

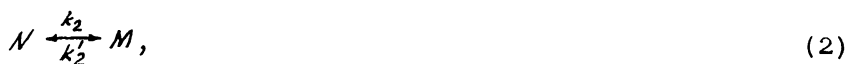
01; 05

© 1992

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА  
К ЭВОЛЮЦИИ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.П. П р о к о п ь е в

В [1-5] обсуждались возможности синергетического подхода к эволюции свойств некоторых материалов электронной техники. Было показано, что наиболее вероятными переходами свойств (толщина  $d_{ок}$  слоя  $SiO_2$  на поверхности кремния, концентрации  $C_{S,i}$  собственных и примесных атомов в кремнии) являются переходы типа переключений по принципу „все или ничего“ [6, 7]. К таким переходам, в частности, относятся неравновесные фазовые переходы первого и второго рода величин  $d_{ок}$  и  $C_{S,i}$  в результате протекания химических реакций в твердых телах. Ниже рассматривается общий синергетический подход к эволюции свойств технически важных материалов, связанный с появлением в материале некоей новой фазы, нарушающей его основные свойства. Пусть  $M$  – исходный материал, обладающий заданными свойствами,  $M^*$  – некое промежуточное активированное состояние материала, образующееся под влиянием внешних воздействий, а  $N$  – вновь образующаяся фаза материала, нарушающая присущие ему свойства. Предположим, что между этими ингредиентами материала при определенных условиях гомогенности и изотермичности возможно протекание квазихимических реакций типа Шлегля [8]:



Здесь полагается, что  $M^*$ ,  $N$  и  $M$  являются средними концентрациями ингредиентов, а  $k_i$  – соответствующие константы скоростей реакций типа (1) – (4). Используя известные методы [6-8], можно показать, что  $N$  может совершать переходы по принципу „все или ничего“ типа неравновесных фазовых переходов первого и второго рода. Действительно, скорость изменения  $N$  со временем  $\dot{N} = dN/dt$  по [6-8] можем записать в виде

$$\dot{N} = r_1 + r_2 = \varphi(N). \quad (5)$$

В случае процессов (1), (2)

$$\varphi(N) = -N^2 + (1-\beta)N + \gamma, \quad (6)$$

а в случае (3), (4)

$$\varphi(N) = -N^3 + 3N^2 - \beta N + \gamma. \quad (7)$$

Здесь, согласно [7], введены обозначения

$$k_1' = 1, \quad k_1 M = 1, \quad k_2 = \beta, \quad k_2' M = \gamma \quad (8)$$

в случае реакций (1) и (2) и

$$k_1' = 1, \quad k_1 M^* = 3, \quad k_2 = \beta, \quad k_2' M = \gamma \quad (9)$$

в случае реакций (3) и (4).

В стационарном состоянии из выражения (6) следует

$$\gamma = N^2 - (1-\beta)N \equiv \psi(N). \quad (10)$$

В случае  $\gamma = k_2' M = 0$  получаем из (10) выражение (11), описывающее переходы

$$N = \begin{cases} 1 - \beta & \text{для } \beta < 1, \\ 0 & \text{для } \beta > 1. \end{cases} \quad (11)$$

Естественно, что для безопасной работы материала величина  $N$  должна быть равной нулю, т.е. необходимо, чтобы  $k_2 > 1$ .

Нетрудно видеть, что переходы  $N$  типа (11) соответствуют фазовому переходу второго рода, например, в ферромагнетике, т.к. намагниченность  $M_{\phi}$ , напряженность магнитного поля  $H$  и температура  $T$  могут быть сопоставлены с величинами  $N$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ . Этот фазовый переход имеет место при  $H = 0$ , что в нашем случае есть  $\gamma = 0$ . Как и в случае  $M_{\phi} = 0$  при  $T > T_{\text{кр}}$ , наш случай есть  $N = 0$  при  $\beta > 1$ . Более того, решая по методу Хакена [7] уравнение (5) с граничным условием  $N(t) = N(0) = N_0$ , можем найти  $N(t)$ . Эволюция же во времени приводит  $N(t)/t \rightarrow \infty$  к значениям  $N(\infty)$  типа (11) при различных  $\beta$ .

Далее, из соотношений (5), (7) следует, что для конкретных значений величин  $\beta$ ,  $\gamma$  имеются три положительные вещественные значения  $N_1, N_2, N_3$ , для которых  $\dot{N} = 0$ . Это не что иное, как стационарные состояния. Диаграмма стационарных состояний дается уравнением

$$\gamma = N^3 - 3N^2 + \beta N \equiv \psi(N). \quad (12)$$

Из этого выражения следует, что существует критическое значение  $\beta_c$ , для которого три значения  $N_1, N_2, N_3$  сливаются в одну точку, а именно

$$\beta_c = 3. \quad (13)$$

В этой критической точке

$$N_c = 1, \quad \gamma = 1. \quad (14)$$

Диаграмма  $\psi(N) - \gamma$  подобна диаграмме равновесных состояний уравнения Ван-дер-Ваальса газа, если считать, что  $N, \gamma, \beta$  соответствуют концентрации  $\nu^{-1}$ , давлению  $p$  и  $RT$ , где  $R$  - универсальная газовая постоянная. При соответствующем выборе единиц критические величины (корни) есть

$$\nu_c = 1, \quad p_c = 1, \quad RT_c = 8/3, \quad (15)$$

так что уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$p = \left(1 - \frac{N}{3}\right)^{-1} \psi(N). \quad (16)$$

Адекватный (9) выбор единиц приводит (16) к уравнению

$$p = \psi(N). \quad (17)$$

Таким образом, получается полная аналогия, если переход между двумя стабильными состояниями  $N$  назвать фазовым переходом первого рода.

Теперь, если реакции (3), (4), протекающие в материале, приводят к неоднородному распределению  $N$ , то необходимо учитывать наряду с процессами химического превращения диффузию  $N$ . В этом случае для одномерного случая можно записать

$$\dot{N} = D \frac{d^2 N}{dz^2} + \varphi(N), \quad (18)$$

где  $\mathcal{D}$  — коэффициент диффузии, а

$$\varphi(N) = \frac{\partial}{\partial N} \Phi(N). \quad (19)$$

В стационарном состоянии имеем

$$\mathcal{D} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} = - \frac{\partial}{\partial N} \Phi(N), \quad (20)$$

где  $\Phi(N)$  равна

$$\Phi(N) = -\frac{1}{4} N^4 + N^3 - \frac{\beta}{2} N^2 + \gamma N. \quad (21)$$

Видим, что уравнение (20) имеет ту же структуру, что и одномерное уравнение движения материальной точки в механике с массой  $m$  в поле потенциала  $\Phi(N)$ . Это видно из сопоставления координаты  $x$  и  $N$ , времени  $t$  и координаты  $z$ , причем  $m \leftrightarrow \mathcal{D}$ .

Подробное исследование уравнения (20) было проведено Шлеглем [8]. Показано, что учет диффузии в (20) наряду с реакциями (3) и (4) может давать различные «фазы»  $N$ . Это могут быть состояния типа «капелек» жидкости или «пузырьков» газа. Получены условия сосуществования фаз, описываемые уравнением движения (20). При наличии гомогенных фаз  $N$  в материале разделяется на малые «капельки» или «пузырьки», которые при некотором критическом значении их радиусов с определенным значением  $r_c$  будут уменьшаться или исчезать.

Таким образом, фаза материала  $N$ , нарушающая основные свойства материала  $M$ , под влиянием внешних воздействий (поток энергии или поток вещества) может претерпевать сложные динамические превращения, приводящие к неустойчивостям, создающими переходы к множественным стационарным состояниям и к пространственным структурам, образуемым фазой  $N$ . Как отмечают Пригожин и Николис [9], механические свойства технически важных материалов невозможно рассматривать на чисто механической основе. Их следует рассматривать как часть общей проблематики нелинейных динамических систем, работающих вдали от равновесия. Осознание этого обстоятельства уже само по себе представляет существенное продвижение в области науки о материалах. Проведенное выше рассмотрение эволюции свойства технически важных материалов на основании простых моделей Шлегля, подтверждает этот постулат Пригожина и Николиса. Это может явиться вкладом в науку о старении (т.е. процесс эволюции при эксплуатации) технически важных материалов (металлы, сплавы, стекла, полимеры, различные спецматериалы ядерной, термоядерной, космической и электронной тех-

ники и т.д.) и биополимеров и прочих „биологических материалов“. Качественные выводы настоящей работы могут служить основой анализа специальных экспериментов по изучению эволюции свойств различных материалов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] П р о к о п ь е в Е.П. О геттерировании и синергетическом подходе в проблеме кремния. М.: НИИ Материаловед., 1991. 71 с. Деп. в ВИНТИ 5.07.91. № 2886-В91.
- [2] П р о к о п ь е в Е.П. Исследование сложных систем на примере стохастических моделей неравновесных фазовых переходов химических реакций в твердых телах и модели Минна рождения и эволюции вселенной и/или вселенных. М.: НИИ Материаловедения, 1992. 30 с. Деп. в ВИНТИ 6.04.92. № 1162-В92.
- [3] П р о к о п ь е в Е.П. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1991. В. 8. С. 77-78.
- [4] П р о к о п ь е в Е.П. О познании сложных систем. Самоорганизация в неравновесных твердых телах. М.: НИИ Материаловедения, 1991. 57 с. Деп. в ЦНИИ „Электроника“. Р-5436.
- [5] П р о к о п ь е в Е.П. Возможные химические реакции для случая неравновесных фазовых переходов в атмосфере дефектов кремния. Физ. и хим. обработки материалов. 1992. В. 4. С. 107-111.
- [6] Н и к о л и с Г., П р и г о ж и н И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 517 с.
- [7] Х а к е н Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
- [8] S c h l ö g l P. // Z. Physik. 1972. V. 253. N 1. P. 147-161.
- [9] Н и к о л и с Г., П р и г о ж и н И. Познание сложного. Введение. М.: Мир, 342 с. Гл. 6, с. 251.

Поступило в Редакцию  
17 июля 1992 г.