

УДК 539.19 : 620.192.34

© 1992

КИНЕТИКА ДИФфуЗИОННОЙ КОАЛЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ КОАЛЕСЦЕНЦИИ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ В СЛУЧАЕ ПОСЛОЙНОГО РОСТА ЯДЕР НОВОЙ ФАЗЫ

С. А. Кукушкин, Т. В. Сакало

Рассмотрена кинетика диффузионной коалесценции твердых растворов и температурной коалесценции однокомпонентных расплавов в случае, когда ядра новой фазы растут за счет выходящих на их поверхность винтовых дислокаций. Основная идея работы заключается в том, что при определенных условиях рост ядер новой фазы является послойным и может быть реализован движением винтовых дислокаций. Исследованы условия, при которых рост ядер осуществляется по указанному механизму.

Приведена полная система уравнений, описывающая коалесценцию ансамбля ядер в случае их послойного роста, и найдено асимптотическое решение, которое принципиально отличается от полученного в предположении о нормальном механизме роста ядер.

Кинетика диффузионной и температурной коалесценции ансамбля ядер новой фазы, образовавшихся соответственно в результате распада пересыщенного твердого раствора или при кристаллизации однокомпонентного расплава, рассмотрена [1-3] в предположении нормального механизма роста ядер. В настоящей работе впервые сформулирована и решена задача о коалесценции ансамбля ядер новой фазы в случае их послойного роста при наличии источников вещества (при диффузионной коалесценции) и объемных стоков тепла (при температурной).

Нормальный механизм роста ядер должен сменяться послойным [4] при достаточно малых пересыщениях (переохлаждениях) в материнской фазе. Послойный рост реализуется за счет движения выходящих на поверхность винтовых дислокаций [5] и возможен при выполнении условий, указанных в работе [6]

$$2R > l, \quad (1)$$

R — радиус ядра, l — среднее расстояние между точками выхода дислокаций на поверхность,

$$2r_c < l, \quad (2)$$

r_c — критический радиус двумерного зародыша новой фазы на поверхности ядра,

$$2R > 4r_c. \quad (3)$$

Исследуем поведение ансамбля ядер новой фазы, образовавшихся при распаде пересыщенного твердого раствора или кристаллизации расплава, на стадии коалесценции, предполагая форму их шарообразной.

Размеры практически всех ядер близки к критическому и $R \sim R_{кр}$, $R_{кр}$ — радиус критического трехмерного зародыша, определяемый при диффузионной коалесценции выражением

$$R_{кр} = \frac{2\sigma w c_{\infty}}{kT\Delta c}$$

и при температурной

$$R_{кр} = \frac{2\sigma T_k}{L\rho_s\Delta T},$$

где σ — поверхностная энергия вещества ядра; w — объем атома; c_{∞} , T_k — соответственно равновесная концентрация и температура в материнской фазе у плоской поверхности; Δc , ΔT — среднее пересыщение и переохлаждение в материнской фазе; L — скрытая теплота кристаллизации; ρ_s — плотность вещества ядра.

Критический радиус двумерного зародыша на поверхности ядра в процессе диффузионной или температурной коалесценции может быть найден соответственно по формулам

$$r_c = \frac{\sigma_{ст} w c_{\infty}}{kT\Delta c}, \quad (4)$$

$$r_c = \frac{\sigma_{ст} T_k}{L\rho_s\Delta T},$$

где $\sigma_{ст}$ — поверхностная энергия ступени, Δc и ΔT — пересыщение и переохлаждение в материнской фазе у поверхности ядра.

Для большинства полупроводников $\sigma_{ст} \ll \sigma$ и $R_{кр} \gg r_c$, что делает возможным выполнение для ансамбля ядер условий (1) — (3), если расстояние l между точками выхода дислокаций на поверхность ядра растет пропорционально r_c .

Таким образом, если на стадии коалесценции ансамбля ядер новой фазы пересыщение (переохлаждение) в материнской фазе достаточно мало и выполняются условия (1) — (3), имеют место послынный механизм роста и огранка ядер.

Попытка описать коалесценцию ансамбля дисперсных частиц, которая сопровождается их огранкой, сделана автором [7], однако выбор условия при $t \rightarrow \infty$ недостаточно обоснован, а используемая зависимость от радиуса частицы скорости ее роста соответствует нормальному механизму.

В работе [8] задача о коалесценции ограниченных частиц на плоской подложке решена численно для случая, когда рост частиц контролируется процессами двумерного зародышеобразования на их поверхности.

Мы предполагаем, что источниками слоев являются ступени архимедовой спирали, образующейся при выходе на поверхность винтовых дислокаций, и рост ядер лимитируется движением дислокаций.

1. Постановка задачи и основная система уравнений

Рассмотрим ансамбль шарообразных ядер новой фазы, образовавшихся в процессе распада твердого раствора и растущих послынно, на той стадии, когда пересыщение раствора становится достаточно малым и ядра с радиусом R меньше критического $R_{кр}$ растворяются, а ядра больших размеров растут за счет уменьшения мелких. Ядра взаимодействуют посредством обобщенного диффузионного поля. Распределение ядер по радиусам в момент времени задается функцией распределения $f(R, t)$.

Будем описывать эволюцию функции распределения в гидродинамическом приближении [1] с помощью уравнения непрерывности в пространстве размеров

$$\frac{\partial}{\partial t} f(R, t) + \frac{\partial}{\partial R} \left[f(R, t) \frac{dR}{dt} \right] = 0, \quad (5)$$

уравнения баланса вещества

$$1 + \frac{q_0}{\Delta_0 n} t^n = \frac{1}{X} + \frac{\kappa}{\Delta_0} \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR \quad (6)$$

и уравнения, выражающего зависимость dR/dt от R . В уравнении (6) $\kappa = 4\pi/(3w)R_{k0}^3$ — безразмерный множитель, $X = R_{kp}/R_{kp}$, R_{k0} — критический радиус ядра в момент времени $t=0$, $q_0 t^{n-1}$ — мощность источников вещества при $t \rightarrow \infty$, Δ_0 — пересыщение к началу коалесценции.

Предполагая, что рост ядра новой фазы осуществляется за счет движения выходящих на его поверхность винтовых дислокаций, скорость роста dR/dt ядра найдем из уравнений

$$\frac{dR}{dt} = Dw \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (7)$$

— первый закон Фика,

$$\nabla^2 c = 0 \quad (8)$$

— квазистационарное уравнение диффузии вблизи ядра с граничными условиями

$$c|_{r \rightarrow \infty} = c_{\infty} + \overline{\Delta c}, \quad (9)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = \beta_{cr} \frac{h}{\lambda(R)} (c(R) - c_R), \quad (10)$$

где $c(r, t)$ — концентрация диффундирующего вещества на расстоянии r от центра ядра в момент времени t , D — коэффициент диффузии, w — объем атома, $c_R = c_{\infty} + Z\sigma_{wco}/(kTR)$ — равновесная концентрация атомов у поверхности ядра радиуса R , $\beta_{cr} = \omega (a/\lambda_n) \exp(-E/kT)$ (см. [4]), $h \sim a$ — ширина диффузионного поля ступени, $\lambda(R)$ — среднее расстояние между ступенями на поверхности ядра радиуса R , a — параметр кристаллической решетки.

Множитель $h/\lambda(R)$ соответствует доле поверхностных узлов кристаллической решетки, способных к росту [5].

С учетом полученного Кабрера и Левиным соотношения $\lambda = 19r_c$ между расстоянием λ и радиусом r_c критического двумерного зародыша и формулы (4) перепишем граничное условие (10) в виде

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = \Lambda (c(R) - c_R) (c(R) - c_{\infty}), \quad (11)$$

где

$$\Lambda = \beta_{\text{ст}} \frac{kT}{19\sigma_{\text{ст}}\omega c_{\infty}} h.$$

Решая систему уравнений (7)—(9), (11) для скорости послойного роста, лимитируемого граничной кинетикой, получаем

$$\frac{dR}{dt} = \beta_{\text{ст}} \omega \frac{2}{19} h \frac{\sigma}{\sigma_{\text{ст}}} \frac{2\sigma\omega c_{\infty}}{kT} \left(\frac{R}{R_{\text{кр}}} - 1 \right) \frac{R}{R_{\text{кр}}} \frac{1}{R^2} \quad (12)$$

при

$$D \gg \beta_{\text{ст}} \frac{2}{19} h.$$

В случае диффузионно-лимитируемого роста выражение для скорости dR/dt не зависит от механизма роста и решение задачи совпадает с полученным в [1, 2].

Уравнения (5), (6), (12) составляют полную систему уравнений для описания кинетики диффузионной коалесценции твердых растворов при послойном росте ядер новой фазы.

Для исследования температурной коалесценции [3] ядер новой фазы, образовавшихся при кристаллизации однокомпонентного расплава и растущих послойно, воспользуемся аналогией между температурной и диффузионной коалесценцией и выпишем основную систему уравнений для функции распределения ядер по радиусам $f(R, t)$. Она включает в себя уравнение (5), уравнение баланса тепла

$$1 + \frac{q_0}{Q_0 n} t^n = \frac{1}{X} + \frac{\kappa}{Q_0} \int_0^{\infty} f(R, t) R^3 dR \quad (13)$$

и уравнение для скорости роста, лимитируемого граничной кинетикой

$$\frac{dR}{dt} = \beta_T \frac{2}{19} h \frac{\sigma}{\sigma_{\text{ст}}} \frac{2\sigma T_k}{L\rho_s} \left(\frac{R}{R_{\text{кр}}} - 1 \right) \frac{R}{R_{\text{кр}}} \frac{1}{R^2} \quad (14)$$

при

$$k_L > \beta_T L\rho_s \frac{2}{19} h \frac{\sigma}{\sigma_{\text{ст}}} \frac{R}{R_{\text{кр}}}.$$

Здесь Q_0 — разница между количеством тепла в расплаве при T_k и $T_k - \Delta T$ к моменту начала коалесценции; $q_0 t^{n-1}$ — мощность объемных стоков тепла при $t \rightarrow \infty$; β_T — коэффициент, характеризующий кинетику перехода атомов из жидкой фазы в твердую; κ_L — коэффициент теплопроводности расплава,

$$\kappa = (4\pi/3) L\rho_s R_{k0}^3.$$

2. Затухающие источники вещества и стоки тепла ($n < 1$).

Для решения системы уравнений (5), (6), (12) или (5), (13), (14) и нахождения асимптотических функций распределения и законов изменения во времени критического радиуса и пересыщения (количества тепла) применяем разработанный в [1, 2] метод и переходим к новым переменным.

В переменных u , τ уравнения (12), (14) запишутся следующим образом:

$$\frac{du^3}{d\tau} = \gamma u (u - 1) - u^3, \quad (15)$$

где

$$\gamma = \frac{A}{R_{k0}^3} \frac{dt}{dx^3}, \quad u = R/R_{кр}, \quad \tau = \ln x^3, \quad x = R/R_{k0}, \quad A = 3\beta_{cr} w \frac{2}{19} h \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} \frac{2\sigma w c_{\infty}}{kT}$$

для диффузионной коалесценции и

$$A = 3\beta_{cr} \frac{2}{19} h \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} \frac{2\sigma T_k}{l\rho_s}$$

для температурной.

Анализ поведения функции γ при $\tau \rightarrow \infty$ [2] позволяет заключить, что $\gamma \rightarrow \rightarrow \gamma_0 = 4$ при $\tau \rightarrow \infty$.

Из (16) следует, что увеличение со временем критического радиуса ядра и уменьшение пересыщения (количества тепла) подчиняются законам

$$R_{кр}^3 = R_{k0}^3 + \frac{A}{\gamma_0} t,$$

$$\Delta c = \Delta_0 / \left(1 + \frac{A}{\gamma_0 R_{k0}^3} t \right)^{1/3},$$

$$Q = Q_0 / \left(1 + \frac{A}{\gamma_0 R_{k0}^3} t \right)^{1/3}.$$

Асимптотические функции распределения ядер по размерам ищем аналогично [2, 3]

$$f(R, t) = N(t) P(u) / R_{кр},$$

где $N(t) = c / (1 - n) (1 + A/\gamma_0 R_{k0}^3 t)^{n-1}$ — плотность центров новой фазы, $P(u)$ — плотность вероятности для ядра иметь относительный размер u ,

$$P(u) = \begin{cases} \frac{(1-n)(2e)^{3(1-n)} \cdot 3u \exp\left\{-\frac{6(1-n)}{2-u}\right\}}{(2-u)^{5-3n}}, & 0 \leq u < 2, \\ 0, & u \geq 2, \end{cases}$$

$$c = \left[\chi^* \int_0^{u_0} e^{(n-1)\psi} \frac{u^3}{g(u)} du \right]^{-1},$$

$$\chi^* = \chi \frac{n}{q_0} \left(\frac{A}{\gamma_0 R_{k0}^3} \right)^n, \quad \psi(u) = \int_0^u \frac{du}{g(u)}.$$

3. Незатухающие источники вещества и стоки тепла ($n > 1$)

В случае незатухающих источников вещества и стоков тепла функция распределения ядер по размерам приобретает δ -образный вид

$$f(R, t) = N(0) \delta(R - R_{cr}) / R_{k0},$$

где $R_{cr} = R_{кр} u_{cr}$; $N(0)$ — число частиц новой фазы, захваченных в режим роста.

Полагаем, что $\gamma \sim \gamma_\infty$ при $t \rightarrow \infty$ и в общем случае $\gamma_\infty = \text{const } t^N$, $N > 0$. Решая совместно уравнение баланса и уравнение движения в пространстве относительных размеров (15) с учетом δ -образного характера функции распределения, определяем значение u_{cr}

$$u_{cr} = \gamma_\infty \left\{ 1 + 3 \frac{N}{1 - N} \right\}^{-1},$$

причем

$$\gamma_\infty = \text{const } t^N,$$

$$N = (n - 1) / 2,$$

$$\text{const} = \left[\frac{3 - n}{2} \frac{R_{k0}^3}{A} \right]^{1/2} \left[\frac{n}{q_0} \kappa B N_0 \right]^{-1/2},$$

$$B = \left\{ 1 + 3 \frac{N}{1 - N} \right\}^{-3}.$$

Закон изменения со временем критического радиуса

$$R_{кр} = \left(\frac{2}{3 - n} \frac{A}{R_{k0}^3} \right)^{1/2} \left(\frac{n}{q_0} \kappa B N_0 \right)^{1/6} R_{k0} t^{\frac{3-n}{6}}, \quad R_{кр} > R_{k0}.$$

В случае постоянных источников ($n = 1$) $\gamma \rightarrow \gamma_\infty = \text{const}$ при $t \rightarrow \infty$,

$$u_{cr} = \text{const} = \sqrt{\frac{R_{k0}^3 q_0}{A k N_0}},$$

$$R_{кр} = \left(\frac{A}{R_{k0}^3} \right)^{1/2} \left(\frac{k N_0}{q_0} \right)^{1/6} R_{k0} t.$$

Асимптотики функций распределения имеют δ -образный характер при

$$|\tau| = |\ln x^3| = \left| \ln \left(\frac{R_{кр}}{R_{k0}} \right) \right| \gg 1, \quad R_{кр} \gg R_{k0},$$

а также при обязательном выполнении условий $1 < n < 3$.

При этом на мощность источников накладываются ограничения

$$B^{1/3} \ll \frac{1}{n-1} \ln \left\{ \left(N_0^{1/3} \frac{A}{R_{k0}^3} \frac{2}{3-n} \right)^n \frac{nkB}{q_0} \right\}.$$

Как следует из формулы (10), смена нормального механизма роста послойным должна происходить при пересыщениях $\Delta c \sim 19\sigma_{cr}w_{c0}/(kTa)$ в случае распада твердых растворов и переохлаждениях $\Delta T \sim 19\sigma_{cr}T_{cr}/(L\rho_s a)$ в случае кристаллизации однокомпонентных расплавов.

Получаемые в условиях послойного роста ядер новой фазы кристаллы менее совершенны, чем при нормальном росте ядер.

Отметим, что для создания однородного по структуре слитка в рассматриваемом случае могут быть использованы источники вещества (стоки тепла) не только с показателем $n \geq 3/2$, как при нормальном росте ядер, но и с $n \geq 1$.

Приведенные в настоящей работе зависимости важны для управления ростом монокристаллов из жидкой фазы и распадом твердых растворов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю. С. Кагановскому и В. В. Слёзову за интерес к работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Лифшиц И. М., Слезов В. В. ЖЭТФ. 1958. Т. 35. № 2. С. 479—488.
- [2] Слезов В. В., Шикин В. Б. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 1. С. 7—15.
- [3] Кукушкин С. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2987—2991.
- [4] Современная кристаллография. В 4-х т. М.: Наука, 1980. Т. 3. 407 с.
- [5] Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 542 с.
- [6] Гегузин Я. Е., Кружанов В. С., Старухина Л. В. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 4. С. 990—993.
- [7] Псарев В. И. // ФММ. 1966. Т. 21. № 5. С. 750—753.
- [8] Wynblatt P., Gjostein N. A. // Acta Metallurgica. 1976. V. 24. P. 1165—1174.

Санкт-Петербургский филиал
института машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН

Поступило в Редакцию
4 сентября 1991 г.