

03,11

О скорости термомиграции жидких цилиндрических включений в кристалле в стационарных тепловых условиях

© С.И. Гармашов

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: garmashov@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

На основе модельных представлений о форме сечения жидкого цилиндрического включения, мигрирующего в кристалле под действием градиента температуры в стационарных тепловых условиях, рассчитана и проанализирована зависимость скорости и формы сечения включения от площади его сечения при разных значениях удельной межфазной энергии, степени ее анизотропии и степени затрудненности межфазных процессов. Показана возможность немонотонности зависимости скорости цилиндрического включения от площади и толщины его сечения.

Ключевые слова: термомиграция; жидкие включения; межфазная кинетика; анизотропия межфазной энергии.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48538.19ks

1. Введение

Явление миграции жидкого включения в кристалле под действием градиента температуры (или кратко термомиграция) [1–11] может использоваться как способ получения информации о механизме и кинетике процессов кристаллизации (растворения) [3,6,7,11]. Для интерпретации экспериментальных данных по термомиграции возникает необходимость в математической модели этого процесса. В случае включений в виде плоских прослоек, заключенных между двумя кристаллическими пластинами, модель, позволяющая вычислить скорость термомиграции при разных механизмах межфазных процессов, была впервые предложена в работе [3] и в дальнейшем уточнена учетом различных факторов (см. обзор [6]), в том числе нестационарности тепловых условий [7]. Один из основных выводов, вытекающий из модели [3], состоит в том, что межфазная кинетика ограничивает массоперенос в жидкой фазе, в связи с чем скорость миграции убывает с уменьшением толщины жидких прослоек. Вид такой зависимости при малых толщинах прослоек различен для разных механизмов роста (растворения), что может быть использовано по предложению автора [3] для выявления этих механизмов и параметров, характеризующих их. При этом, как отмечается в работе [7], тепловые условия экспериментов по термомиграции должны быть достаточно стационарными и удовлетворять соответствующим критериям.

В случае включений цилиндрической формы возникает необходимость в учете (помимо межфазной кинетики) капиллярных эффектов, то есть изменения условий равновесия фаз в разных точках межфазной границы в зависимости от ее геометрии и анизотропии удельной межфазной энергии. Результатом моделирования термо-

миграции в таком случае является не только скорость, но и форма поперечного сечения цилиндрического включения, которая, как следует из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, *a*, определяет геометрию перекристаллизованной области. Предложенная в работах [9–11] модель миграции цилиндрического включения достаточно полно учитывает основные факторы, определяющие его скорость и форму — межфазную кинетику, межфазную энергию и их анизотропию.

Цель настоящей работы — анализ зависимостей скорости и формы мигрирующего цилиндрического включения от площади и толщины его сечения, рассчитанных при разной затрудненности межфазных процессов, значениях удельной межфазной энергии и степени ее анизотропии, а также сравнение полученных зависимостей с аналогичными для случая плоских прослоек.

2. Основные допущения используемой модели

Модель формы сечения цилиндрического включения [9–11], используемая в настоящей работе, основана на балансе потоков в разных точках межфазной границы с учетом капиллярных эффектов и межфазной кинетики в предположении, что градиент температуры в жидкой фазе постоянен во времени, однороден и направлен перпендикулярно плотноупакованным плоскостям кристалла; колебаний температуры нет. Кроме того, считается, что анизотропия удельной межфазной энергии описывается зависимостью $\gamma(\varphi)$ вида [11]:

$$\gamma(\varphi) = \gamma_{\min} + (\gamma_{\max} - \gamma_{\min})|\sin \varphi|, \quad (1)$$

где φ — угол между данной плоскостью кристалла и плоскостью с минимальным значением удельной меж-

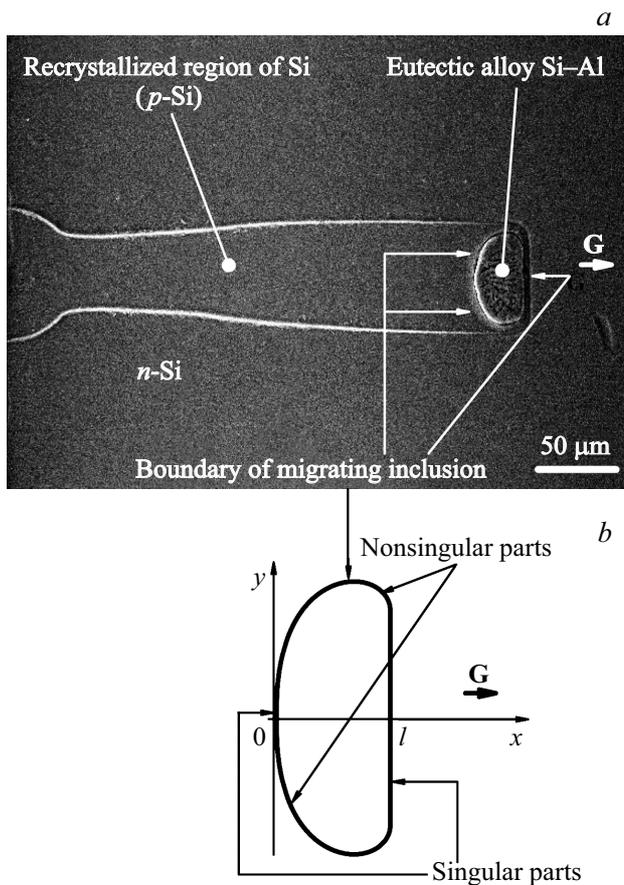


Рис. 1. Вид перекристаллизованной области в пластине кремния после процесса термомиграции жидкого цилиндрического включения состава Si-Al в направлении $\langle 111 \rangle$ под действием градиента температуры $G(a)$ и модельное представление [11] формы сечения цилиндрического включения толщиной l , мигрирующего в направлении оси Ox , с двумя сингулярными (плоскими) и двумя несингулярными (криволинейными) участками межфазной границы (b).

фазной энергии γ_{\min} ; γ_{\max} — максимальное значение удельной межфазной энергии. В этом случае жидкое включение будет ограничено двумя сингулярными (атомно-гладкими, плоскими) и двумя несингулярными (атомно-шероховатыми, криволинейными) участками (рис. 1, b). Предполагается, что на атомно-шероховатых участках межфазные процессы протекают по нормальному механизму с пренебрежимо малым пересыщением (недосыщением), а на атомно-гладких участках — по дислокационному или зародышевому механизмам, описываемым зависимостями скорости границы V от пересыщения (недосыщения) на ней ΔC [3,6] соответственно в виде:

$$V = \mu_{2c(d)} \Delta C^2, \quad (2a)$$

$$V = \mu_{3c(d)} \exp(-\mu_{4c(d)} |\Delta C|^{-1}), \quad (2b)$$

где $\mu_{2c(d)}$, $\mu_{3c(d)}$, $\mu_{4c(d)}$ — кинетические коэффициенты, характеризующие степень затрудненности процессов кристаллизации (растворения).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены результаты расчета зависимости скорости цилиндрического включения V_{ci} от площади его сечения S при разных значениях удельной межфазной энергии γ_{\max} , степени ее анизотропии $\eta = \gamma_{\max}/\gamma_{\min}$ и степени затрудненности межфазных процессов. Видно, что с уменьшением η (приближением к 1) зависимость $V_{ci}(S)$ становится немонотонной, причем степень этой немонотонности выражена сильнее при относительно малых значениях удельной межфазной энергии γ_{\max} (рис. 2) и относительно большой затрудненности процесса растворения (рис. 3). Такое изменение вида $V_{ci}(S)$ обусловлено разной степенью влияния капиллярных эффектов и межфазной кинетики на массоперенос в жидкой фазе. Влияние капиллярных эффектов, стремящихся придать сечению включения равновесную (симметричную) форму согласно зависимости (1), ослабляется с увеличением площади сечения и уменьшением γ_{\max} . В свою очередь межфазные ограничения на сингулярных участках, как отмечалось в [9–11], являются причиной деформации сечения мигрирующего (неравновесного) включения по отношению к его равновесной форме. При этом деформация тем сильнее, чем выше затрудненность межфазных процессов, то есть выше пересыщения (недосыщения) на сингулярных участках межфазной границы, обеспечивающих их движение с заданной скоростью. Поэтому форма малых включений, когда капиллярные эффекты существенны, лишь слегка отличается от равновесной, а скорость миграции возрастает с увеличением площади их сечения, так как при этом увеличивается толщина сечения (размер в направлении миграции), и, следовательно, общий перепад температур между сингулярными гранями. С дальнейшим увеличением площади S капиллярные эффекты ослабевают, и влияние межфазной кинетики становится более заметным: степень деформации сечения включения возрастает вплоть до его уплощения (рис. 2, см. формы сечений включений у линий 6 и 7), а толщина сечения и, соответственно, перепад температур между сингулярными гранями перестают увеличиваться.

Интересно, что с увеличением площади сечения скорость включения и его толщина асимптотически приближаются к некоторым предельным значениям (V_{∞} и l_{∞} , соответственно), причем V_{∞} оказывается (рис. 2, 3, штрихпунктирные линии) меньше диффузионной скорости V_D , соответствующей случаю отсутствия межфазных ограничений (линии 1 на рис. 2 и 3) [3,6]. Предельные значения V_{∞} и l_{∞} могут быть рассчитаны на основе модели [11] с учетом того упрощающего факта, что с увеличением площади сечения включения кривизна криволинейного фронта кристаллизации в точке его стыка с плоским фронтом кристаллизации (при $x = 0$, рис. 1, b) и степень понижения ликвидуса (за счет расширения плоского фронта растворения при $x = l$) стремятся к нулю. В этом случае задача о скорости цилиндрического включения становится аналогичной задаче о скорости плоской прослойки без учета кинетики кристаллизации,

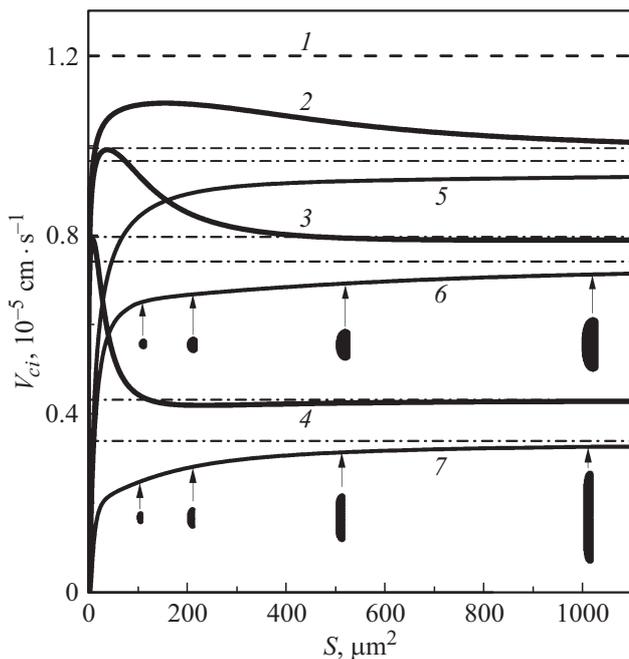


Рис. 2. Рассчитанные зависимости $V_{ci}(S)$ при разных значениях удельной межфазной энергии и степени ее анизотропии: $\gamma_{\text{max}} = 800$ (линии 2, 5), 400 (линии 3, 6), 200 (линии 4, 7) erg/cm^2 и $\eta = 1.05$ (линии 2–4), 1.2 (линии 5–7) (зародышевый механизм: $\mu_{3d(c)} = 10^5 \text{ cm}/\text{s}$; $\mu_{4d} = 0.1 \text{ at.}\%$ и $\mu_{4c} = 0.05 \text{ at.}\%$); линия 1 соответствует случаю отсутствия межфазных ограничений (диффузионная скорость V_D); предельные скорости V_{∞} отмечены штрихпунктирными линиями; формы сечений цилиндрических включений у линий 6 и 7 соответствуют скоростям и площадям сечений, указанным стрелками.

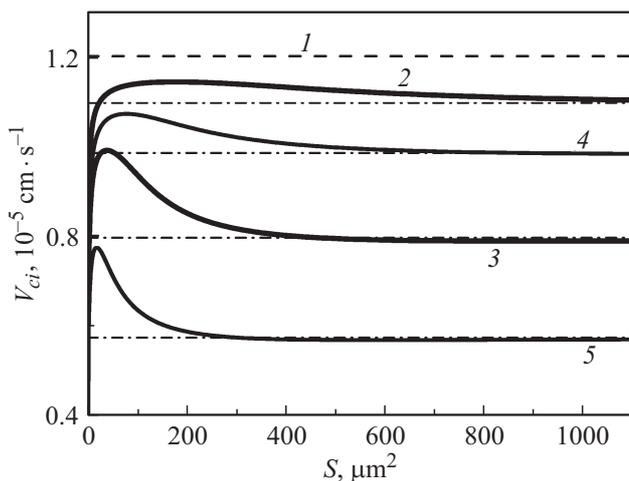


Рис. 3. Рассчитанные зависимости $V_{ci}(S)$ при разных механизмах межфазных процессов и степени их затрудненности: зародышевый механизм — $\mu_{3d(c)} = 10^5 \text{ cm}/\text{s}$; $\mu_{4c} = 0.05 \text{ at.}\%$; $\mu_{4d} = 0.05$ (линия 2) и 0.1 $\text{at.}\%$ (линия 3); дислокационный механизм — $\mu_{2c} = 1.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{at.}\%^{-2}$; $\mu_{2d} = 1.0$ (линия 4) и 0.2 (линия 5) $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{at.}\%^{-2}$; линия 1 соответствует случаю отсутствия межфазных ограничений (диффузионная скорость V_D); предельные скорости V_{∞} отмечены штрихпунктирными линиями; $\gamma_{\text{max}} = 400 \text{ erg}/\text{cm}^2$ и $\eta = 1.05$.

решение которой, согласно модели [3], может быть записано в виде

$$V_{\infty} = V_D \left[1 - \Delta C_{\infty} \left(G l_{\infty} \frac{\partial C}{\partial T} \right)^{-1} \right], \quad (3)$$

где $\Delta C_{\infty} = \frac{4\gamma_{\text{min}}}{l_{\infty}} \frac{\partial C}{\partial P}$ — предельное значение недосыщения на плоском фронте растворения [11]; $V_D = \frac{DG}{C^S - C^L} \frac{\partial C}{\partial T}$ — диффузионная скорость [3,6]; D — коэффициент взаимодиффузии компонентов жидкой фазы; G — градиент температуры в жидкой фазе; $\frac{\partial C}{\partial T}$ — обратный наклон линии ликвидус; $C^S - C^L$ — разность концентраций вещества кристалла в твердой и жидкой фазах; $\frac{\partial C}{\partial P}$ — скорость изменения растворимости вещества кристалла при изменении давления.

С другой стороны, скорость V_{∞} должна также удовлетворять уравнениям (2a) или (2b) (в зависимости от выбранного механизма растворения) при недосыщении, равном ΔC_{∞} . Решая уравнение (3) совместно с (2a) или (2b), получим выражения для предельных скоростей в случае дислокационного и зародышевого механизмов соответственно

$$V_{\infty} = G \frac{\partial C}{\partial T} \left[\frac{C^S - C^L}{D} + \left(4\mu_{2d}\gamma_{\text{min}} \frac{\partial C}{\partial P} \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (4a)$$

$$V_{\infty} = \frac{D}{C^S - C^L} \left[G \frac{\partial C}{\partial T} - \frac{\mu_{4d}^2}{4\gamma_{\text{min}} \ln^2(\mu_{3d} V_{\infty}^{-1})} \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (4b)$$

(заметим, что выражение (4b) представляет собой трансцендентное уравнение, требующее численного решения).

Как следует из модели [3], в случае плоских прослоек жидкой фазы с увеличением ее объема (т.е. толщины прослойки l) влияние межфазной кинетики на массоперенос ослабляется, и скорость миграции приближается к диффузионной скорости V_D . В случае же цилиндрических включений при увеличении объема жидкой фазы (то есть площади поперечного сечения S), как видно из рис. 2, 3 и выражений (4a), (4b), предельные скорости включения меньше V_D , но тем ближе к ней, чем меньше затруднен процесс растворения ($\mu_{2d} \rightarrow \infty$, $\mu_{3d} \rightarrow \infty$, $\mu_{4d} \rightarrow 0$) и чем выше роль капиллярных эффектов ($\gamma_{\text{min}} \rightarrow \infty$).

Представляется интересным сравнить зависимости скорости цилиндрических включений V_{ci} и плоских прослоек V_{fl} от их толщины l при прочих равных условиях. Из результатов расчетов, представленных на рис. 4, следует, что скорость цилиндрических включений (линии 2–7) выше скорости плоских прослоек той же толщины и при прочих равных условиях (линия 8) (заметим, что аналогичная закономерность отмечалась в [9], но для несколько иного вида анизотропии межфазной энергии чем (1)). При этом зависимость $V_{ci}(l)$

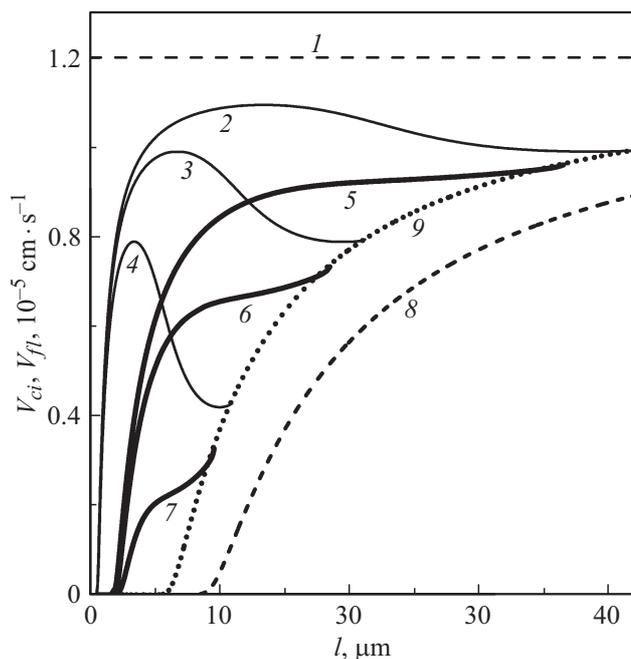


Рис. 4. Рассчитанные зависимости $V_{ci}(l)$ при $\gamma_{\max} = 800$ (линии 2, 5), 400 (линии 3, 6), 200 (линии 4, 7) erg/cm^2 и $\eta = 1.05$ (линии 2–4), 1.2 (линии 5–7) (зародышевый механизм; $\mu_{3d(c)} = 10^5 \text{ cm/s}$; $\mu_{4c} = 0.05 \text{ at.}\%$; $\mu_{4d} = 0.1 \text{ at.}\%$); линии 8 и 9 соответствуют зависимостям скорости плоских прослоек от их толщины $V_{fl}(l)$ в случае зародышевого механизма при $\mu_{3d(c)} = 10^5 \text{ cm/s}$, $\mu_{4d} = 0.1 \text{ at.}\%$ и $\mu_{4c} = 0.05 \text{ at.}\%$ (линия 8), $\mu_{4c} \rightarrow 0$ (линия 9); линия 1 соответствует случаю отсутствия межфазных ограничений (диффузионная скорость V_D).

(как и зависимость $V_{ci}(S)$) может иметь вид кривой с максимумом в отличие от случая плоских прослоек, для которых $V_{fl}(l)$ (рис. 4, линия 8) монотонно возрастающая функция, асимптотически приближающаяся при $l \rightarrow \infty$ к V_D (рис. 4, линия 1).

Поскольку с ростом площади сечения цилиндрического включения его форма уплощается (рис. 2, см. формы сечений включений у линий 6 и 7), а скорость включения и его толщина стремятся к постоянным значениям V_{∞} и l_{∞} , зависимость $V_{ci}(l)$ заканчивается в точке (l_{∞}, V_{∞}) . Как и следовало ожидать из предыдущего изложения, эта точка располагается на зависимости $V_{fl}(l)$ (рис. 4, линия 9) для плоских прослоек, построенной для случая, когда затруднен только процесс растворения (в той же степени, как и для цилиндрических включений), а кинетика кристаллизации не ограничивает массоперенос.

4. Заключение

Из анализа результатов проведенных расчетов следует, что зависимость скорости миграции цилиндрических включений от площади их сечения может быть немонотонной, в частности, убывать с увеличением объема жидкой фазы (площади сечения жидкого включения). Этот

эффект выражен тем сильнее, чем меньше удельная межфазная энергия и степень ее анизотропии, а также чем выше затрудненность процесса растворения. Его следует учитывать при проведении экспериментов по термомиграции, поскольку цилиндрические включения с относительно большой площадью поперечного сечения в определенных условиях могут двигаться медленнее (вплоть до полной остановки), приняв при этом уплощенную форму, чем включения меньших размеров в тех же условиях. Скорость миграции цилиндрических включений с ростом площади их сечения не достигает значения диффузионной скорости, а асимптотически приближается к предельному значению, зависящему от удельной межфазной энергии плоского фронта растворения и затрудненности процесса растворения на нем.

Благодарности

Автор выражает благодарность Н.В. Лянгузову (ИОНЦ РАН) за электронную микроскопию образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.Г. Леммлейн. ДАН СССР **85**, 325 (1952).
- [2] W.G. Pfann. J. Met. **7**, 961 (1955).
- [3] W.A. Tiller. J. Appl. Phys. **34**, 2757 (1963).
- [4] T.R. Anthony, H.E. Cline. J. Appl. Phys. **42**, 3380 (1971).
- [5] Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. Движение макроскопических включений в твердых телах. Металлургия, М. (1971). 344 с.
- [6] В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. Металлургия, М. (1987). 232 с.
- [7] В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов. Нелинейные нестационарные эффекты в процессах массопереноса. Изд.-во Южного федерального ун-та, Ростов н/Д. (2014). 114 с.
- [8] H.E. Cline, T.R. Anthony. J. Appl. Phys. **48**, 5096 (1977).
- [9] S.I. Garmashov, V.Yu. Gershanov. J. Cryst. Growth. **311**, 413 (2009).
- [10] В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов. ЖТФ **85**, 61 (2015).
- [11] С.И. Гармашов. Кристаллография **63**, 827 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская