

01;05

Кинетика коалесценции при фазовом переходе в микрокристаллах

© И.Е. Яковлев

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 6 декабря 1995 г.)

В последние годы исследователи, работающие в области физики твердого тела, проявляют значительный интерес к средам, содержащим микрокристаллические включения. Характеристики подобных веществ определяются составом таких включений, их формой и распределением по размерам. Один из методов формирования сред с микрокристаллами состоит в создании пересыщенного твердого раствора, например полупроводникового в стеклянной матрице, и последующем его фазовом распаде с образованием микрокристаллитов [1]. Процесс роста подобных включений в изотропных матрицах рассмотрен в работе [2], где получено аналитическое выражение для функции распределения изотропных зерен по размерам на этапе коалесценции. Однако в экспериментах [3] обнаружено, что в некоторых случаях распределение, формирующееся на этом этапе, существенно отличается от ожидаемого [2]. Кроме того, в экспериментах [4,5] зарегистрирован фазовый переход, происходящий в микрокристаллах в процессе роста. Целью настоящей работы является исследование характера возможного влияния подобных фазовых переходов на формирование распределений микрокристаллов по размерам на стадии коалесценции.

Наличие фазового перехода в микрокристалле в процессе его роста можно объяснить из качественных соображений. Полная энергия микрокристалла в матрице стекла складывается из его внутренней энергии и энергии границы. При малых размерах зерна полная энергия будет в основном определяться энергией границы и энергетически более выгодной (обладающей наименьшей энергией) будет конфигурация системы микрокристалл-матрица, при которой рассогласование пространственных структур микрокристалла и матрицы стекла минимально. Например, из экспериментов [4] следует, что кубическая структура зерна "ближе" к структуре изотропной матрицы. В области больших размеров микрокристаллов полная энергия в основном определяется внутренней энергией включения и более выгодной является конфигурация, при которой зерна имеют структуру объемного кристалла. Так, гексагональная модификация ряда микрокристаллов типа A_2B_6 оказывается предпочтительной по сравнению с также допустимой кубической [6]. Таким образом, при увеличении размера микрокристалла возможна перестройка его кристаллической решетки. Чем "жестче" матрица стекла, т.е. чем больше плотность энергии границы микрокристалл-матрица, тем при больших размерах микрокристалла будет на-

блюдаться изменение его структуры, которое по сути является фазовым переходом второго рода. Подобный фазовый переход экспериментально наблюдался именно в "жестких" силикатных стеклах [4].

Момент фазового перехода можно оценить из следующих соображений. Пусть $\varepsilon_{a,b}$ — плотность объемной энергии включения, имеющего структуру **a** или **b**; $\sigma_{a,b}$ — плотность энергии границы включения (со структурой **a** или **b**) с матрицей, тогда полная энергия включения $E_{a,b}$ есть

$$E_i = \frac{3}{4} \pi r^3 \varepsilon_i + 4\pi r^2 \sigma_i, \quad i = a, b, \quad (1)$$

где r — радиус включения.

Пусть изменение структуры микрокристалла от **a** к **b** происходит при достижении им размера r_0 , тогда при $r < r_0$ полная энергия включения со структурой типа **a** меньше полной энергии такого же по размеру микрокристалла со структурой типа **b** ($E_a < E_b$), а при $r > r_0$ выполняется обратное соотношение $E_a > E_b$, т.е. величина r_0 соответствует условию $E_a = E_b$. Следовательно,

$$r_0 = 3 \frac{\sigma_b - \sigma_a}{\varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (2)$$

Необходимым условием существования фазового перехода будет

$$(\varepsilon_a - \varepsilon_b)(\sigma_b - \sigma_a) > 0, \quad (3)$$

что означает, что структура зерна, выгодная с точки зрения внутренней энергии, должна быть невыгодной с точки зрения энергии поверхностной, и наоборот.

Для исследования процесса коалесценции на фоне фазового перехода было применено численное моделирование. При построении модели предполагалось, что зерна имеют сферическую форму; отдельные микрокристаллы не взаимодействуют ввиду их малости и большого расстояния между ними (как правило, это предположение выполняется: например, для стекол, допированных микрокристаллами полупроводника типа A_2B_6 , концентрация полупроводниковой фазы не превышает 1–2% [3]); внешние условия остаются неизменными.

Для скорости роста зерен вне области перестройки их структуры использовалось стандартное соотношение [7]

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{D}{r} \left(\Delta - \frac{\alpha}{r} \right), \quad (4)$$

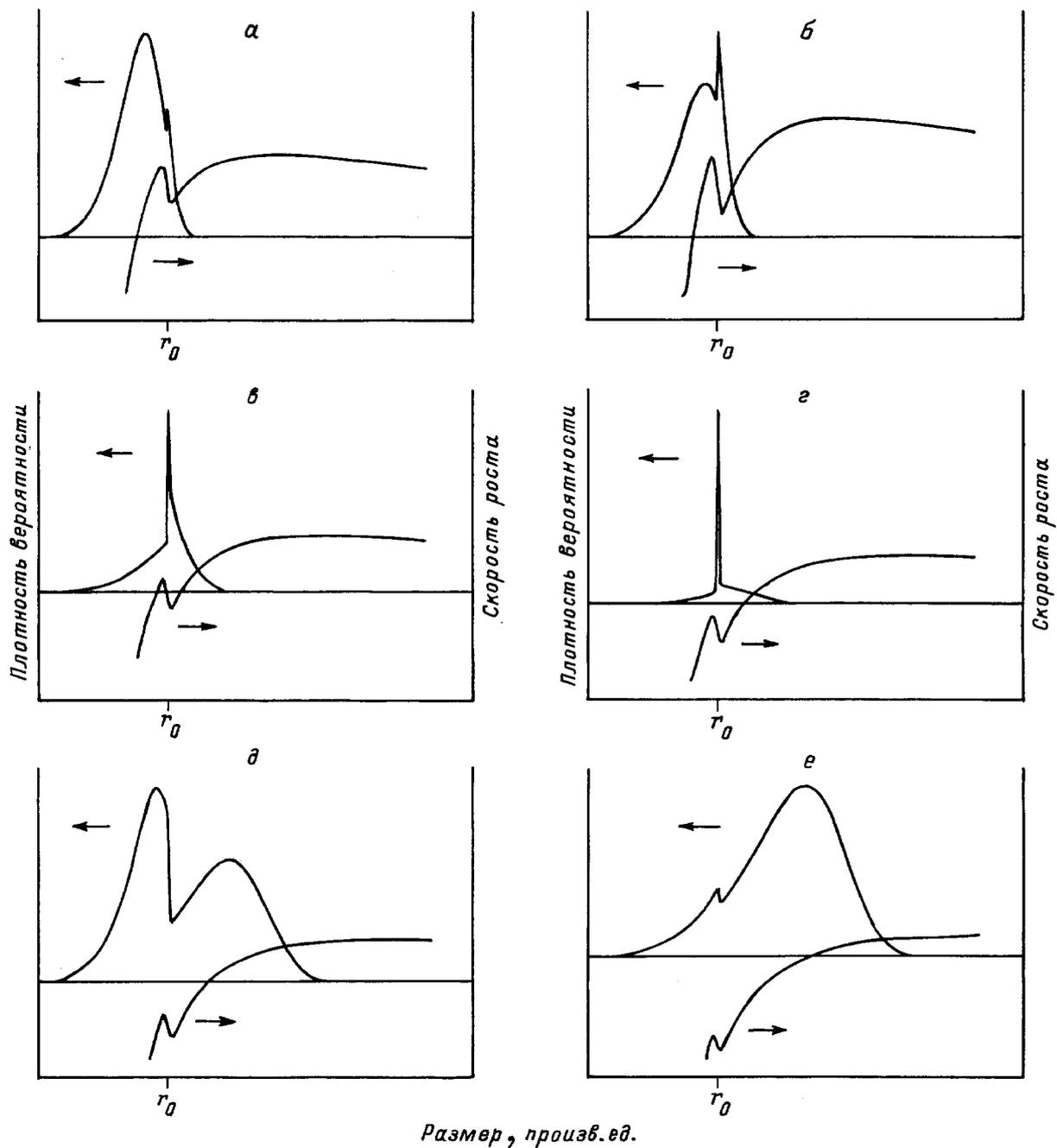


Рис. 1. Функция распределения и скорость роста микрокристаллов на различных стадиях коалесценции.

где r — радиус зерна; D — коэффициент диффузии вещества примеси в стекле; Δ — превышение концентрации твердого раствора над насыщенным; α — коэффициент, пропорциональный плотности поверхностной энергии границы микрокристалл-матрица.

Однако в настоящей модели α — не константа, как было в [2], а некоторая функция радиуса микрокристалла. В результате фазового перехода с трансформацией структуры поверхностная энергия возрастает (переход $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$, $\sigma_{\mathbf{b}} > \sigma_{\mathbf{a}}$), что приводит к увеличению коэффициента α

для микрокристаллов со структурой \mathbf{b} и соответственно уменьшению скорости роста $\partial r/\partial t$ (см. (4)).

В рамках предложенной модели была составлена и численно решена система интегродифференциальных уравнений, описывающих эволюцию ансамбля микрокристаллов на стадии коалесценции при наличии фазового перехода $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$. При этом микронеоднородности среды, приводящие к различию значений r_0 для распределенных в матрице микрокристаллов, учитывались введением "размера переходной области" δr_0 вокруг радиуса фазового перехода r_0 , в которой усредненный по ансамблю

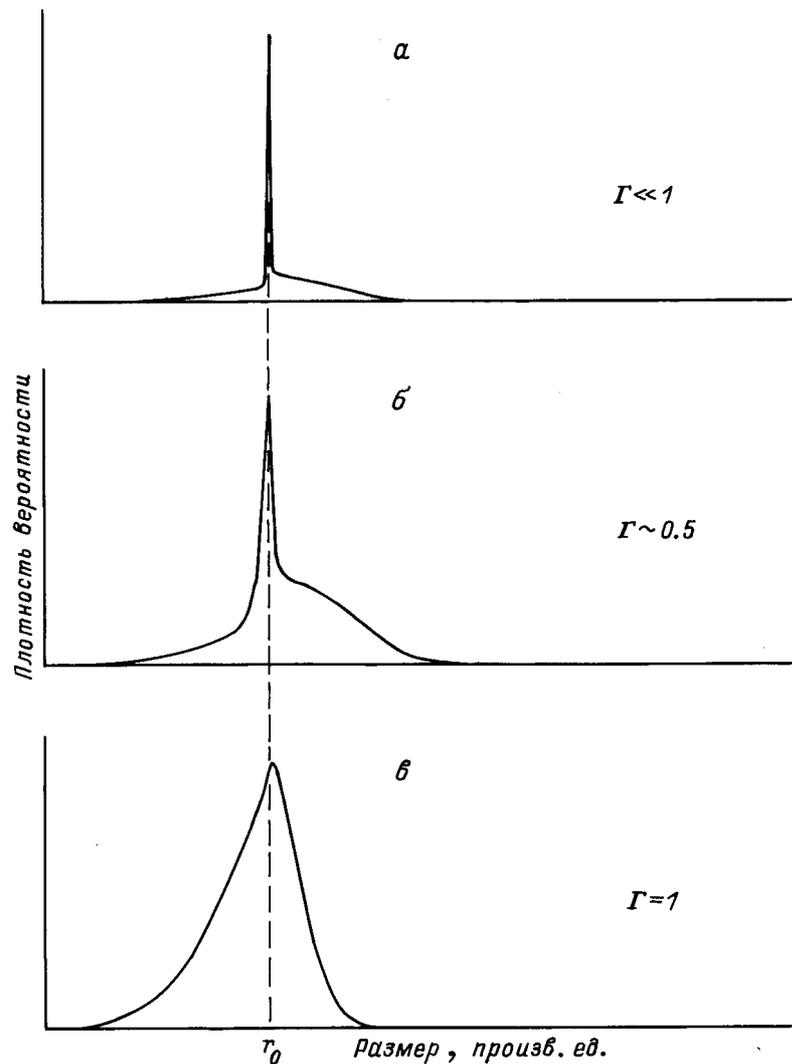


Рис. 2. Характерные функции распределения для процессов с различными параметрами Γ .

коэффициент α менялся от α_a для структуры **a** до α_b для структуры **b** ($\delta r_0/r_0 \ll 1$).

Основные результаты численных расчетов сводятся к следующему.

1. По мере увеличения среднего радиуса микрокристаллов $\langle r \rangle$ функция распределения проходит следующие характерные стадии (на рис. 1 представлены рассчитанные функции распределения и скорости роста микрокристаллов $\partial r/\partial t$ в зависимости от размера r на разных этапах роста): 1) $\langle r \rangle < 2r_0/3$: все микрокристаллы имеют структуру **a**, функция распределения не отличается от функции распределения Лифшица–Слезова [2]; 2) $\langle r \rangle \approx 2/3(r_0 + \delta r_0)$: самые большие микрокристаллы претерпели фазовый переход и имеют структуру **b**, при этом, в связи с тем что скорость роста микрокристаллов типа **b** меньше скорости роста микрокристаллов типа **a**, у функции распределения на правом склоне возникает пик (рис. 1, *a*); 3) $\langle r \rangle \approx (r_0 - \delta r_0)$: пик на правом склоне функции распределения продолжает расти, становится

равным основному максимуму функции распределения для микрокристаллов типа **a** и продолжает увеличиваться (рис. 1, *б*); 4) $\langle r \rangle \approx r_0$: на этой стадии средний размер микрокристаллов практически не меняется, однако увеличивается число зерен со структурой **b**, т.е. претерпевших фазовый переход; это сопровождается следующими изменениями функции распределения: пик распределения продолжает расти (рис. 1, *в*) и распределение переходит в квазимоно-дисперсное (рис. 1, *г*), в дальнейшем из микрокристаллов типа **b**, имеющих размер несколько больше размера фазового перехода r_0 , начинает формироваться распределение типа распределения Лифшица–Слезова [2], при этом микрокристаллы, составлявшие пик монодисперсного распределения, растворяются ($\partial r/\partial t < 0$), вновь трансформируясь в структуру **a**, далее микрокристаллы типа **b** формируют распределение типа распределения Лифшица–Слезова [2] (рис. 1, *д*); 5) $\langle r \rangle \gg r_0$: практически все микрокристаллы имеют структуру **b** и их функция распределения

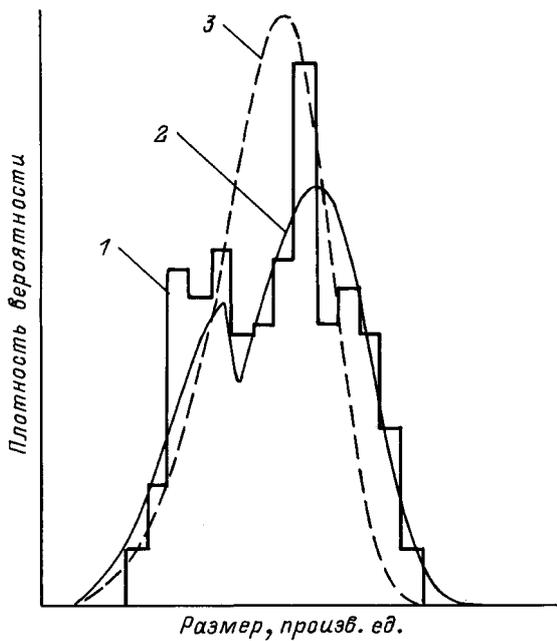


Рис. 3. Экспериментально снятая функция распределения микрокристаллов по размерам (1), рассчитанная функция распределения (2) и функция распределения Лифшица–Слезова (3).

слабо отличается от функции распределения Лифшица–Слезова; незначительная часть микрокристаллов типа *a* образует пик на левом склоне функции распределения (рис. 1, *e*).

2. Четкость выделенных этапов зависит от ”размера переходной области” δr_0 . В процессе моделирования было эмпирически обнаружено, что величина

$$\Gamma = \frac{1}{2} \frac{\alpha_b + \alpha_a}{\alpha_b - \alpha_a} \frac{\delta r_0}{r_0} \quad (5)$$

хорошо описывает различные варианты протекания коалесценции. Для процессов с равными Γ эволюции функций распределения происходят аналогично: при $\Gamma \ll 1$ возможно формирование практически монодисперсных распределений (рис. 2, *a*), при $\Gamma \approx 0.5$ (рис. 2, *b*) результаты расчетов достаточно хорошо совпадают с экспериментом [3] (рис. 3), а при $\Gamma > 1$ (рис. 2, *в*) картина соответствует классической теории коалесценции [2].

3. При сравнении экспериментов [3] и результатов численного моделирования этой экспериментальной ситуации получено оценочное значение $r_0 \sim 3$ нм. Отсюда следует, что в рассматриваемом случае появления особенностей функции распределения, в том числе и квазимонодисперсных распределений, следует ожидать именно в этой области размеров.

Таким образом, на основе численных исследований показано, что фазовый переход на стадии коалесценции микрокристаллов, формирующихся при распаде пересыщенного твердого раствора, может приводить к существенному изменению вида функции распределения этих

микрокристаллов по размерам. Если при фазовом переходе поверхностная энергия микрокристалла испытывает существенное изменение и однородность среды достаточна для того, чтобы область размеров микрокристаллов, в которой происходит фазовый переход, была мала, то возможно формирование близких к монодисперсному распределений микрокристаллов по размерам.

Автор благодарен А.А. Липовскому за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Екимов А.И., Онущенко А.А. // ФТП. 1982. Т. 16. С. 1215–1219.
- [2] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. Вып. 1. С. 479.
- [3] Lipovskii A.A., Nikonov N.V., Kharchenko M.V., Sitnikova A.A. // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2291. P. 327.
- [4] Gurevich S.A., Ekimov A.I., Kudrjavitsev I.A. et al. // Semiconductors. 1994. Vol. 28. P. 486.
- [5] Gakoin T., Train C., Chaput F. et al. // Proc. SPIE. 1992. Vol. 1758. P. 565.
- [6] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979.
- [7] Лифшиц И.М., Питаевский Л.П. // Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. С. 503–516.