

Д.В. Бутенко, А.О. Ковальчук

**ПОБУДОВА ПАРАМЕТРИЧНИХ ДІАГРАМ НЕСТАЦІОНАРНОСТІ  
РЕЖИМІВ НУКЛЕАЦІЇ ПРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРШОГО РОДУ ТИПУ  
РОЗПАДУ У ДВОХКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ**

*Проведено критичний аналіз результатів класичної теорії зародкоутворення. Перевірено істинність квазістаціонарного наближення розвитку функції розподілу зародків нової фази за розмірами. Виявлено нестаціонарні режими процесу нуклеації та запропоновано критерій нестаціонарності. На основі побудованої моделі розпаду сплаву в бінарній системі, користуючись запропонованим критерієм, було знайдено граничні термодинамічні характеристики, що обмежують область параметрів «класичних» систем. Побудовано діаграми стаціонарності режимів, що визначають межі стаціонарності режимів нуклеації.*

**Ключові слова:** фазовий перехід, початкові стадії нуклеації, функція розподілу, теорія Зельдовича, квазістаціонарне зародкоутворення.

### **Вступ**

Основи теорії початкових стадій гомогенного зародкоутворення були закладені спочатку Френкелем, Фольмером та пізніше були узагальнені у самоузгодженому вигляді Я. Б. Зельдовичем (1942). Його теорія сьогодні визнана класичною. Вона є основою наших уявлень про початкові стадії фазового переходу першого роду та становить головну доктрину при інтерпретації експериментальних результатів. Ця теорія дозволяє знайти швидкість протікання ранніх стадій зародкоутворення. Між експериментальними значеннями цієї величини та теоретичними оцінками спостерігається неспівпадіння, яке може сягати десятків порядків [1].

Важливою величиною у теорії, що дозволяє говорити про швидкість процесу фазового переходу, є густина потоку в просторі розмірів зародків нової фази (тобто кількість зародків, що «перетнули» певне значення розміру зародка за одиницю часу). Густина потоку визначається для стану стаціонарної нуклеації. Існування такого стану є головним вихідним, неявним (!), припущенням цієї теорії, основні положення якої є наступними [2]: а) в стаціонарному режимі густина потоку залишається постійною величиною; б) склад материнської фази вважається незмінним; в) даний режим характеризується квазістаціонарною функцією густини розподілу зародків за розмірами «steady-state»  $f_{st}$ . При цьому самі зародки вважаються макроскопічними утвореннями для того, щоб було правомірним застосування до них стандартних термодинамічних величин і співвідношень. Проте сьогодні зрозуміло, що таке припущення заздалегідь не виконується, адже розміри критичних зародків у реальних системах, що вимірюються в експериментах та отримуються шляхом комп'ютерних симуляцій, можуть сягати лише

частин нанометра, або кількох атомів. Тому феноменологічні співвідношення для таких кластерів носять лише наближений характер і придатні для якісних оцінок.

Користуючись функцією розподілу, можна визначити кількість зародків нової фази а також її повний об'єм. Зробивши це, можна переконатися у тому, що кількість зародків нової фази та її об'єм у стаціонарному стані формально прямують до нескінченності. Якщо це так, то нова фаза повинна була б виснажити материнську (змінити її склад) ще до встановлення стаціонарного режиму, що природно ставить питання самоузгодженості теорії, адже це суперечить припущенню про сталість складу материнської фази. Тобто теорія потребує уточнення.

Після попереднього дослідження часової поведінки функції розподілу зародків за розмірами, а також на основі даних про поведінку, взятих з літератури (див., наприклад, [3]), була висунута гіпотеза, що теорія Зельдовича може бути застосовною лише у тих випадках, коли пересичення системи не встигає помітно змінитися упродовж встановлення квазістаціонарної функції розподілу на інтервалі у декілька критичних розмірів. Мета, що була поставлена, полягала в знаходженні таких параметрів систем, де припущення теорії про режим з постійною швидкістю нуклеації може бути справедливим.

У ході написання роботи була розроблена чисельна модель для наближеного розрахунку кінетики початкових стадій нуклеації при розпаді бінарного сплаву. Були запропоновані критерії, за якими можна було б визначити, які системи не описуються класичною теорією.

### Основна частина

Головний результат класичної теорії – це знаходження виразу для швидкості процесу зародкоутворення. Інструментом, який використовується для розв'язання цього завдання, виступає функція розподілу  $f(n)$  (кількість зародків нової фази  $dN$ , що мають розмір в межах  $\{n, n + dn\}$ , яка міститься в одиниці об'єму  $V$ ):

$$f(n) = \frac{dN_{n,n+dn}}{dn} \cdot \frac{1}{V}. \quad (1)$$

На шляху знаходження швидкості нуклеації теорія Б.Я. Зельдовича встановлює функцію розподілу, яка відповідає стаціонарному зародкоутворенню. Аналізуючи її, при чисельному розрахунку класичних рівнянь, взятих із [2], можна побачити, що для певних величин фізичних параметрів системи, спостерігається наступне: повний об'єм

зародків нової фази  $\int_0^{\infty} n f_{st}(n) dn$  (Рис. 1) прямує до нескінченності. При цьому  $f_{st}$  може навіть бути немонотонною. Розбіжність інтегралів вказує на несамоузгодженість теорії, адже нова фаза не може мати необмежений об'єм.

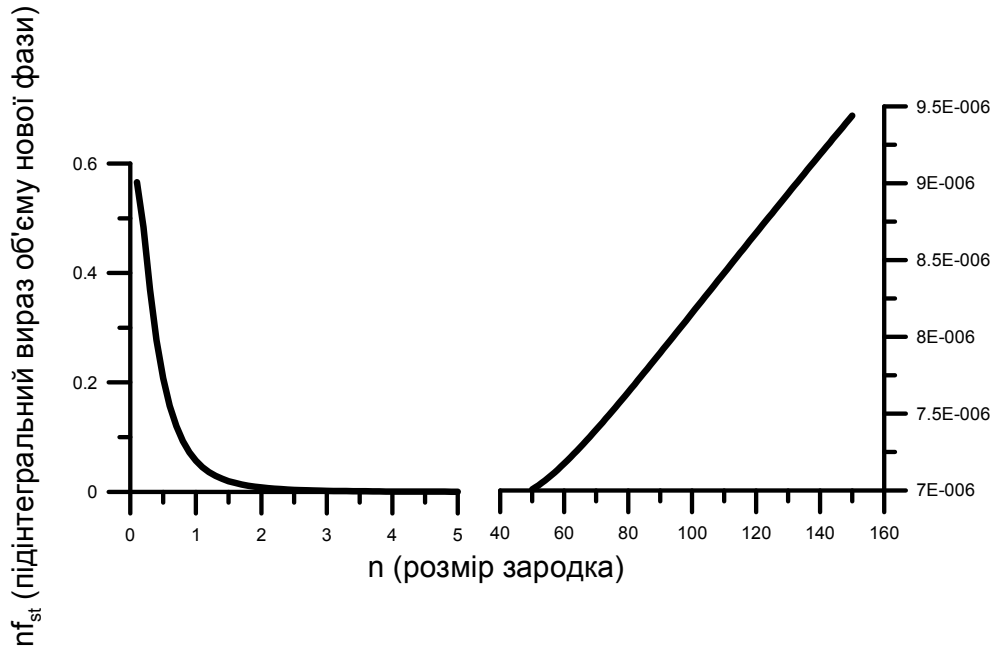


Рис. 1.  $nf_{st}(n)dn$  – підінтегральний вираз об'єму нової фази

Оскільки стаціонарна функція не може бути встановлена на всьому діапазоні розмірів зародків нової фази, припускаємо, що вона встановлюється поступово [3], спочатку для малих кластерів, потім для більших. Було чисельно розв'язане рівняння Фоккера-Планка для функції розподілу. Встановлено, що кінетична функція розподілу з часом прямує до стаціонарної функції розподілу. Нижче представлено графік (рис. 2), що відображає еволюцію відношення кінетичної функції до стаціонарної ( $\frac{f(n)}{f_{steady-state}(n)}$ ). Фронт цієї ерфік-подібної кривої з часом рухається вправо.

Ми можемо ввести наступну апроксимацію: функція розподілу рівна стаціонарній на проміжку  $0 < n < \bar{n}$ , і рівна нулю при  $n > \bar{n}$ :

$$f(n) = \begin{cases} f_{st}(n), & n < \bar{n} \\ 0, & n > \bar{n} \end{cases} \quad (2)$$

Таким чином було встановлено, що на початкових стадіях нуклеації, коли steady-state розподіл не встановився на нескінченності, реальна функція розподілу рівна теоретично знайдений. Це квазі-стаціонарне наближення можна представити наступним чином (Рис. 3)

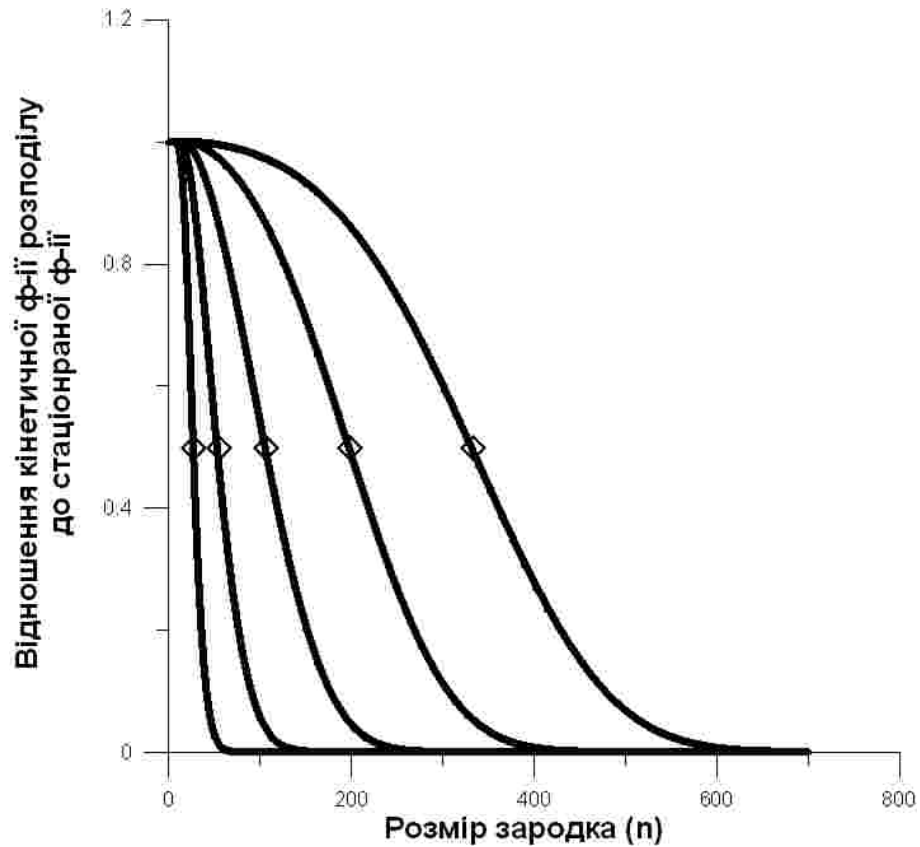


Рис. 2. Зміна в часі відношення часової та стаціонарної функцій розподілу.

Ромбами позначено положення  $n_{front}$

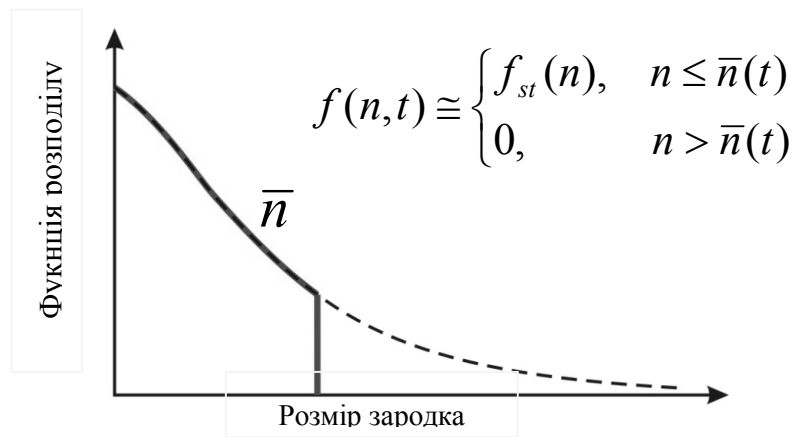


Рис. 3. Квазі-стаціонарне наближення розвитку функції розподілу.

Пунктирна лінія – теоретично знайдена стаціонарна функція розподілу; суцільна лінія – реальна (кінетична) функція розподілу;  $\bar{n}$  – положення фронту (певна характерна величина, що дає інформацію про часову еволюцію функції розподілу)

На нашу думку, у ході встановлення квазістаціонарного режиму зародкоутворення пересичення системи може суттєво зменшуватися, що являє собою значну зміну умов нуклеації і має змінити характер процесу не тільки кількісно, але і якісно [4, 5].

Зі сказаного стає зрозуміло, що, принаймні при деяких умовах (пересичення, поверхневий натяг, об'ємний термодинамічний стимул), режим стаціонарної нуклеації може не реалізовуватися (і тоді із самого початку треба розв'язувати нестационарну задачу), а у випадках, коли класична теорія може бути застосовною, значення початкового пересичення має бути перераховано самоузгодженим чином з урахуванням виснаження матриці до встановлення квазістаціонарного розподілу.

### Модель

Розглядалась бінарна система (містить атоми двох сортів – А і В), вважалось, що відома залежність термодинамічного потенціалу двох фаз від концентрації атомів сорту В. Величини, якими визначався вигляд цієї залежності, наступні:  $x_\alpha$  – рівноважна концентрація материнської фази;  $x_\beta$  – рівноважна концентрація нової фази (багатшої на атоми сорту В);  $g_\alpha$  – значення питомого об'ємного потенціалу Гіббса старої фази для початкової концентрації;  $g_\beta$  – значення питомого потенціалу Гіббса в рівноважній точці для нової фази. На Рис.4 представлено залежність термодинамічного потенціалу двох фаз від концентрації атомів сорту В. Також на рисунку зображена спільна дотична, точки дотику якої відмічають значення рівноважних концентрацій фаз.

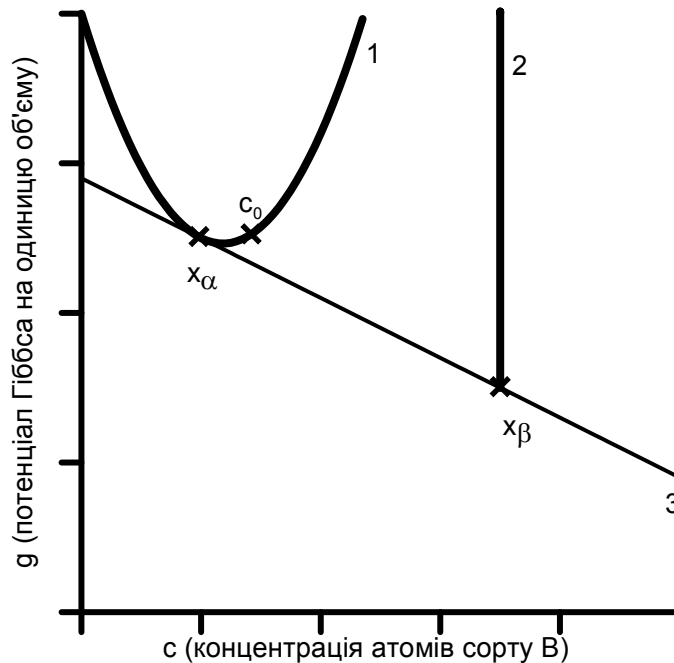


Рис. 4. Схематичне зображення залежності термодинамічного потенціалу Гіббса на одиницю об'єму двох фаз (1 – старої та 2 – нової) від концентрації атомів сорту В та їх спільна дотична (3), за допомогою якої визначаються рівноважні концентрації ( $x_\alpha$  та  $x_\beta$ ).

Нова фаза вважалася стехіометричною, а вираз для старої фази для простоти задавався в квадратичному наближенні:

$$g_{\alpha}(x) = A_1 x^2 + A_2 x, \quad (3)$$

$$\text{де } A_1 = \frac{g_{\beta} - g_{\alpha}}{(x_{\beta} - x_{\alpha})x_{\alpha}} - \frac{g_{\alpha}}{x_{\alpha}^2}, \text{ а } A_2 = \frac{2g_{\alpha}}{x_{\alpha}} - \frac{g_{\beta} - g_{\alpha}}{x_{\beta} - x_{\alpha}}.$$

Тоді зміна потенціалу Гіббса системи при утворенні зародка розміром  $n$  рівна

$$\Delta G(n) = \Omega n \left[ g_{\beta}(x_{\beta}) - g_{\alpha}(x) + \left. \frac{\partial g_{\alpha}}{\partial x} \right|_x (x - x_{\beta}) \right] + 4\pi\sigma \left( \frac{3\Omega}{4\pi} n \right)^{2/3}. \quad (4)$$

Ріст кластерів нової фази вважався дифузійно-обмеженим, тому швидкість росту макроскопічних зародків визначалась наступним чином :

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi D \left[ \left( \frac{3\Omega}{4\pi} n \right)^{1/3} - \left( \frac{3\Omega}{4\pi} n_{cr} \right)^{1/3} \right] (x - x_{\alpha}), \quad (5)$$

де  $D$  - коефіцієнт дифузії.

Обраховувалась зміна пересичення – надлишкової концентрації атомів В у материнській фазі, яка рівна  $\Delta c = \frac{(x_{\beta} - x_{\alpha}) \cdot N}{1 - N}$ , де  $N$  - кількість атомів, що перейшли в нову фазу, вона шукається за допомогою функції розподілу

$$N = \int_0^{\infty} n \cdot f(n) dn = \int_0^{\bar{n}} n \cdot f_{st}(n) dn. \quad (6)$$

Розглянемо граничні значення функції розподілу. Згідно теорії, в нулі вона прямує до рівноважної, що має вигляд  $f_0 \sim \exp(-\frac{\Delta G}{kT})$ , де  $\Delta G$  - зміна потенціалу Гіббса при фазовому переході,  $k$  - стала Больцмана,  $T$  - температура. Коефіцієнт пропорційності визначався з наступних міркувань. Константа перед експонентою відповідає ймовірності утворення в одиниці об'єму материнської фази зародка з заданим складом  $x_{\beta}$ . Ймовірність того, що певний атом в матриці належить сорту А, рівна їх мольній концентрації в матриці ( $x_{A\alpha}$ ). Для утворення зародку нової фази необхідна така їх кількість, що відповідає рівноважній концентрації бета-фази. Ймовірність збирання такої кількості атомів А рівна добутку  $\underbrace{x_{A\alpha} \cdot x_{A\alpha} \cdot x_{A\alpha} \cdot \dots \cdot x_{A\alpha}}_{N_{A\beta}}$ , де  $N_{A\beta}$  - кількість

атомів сорту А в зародку. Для зародка одиничного розміру,  $N_{A\beta} = x_{A\beta}$ , де  $x_{A\beta}$  - рівноважна мольна концентрація атомів А в новій фазі Аналогічно з атомами В. Тоді

загальна ймовірність утворення одноатомного зародка з «потрібним складом»  $x_{A\alpha}^{x_{AB}} \cdot x_{B\alpha}^{x_{BB}}$  [6].

Оскільки функція розподілу формально має значення в нулі, кількість одноатомних зародків  $f(1) = \int_0^1 f(n)dn$ . А враховуючи, що біля нуля  $f(n)$  і  $f_0(n)$  майже рівні – то  $f(1) = \int_0^1 f_0(n)dn$ .

Таким чином гранична умова зліва запишеться наступним чином:

$$x^{x_\beta} (1-x)^{1-x_\beta} = \int_0^1 f_0(n)dn. \quad (7)$$

Врахування закону збереження записується наступним чином:

$$c + \int_1^\infty n \cdot f(n, t)dn = c_0 + \int_1^\infty n \cdot f(n, t=0)dn, \quad (8)$$

де  $c_0$  і  $c$  – це відповідно початкова та поточна концентрації атомів сорту В в матриці,  $\int_1^\infty n \cdot f(n, t=0)dn$  та  $\int_1^\infty n \cdot f(n, t)dn$  – це відповідно кількість атомів нової фази в початковий момент та в момент  $t$

Критерій, за яким визначалась «некласичність» системи, був таким: якщо при проходженні фронту функції (2) від одного критичного до восьми критичних унаслідок збільшення об'єму нової фази пересичення у материнській фазі змінюється більше ніж на 10% від початкового – то система вважається такою, що не може описуватись теорією Зельдовича, а режим нуклеації є нестационарним.

Обрахунки проводились для систем з різними термодинамічними параметрами. Змінювались такі параметри:

- рівноважні концентрації старої та нової фази ( $x_\alpha$  та  $x_\beta$ );
- значення потенціалів Гіббса а) в точці початкового пересичення для старої фази, б) в рівноважній точці для нової фази ( $g_\alpha$  та  $g_\beta$ ).
- значення поверхневого натягу міжфазної границі;
- початкове пересичення в системі.

Для різних систем за названим критерієм були отримані наступні залежності пересичення ( $\Delta x$ ) від поверхневої енергії міжфазної границі ( $\sigma$ ):

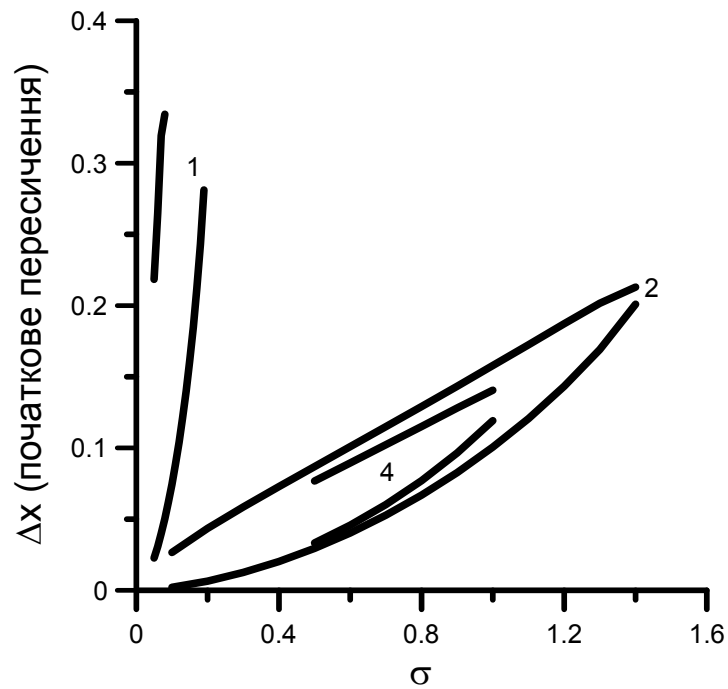
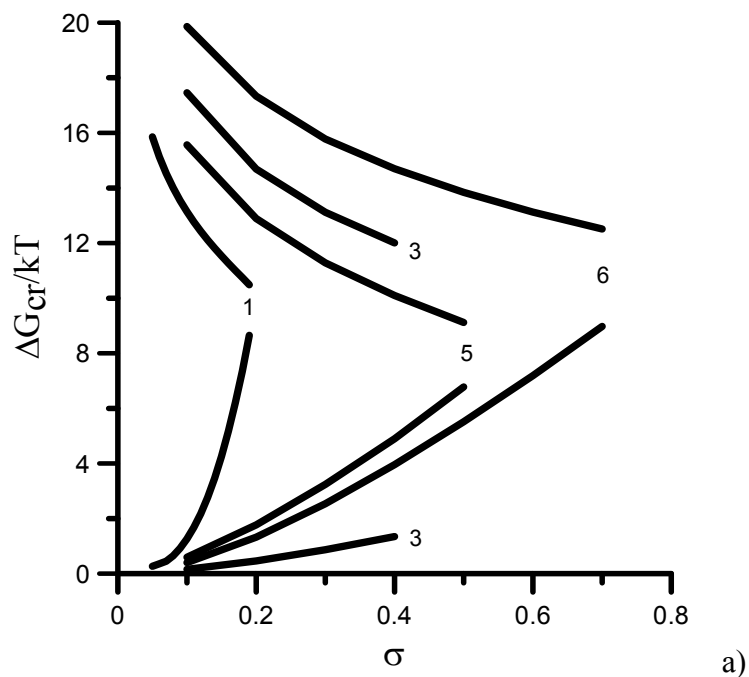


Рис. 5. Залежність початкового пересичення від коефіцієнта поверхневої енергії міжфазної границі (значення параметрів, для яких було отримано ці результати, див. в Таблиці 1).

На основі отриманих даних були побудовані графіки, що відображають залежності зміни потенціалу Гіббса, що відбувається при утворенні зародка критичного розміру ( $\Delta G_{cr}$ ), від поверхневої енергії міжфазної границі ( $\sigma$ ), які відповідають межі «класичної області»:





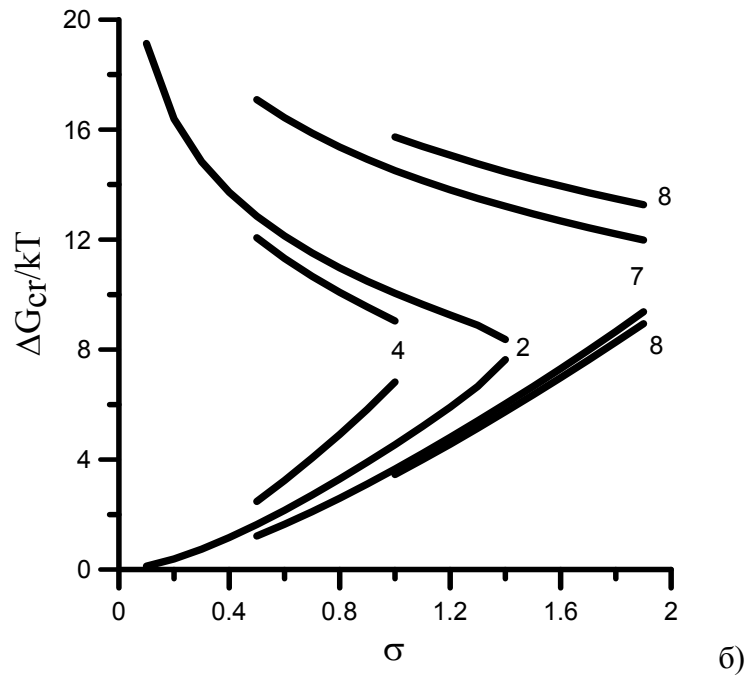


Рис. 6. Діаграми роботи утворення критичного зародку (зміни потенціалу Гіббса), що визначає межу стаціонарності режиму нуклеації, при різних ТД параметрах:

- а) малі значення повеневого натягу міжфазної границі;  
 б) більші значення поверхневого натягу міжфазної границі.

Набори змінюваних параметрів, для яких були проведені розрахунки, представлено в Таблиці 1.

**Таблиця 1**

Змінювані параметри систем, що досліджувались

№ набору параметрів	$x_\alpha$	$x_\beta$	$g_\alpha$ , МДж/нм <sup>3</sup>	$g_\beta$ , МДж/нм <sup>3</sup>	T, К
1	0,2	0,7	-0,43	-0,7	300
2	0,3	0,9	-300	-700	800
3	0,3	0,9	-5	-10	800
4	0,4	0,9	-26	-30	600
5	0,25	0,85	-4,3	-7	300
6	0,1	0,8	-12	-15	300
7	0,1	0,7	-24	-27	800
8	0,1	0,7	-64	-72	800

Отримані і зображені на Рис. 6 криві дозволяють визначати, чи можна застосовувати класичну теорію до системи, знаючи значення зміни потенціалу Гіббса фазового переходу. Нуклеація матиме стаціонарний характер в системах, зміна потенціалу Гіббса в яких (для фіксованого поверхневого натягу), знаходяться вище верхньої кривої або нижче нижньої. І навпаки: зародкоутворення відбуватиметься в нестационарному режимі в системах,  $\Delta G_{cr}$  яких знаходиться між парою кривих на діаграмі з Рис. 6.

### Висновки

Теорія Зельдовича вимагає уточнення для систем із фазовим переходом типу розпаду із сильним дифузійним збідненням складу початкової концентраційно пересиченої фази. За допомогою розробленої моделі було встановлено критерій застосовності класичного методу розрахунку швидкості нуклеації (з уточненим значенням пересичення): побудовано діаграми стаціонарності режимів у координатах поверхневий натяг–пересичення та поверхневий натяг–бар'єр зародкоутворення, що визначають межі стаціонарності режимів нуклеації.

В області, де використання класичного методу розрахунку швидкості нуклеації можливе, необхідна модифікація теорії, яка полягає в перерахунку початкового пересичення на величину збіднення матриці.

### Література

1. Zanotto E.D., Fokin V.M. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses // Phil. Trans. R. Soc. – 2003. – A 361. – P. 591.
2. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика (Серия «Теоретическая физика», том 10). – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979. – 258 с.
3. Dubrovski V.G., Nazarenko M.V. Nucleation theory beyond the deterministic limit // The journal of chemical physics. – 2010. – V.132. – P. 114507.
4. Donguk Suh, Kenji Yasuoka. Nanoparticle Growth Analysis by Molecular Dynamics: Spherical Seed // J. Phys. Chem. B. – 2011. – V.115 (36). – P.10631–10645.
5. Schmelzer J.W.P., Röpke G., Priezhev V.B. Nucleation Theory and Applications. – Berlin: Wiley-VCH, 2005. – 353 p.
6. Slezov V.V., Schmelzer J.W.P. // J. Phys. Chem. Solids. – 1998. – V.59. – P. 1507.

**Аннотация.** *Д.В. Бутенко, А.О. Ковальчук. Построение параметрических диаграмм нестационарности режимов нуклеации при фазовых переходах первого рода типа распада в двухкомпонентных системах. Проведен критический анализ результатов классической теории зародышеобразования. Проверена истинность квазистационарного приближения развития функции распределения зародышевой новой фазы по размерам. Обнаружены нестационарные режимы процесса нуклеации и предложен критерий нестационарности. На основе построенной модели распада сплава в бинарной системе, пользуясь предложенным критерием, найдены граничные термодинамические*

характеристики, которые ограничивают область параметров «классических» систем. Построены диаграммы стационарности режимов, которые определяют границы стационарности режимов нуклеации.

**Ключевые слова:** фазовый переход, начальные стадии нуклеации, функция распределения, теория Зельдовича, квазистационарное зародышеобразование.

**Summary.** *D.V. Butenko, A.O. Kovalchuk. Building of parametric diagrams of non-stationary nucleation modes at the first order phase transition of decay type in two-component systems. Critical analysis of classic nucleation theory's results was done. Verity of quasi-stationary approximation of size distribution function's evolution was checked. Non-stationary modes of nucleation were found and criteria of non-stationarity was suggested. Boundary thermodynamic conditions restricting area of "classic" system parameters were found using model of alloy's decay in binary system and suggested criteria. Diagrams of stationary modes which restrict stationary nucleation boundaries were built.*

**Keywords:** phase transition, initial stage of nucleation, distribution function, Zeldovich's theory, quasi-stationary nucleation.

Одержано редакцією 28/09/2011

Прийнято до друку 02/11/2011

УДК 539.219.3

PACS 05.10.Ln, 61.72.-y

**О.Ю. Ляшенко**

## **РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ У РОЗПОДІЛІ ЧАСІВ ДО ВІДМОВИ ПРИПОЙНИХ З'ЄДНАНЬ**

Надійність мікросхем є однією з ключових проблем мікроелектронної індустрії. Мікроелектронні пристрої повинні відповідати двом важливим критеріям: в середньому працювати протягом достатньо довгого часу і мати вузький розподіл часів до відмови. В цій роботі досліджується статистика відмов ансамблю припойних з'єднань. На основі простої математичної моделі показано, що середній час до відмови, при фіксованій густині струму, не залежить від розміру припойного з'єднання, але при цьому ширина розподілу часів до відмови зростає зі зменшенням розміру припойного з'єднання. Це означає, що зі зменшенням розмірів припойного з'єднання імовірність ранньої відмови буде зростати.

**Ключові слова:** Надійність мікросхем, статистика відмов, розподіл Вейбулла, Монте-Карло моделювання.