x,t)$ – концентрация кластеров, имеющих размер $x-1$. Анализ уравнения (8) показывает, что если $x \gg 1$, то для математического ожидания M_1 величины $C(x,t)/N_B$ можно использовать так называемое макроскопическое уравнение [6]

$$\frac{dM_1}{dt} = k_0 N (M_1)^\alpha - g. \quad (9)$$

В макроскопическом приближении концентрация мономеров будет убывать по закону

$$\frac{dN}{dt} = -k_0 N_B N (M_1)^\alpha + g N_B \quad (10)$$

используя (6) – (7), данное уравнение можно записать в виде

$$\frac{dN}{dt} = -k_0 N_B^{1-\alpha} N (N(0) + N_B - N)^\alpha + g N_B. \quad (11)$$

На рис. 1 приведены численные решения системы исходных уравнений (2) и уравнения (11) для кластеров различной геометрии. Эти решения совпадают в пределах погрешности численных методов. Таким образом, макроскопическое приближение (9), (11) полностью применимо. Если учесть, что в реальных системах $N(0) \gg N_B$, то при обработке экспериментальных данных с помощью (11) подгоняются три параметра: $\alpha, g N_B, k_0 N_B^{1-\alpha}$. Данная задача упростится, если использовать аппроксимационные аналитические выражения, приведенные ниже.

Учет распада кластеров через кинетический коэффициент g приводит к тому, что равновесная концентрация мономеров стремится к своему равновесному значению, определяемому из выражения

$$N_e = \frac{g}{k_0} \left\{ \frac{N_B}{N(0) + N_B - N_e} \right\}^\alpha. \quad (12)$$

Решение уравнения (11) будем искать в виде

$$N(t) = [N(0) - N_e] e^{-f(t)} + N_e. \quad (13)$$

С учетом (12), (13) уравнение (11) запишется в виде

$$\frac{dN}{dt} = -k_0 N_B^{1-\alpha} N (N(0) - N_e)^\alpha \left\{ 1 + \frac{N_B}{N(0) - N_e} - e^{-f(t)} \right\}^\alpha + g N_e. \quad (14)$$

На начальном этапе роста кластеров можно использовать приближения $\frac{dN}{N dt} \approx -f(t)$, $e^{-f(t)} \approx 1 - f(t)$. Если учесть, что вероятность захвата частицы на кластер много больше, чем вероятность выброса $k_0 N \gg g$, то уравнение (14) можно записать в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = k_0 N_B^{1-\alpha} (N(0) - N_e)^\alpha \left\{ \frac{N_B}{N(0) - N_e} + f \right\}^\alpha. \quad (15)$$

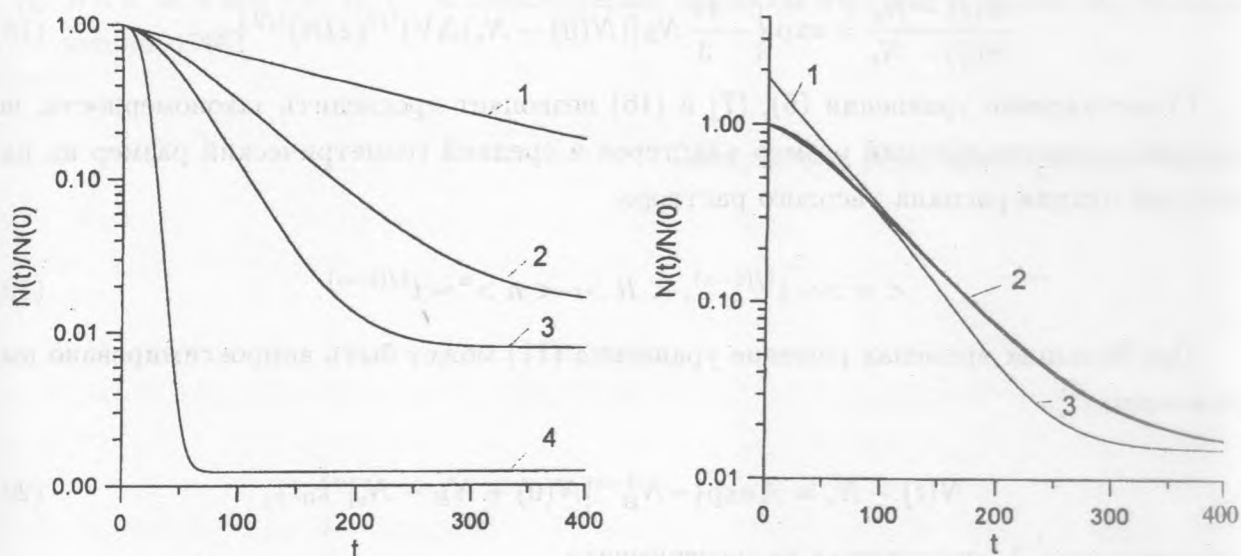


Рис. 1. Численный расчет кинетики уменьшения концентрации мономеров по уравнению (2) или (11) для кластеров различной геометрии ($c = 10^{-3}$, $g = 10^{-2}$, $N(0) = 200$, $N_B = 5$): 1) $\alpha = 0$, 2) $\alpha = 1/3$, 3) $\alpha = 1/2$, 4) $\alpha = 1$.

Рис. 2. Кинетика уменьшения концентрации мономеров ($\alpha = 1/3$, $c = 10^{-3}$, $g = 10^{-2}$, $N(0) = 200$, $N_B = 5$): 1) расчет по формуле (20), 2) численное решение (11), 3) расчет по формуле (16).

В реальных системах практически всегда выполняется условие $N(0) - N_e \gg N_B$. С учетом данного приближения можно получить кинетику уменьшения концентрации мономеров на начальном этапе распада твердого раствора:

$$\frac{N(t) - N_e}{N(0) - N_e} = \exp \left\{ -N_B \{ (1 - \alpha) [N(0) - N_e]^\alpha k_0 t \}^{1/1-\alpha} \right\}, \quad (16)$$

где $\alpha \in [0, 1)$. Для случая $\alpha = 1$ уравнение (11) можно решить точно:

$$\frac{N(t) - N_e}{N(0) - N_e} = \frac{C}{N(0) - N_e + (N_B - N_e) \exp \{ C k_0 t \}}, \quad (17)$$

где $C = N(0) + N_B - 2N_e$.

Интересно, что уравнение (16) практически совпадает с решением, полученным Хэмом на основе уравнений диффузии [2]. Так, например, для сферических кластеров из уравнений диффузии было получено [2]

$$\frac{N(t) - N_e}{N(0) - N_e} = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} N_B [(N(0) - N_e) \Delta V]^{1/2} (2Dt)^{3/2} \right\}. \quad (18)$$

Сопоставление уравнений (6), (7) и (16) позволяет проследить закономерность, по которой меняется средний размер кластеров и средний геометрический размер на начальной стадии распада твердого раствора:

$$\langle n \rangle \sim t^{1/(1-\alpha)}, \quad \langle R \rangle \sim \langle n \rangle^\alpha \sim t^{1/(1-\alpha)}. \quad (19)$$

При больших временах решение уравнения (11) может быть аппроксимировано выражением

$$N(t) - N_e = A \exp \{ -N_B^{1-\alpha} [N(0) + N_B - N_e]^\alpha k_0 t \}, \quad (20)$$

где константа A определяется из эксперимента.

На рис. 2 приведены аппроксимации кинетики уменьшения концентрации мономеров для $\alpha = 1/3$ с помощью формул (16) и (20), справедливых для начального и конечного этапов распада твердого раствора.

В данной работе была предложена микроскопическая модель распада твердых растворов в полупроводниках. Показано, что на начальном этапе распада данная модель приводит к уравнению Авраами-Хэма, что является хорошим критерием ее применимости. Получено дифференциальное уравнение (11), численное решение которого описывает процессы, проходящие по предложенной схеме.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М., Металлургия, 1977.
- [2] Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., Наука, 1972.
- [3] Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции. Л., Наука, 1984.
- [4] Эрнст М. Фракталы в физике. Ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. М., Мир, 1988.
- [5] Бриллиантов Н. В., Крапивский П. Л. ФТТ, **31**, N 2, 172 (1989).

- [6] В а н К а м п е н Н. Г. Стохастические процессы в физике и химии. М., Высшая школа, 1990.

Поступила в редакцию 7 апреля 1997 г.