РАСЧЕТЫ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 536.2: 548.51

ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕПЕСТКОВЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ПРИ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК

О. Н. ШАБЛОВСКИЙ+, Д. Г. КРОЛЬ

УО «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», пр. Октября, 48, 246746 г. Гомель, Беларусь.

Представлены результаты теоретического исследования локально-неравновесных тепловых процессов при взрывной кристаллизации аморфных пленок. Дано теплофизическое истолкование явления образования решетчатых и «лепестковых» структур в кристаллической фазе. Представлены характерные примеры формирования пространственно-периодических тепловых полей и закономерности их эволюции. Изучено влияние степени тепловой неравновесности процесса на конфигурацию кристаллических участков пленки.

Введение

Взрывная кристаллизация наблюдается в пленках аморфных веществ [1–5] и в нанокристаллических пленках железо-углерод [6]. Этот процесс инициируется локальным внешним воздействием – механическим или тепловым: укол пленки иглой, нагрев лазерным или электронным лучом. Некоторые теоретические аспекты проблемы взрывной кристаллизации рассмотрены в работах [5, 7] на основе одномерного параболического уравнения теплопроводности. Для кристаллической фазы характерны периодически расположенные «лепестковые» и «чешуйчатые» структуры. Наблюдаемая в экспериментах большая скорость (порядка 10 м/с) распространения фазовой границы кристаллизации (ФГК) требует применения локально-неравновесной модели теплопереноса. С теплофизической точки зрения [8] главной причиной периодической кристаллизации является наличие двух температурных областей: в одной области идет интенсивное выделение энергии (окрестность ФГК), в другой области – теплоотвод от ФГК в пленку и в подложку (в окружающую среду). Еще одним важным обстоятельством, объясняющим появление периодических структур в кристаллической фазе, являются периодические во времени остановки поверхности роста кристалла [9–10]. Принципиальное значение имеет тот факт, что появляющаяся в отдельный момент времени нулевая скорость поверхности роста является предвестником боковой ветви дендрита [9]. Чтобы определить в простой, наглядной форме основные качественные закономерности теплопереноса при взрывной кристаллизации, развиваем здесь теоретический подход [8] и моделируем конкуренцию между генерацией энергии и теплоотдачей знакопеременным объемным источником энергии, который линейно зависит от температуры T:

$$q_v = q_v^0 + q_v^1 T;\quad q_v^0, q_v^1 - \mathrm{const},\ T \in [T_w, T_c], \tag{1}$$

причем полагаем $q_v^0 < 0$, $dq_v/dT = q_v^1 > 0$. Температура $T = T_w$ характерна для подложки: $q_v(T_w) < 0$. Изотерма $T = T_c > T_w$ является образом ФГК: $q_v(T_c) > 0$. Важным параметром процесса служит температура $T_0^0 = -q_v^0/q_v^1 > 0$, при которой $q_v(T_0^0) = 0$. Далее изотерму $T(x,y,t) = T_0^0$ будем называть нейтральной, поскольку при $T_w \le T < T_0^0$ идет теплоотдача, а при $T_0^0 < T \le T_c$ происходит тепловыделение. Изотерму $T = T_w < T_0^0$ для наглядности называем «холодной»; этот же термин применяем для температурной области, где $q_v(T) < 0$. Для изотермы $T = T_c > T_0^0$ и температурной области, где $q_v(T) > 0$, применяем термин «горячий». Основной интерес для нас представляет семейство линий, образуемых при периодических остановках изотермы $T = T_c$. Эти линии остановки, а также линии неподвижности изотерм ассоциируются с наблюдаемыми в экспериментах границами плоских кристаллических участков, которые имеют вид «чешуйки» или «лепестка».

Цель работы – исследовать качественные свойства процесса формирования периодических

+ Автор, с которым следует вести переписку.

тепловых структур при взрывной кристаллизации; изучить влияние степени тепловой неравновесности процесса на конфигурацию закристаллизовавшихся участков пленки.

Постановка и решение задачи

Локально-неравновесная модель переноса тепла в неподвижной среде состоит из уравнения для теплового потока и уравнения баланса энергии [11]:

$$\boldsymbol{q} + \gamma \frac{\partial \boldsymbol{q}}{\partial t} = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad (2)$$

$$c\frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{q} = q_v, \quad (3)$$

где $\boldsymbol{q}(q_1, q_2)$ – вектор удельного теплового потока; c – объемная теплоемкость; λ – коэффициент теплопроводности; γ – время релаксации теплового потока; t – время. Современное состояние теории локально-неравновесного теплопереноса в нелинейных средах и подробная библиография этой проблемы даны в [12]. Двумерные плоские тепловые поля рассматриваем в полярных координатах r, φ: $T = T(r, \varphi, t)$. Теплофизические свойства среды считаем постоянными: λ, c, γ – const.

Для размерных и безразмерных уравнений (1), (2) применяем одинаковую форму записи, полагая

$$\lambda \to \tilde{\lambda}\lambda', \; c \to \tilde{c}c', \; \gamma \to \gamma', \; q_v \to \tilde{q}_v q_v', \; T \to T',$$

$$\boldsymbol{q} \to \boldsymbol{q}', \; r \to r', \; t \to t',$$

где штрихом отмечены безразмерные величины. Безразмерные комплексы

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda_b T_b}{r_b q_b} = 1, \; \tilde{c} = \frac{c_b T_b r_b}{t_b q_b} = 1, \; \tilde{q}_v = \frac{(q_v)_b r_b}{q_b} = 1$$

составлены из масштабов величин, применяемых для обезразмеривания: $T = T T_b$, $\gamma = \gamma' t_b$, и т. д. Масштабы (они отмечены нижним индексом b) выбираем так, чтобы иметь безразмерные значения $\lambda = 1$, $c = 1$. Далее работаем только с безразмерными величинами и штрих над ними не пишем.

Ясно, что $\gamma > 1$ относится к «быстрым» процессам, а $0 < \gamma < 1$ – к «медленным» процессам, для которых характерное время t_b больше периода релаксации теплового потока.

Теплофизические закономерности изучаемого процесса описываются следующим точным решением уравнения теплопереноса

$$T = T_0^0 + \theta(r,t)\sin(\omega\varphi), \; r \ge r_0 > 0, \; \varphi \in [0, 2\pi], \; t \ge 0; \quad (4)$$

$$\theta(r,t) = \theta_0(r) + \exp(-nt)\sin(k_1 t + \alpha_1)\theta_1(r), \quad (5)$$

$$\theta_0(r) = A_0 J_\varepsilon(g_0 r), \quad \theta_1(r) = A_1 J_\varepsilon(r\sqrt{c_1}),$$

$$n = (c - \gamma q_v^1)/(2c\gamma), \quad g_0 = (q_v^1/\lambda)^{1/2},$$

$$\lambda c_1 = n(c - \gamma q_v^1) - c\gamma(n^2 - k_1^2) + q_v^1. \quad (6)$$

Данное решение рассматривается во внешней области центрального пятна нагрева радиуса r_0. Считаем что $0 < q_v^1 < c/\gamma$, поэтому выполнено неравенство $c_1 > 0$; J_ε – цилиндрическая функция первого рода, причем $\varepsilon = \omega$ – целое положительное число; α_1, k_1, A_0, A_1 – произвольные постоянные. Здесь мы рассматриваем два варианта: 1) $A_0 = 0$, т. е. тепловое поле релаксирует к однородному состоянию, $T(r, \varphi, t \to \infty) = T_0^0$; 2) $A_0 \ne 0$, т. е. в ходе релаксационного процесса устанавливается двумерное неоднородное по координатам тепловое поле, $T(r, \varphi, t \to \infty) = \theta_0(r)\sin(\omega\varphi)$. Практика наших расчетов показала, что между этими вариантами принципиальных физических различий нет.

Формула (5) содержит одну частоту k_1 колебаний по времени. Обобщение этого решения, содержащее конечный спектр частот $k_1, k_2, \ldots, k_p$, $p \ge 1$, имеет вид:

$$T = T_0^0 + \sin(\omega\varphi)[\theta_0(r) + \exp(-nt)(\sin(k_1 t + \alpha_1)\theta_1(r) +$$

$$+ \sin(k_2 t + \alpha_2)\theta_2(r) + \ldots + \sin(k_p t + \alpha_p)\theta_p(r))]; \quad (7)$$

$$\theta_j(r) = A_1^{(j)} J_\varepsilon(r\sqrt{c_1^{(j)}}), \quad j = 1, 2, \ldots, p;$$

$$\lambda c_1^{(j)} = n(c - \gamma q_v^1) - c\gamma(n^2 - k_j^2) + q_v^1, \quad (8)$$

$\alpha_j, k_j, A_1^{(j)}$ – произвольные постоянные. Известно, что цилиндрическая функция J_ε является аналогом функции cos, поэтому $\sqrt{c_1^{(j)}}$ ассоциируется с частотой колебаний по радиальной координате. Значит, формула (8), также как и (6), представляет корреляцию между частотами колебаний по t и по r.

Результаты и обсуждение

Скорость перемещения изотермы $T(r, \varphi, t) - T_c = 0$, $t > 0$, равна

$$N = -\frac{\partial T}{\partial t}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)^2\right]^{-1/2},$$

поэтому условие остановки в момент времени $t = t_r$ имеет вид $(\partial T/\partial t)_{t=t_r} = 0$.

Линия остановки изотермы – это линия на плоскости (r, φ), удовлетворяющая условию $N(r, \varphi, t_r) = 0$. Линия неподвижности изотермы –

это линия, на которой условие остановки выполнено в каждый момент времени:

$$N(r, \varphi, t \geq 0) = 0\,. \tag{9}$$

В режиме колебаний с одной (основной) частотой k_1 из решения (5) получаем моменты остановки $t = t_r = t_{n0}$:

$$k_1 t_{n0} + \alpha_1 = \operatorname{arctg}\frac{k_1}{n} + \pi n_0,\, n_0 = 0, 1, 2, \ldots. \tag{10}$$

Для спектра частот выбор констант α_j, k_j, входящих в решение (7), выполняется так: 1) $\alpha_j = \operatorname{arctg}(k_j / n)$, т. е. начальный момент времени $t = 0$ является моментом остановки; 2) считаем, что основной период колебаний $2\pi / k_1$ равен целому числу $n_j > 1$ периодов остальных колебаний, $2\pi / k_1 = n_j (2\pi / k_j)$; n_j – свободный параметр задачи. Результаты расчетов даны при $T_0^0 = 0{,}5$ и $T_c = 0{,}54$ и относятся к процессу колебаний на основной частоте k_1. Влияние спектра частот носит преимущественно количественный характер, и мы указываем здесь кратко его основные признаки.

Прежде всего отметим, что линии неподвижности ФГК – это лучи $\varphi = \pi n_0 / \omega$, $n_0 = 0, 1, 2, \ldots$ и окружности $r = r_j$, где радиусы окружностей есть корни уравнения $J_\varepsilon(r_j \sqrt{c_1}) = 0$. Совокупность этих линий образует паутинообразную решетку и при $A_0 = 0$ совпадает с семейством линий нейтральной изотермы $T = T_0^0$. Отсюда важный вывод: именно нейтральные линии, на которых уравновешиваются тепловыделение и теплоотдача $(q_v(T_0^0) = 0)$, образуют решетчатую структуру, ячейки которой заключают в себе кристаллические участки.

На рис. 1 представлен типичный пример начального расположения «горячей» изотермы $T = T''$ и его эволюция во времени. Рис. 1, *а* и *б* относятся к процессам колебаний на одной (основной) частоте; рис. 1, *в* – для спектра частот при $p = 3$, $n_j = j$. Для «холодной» изотермы $T = T'$ закономерности эволюции аналогичные. Отличительный признак этих процессов – «шахматный» порядок расположения «холодных» и «горячих» изотерм, см. [13]. В момент остановки изотерма $T = T_c$ имеет вид:

$$T_c - T_0^0 = \theta(r, t_{n_0}) \sin(\omega\varphi)\,.$$

На рис. 2 показаны примеры лепестковых структур, образуемых линиями неподвижности и линиями остановки изотермы $T = T_c$. Значения $n_0 = 0, 1, 2, \ldots$ относятся к последовательным остановкам, см. (10). Хорошо видно, что с течением времени идет заполнение сектора круга (лепестка) линиями остановки ФГК. Рис. 2, *а*, *б* получены для колебаний на единственной частоте k_1; рис. 2, *в* – для спектра частот при $p = 3$, $n_j = j$; Важное значение имеет степень тепловой неравновесности процесса, т. е. величина γ (рис. 3). Расчеты показывают, что чем больше γ, тем дольше движется ФГК до остановки; причина этого – волновой механизм теплопереноса. На рис. 3, *а* и *б* видно, что с ростом γ линии остановки ФГК занимают все ячейки неподвижной решетки и с течением времени сгущаются: последующая линия $(n_0 = 2)$ располагается внутри предыдущей $(n_0 = 1)$. Отметим в заключение, что полученные нами результаты численных расчетов качественно соответствуют известным экспериментальным наблюдениям [1–6]. Для примера на рис. 3, *в* показаны типичные периодические структуры [1].

$A_0 = 0{,}0;\ A_1 = 0{,}35;\ k = 1{,}2;$
$q_v^{(1)} = 0{,}5;\ T'' = 0{,}51;\ \omega = 6$

$A_0 = 0{,}1;\ A_1 = 0{,}35;\ k = 0{,}5;$
$q_v^{(1)} = 0{,}8;\ T'' = 0{,}52;\ \omega = 5$

$A_0 = 0{,}05;\ A_1 = 0{,}14;$
$A_2 = 0{,}14;\ A_3 = 0{,}14;\ k_1 = 0{,}5;$
$q_v^{(1)} = 0{,}8;\ T'' = 0{,}51;\ \omega = 5$

а *б* *в*

Рис. 1. Эволюция во времени изотермы $T = T''$: $t = 0$ (пунктирная линия); $t = t^* \sim 1$ (сплошная линия); $t \to \infty$ (штриховая линия)

$A_0 = 0{,}133$; $A_1 = 0{,}16$; $k = 1{,}0$; $q_v^{(1)} = 0{,}5$; $T'' = 0{,}54$; $\omega = 3$

$A_0 = 0{,}1$; $A_1 = 0{,}80$; $k = 0{,}4$; $q_v^{(1)} = 0{,}5$; $T'' = 0{,}54$; $\omega = 2$

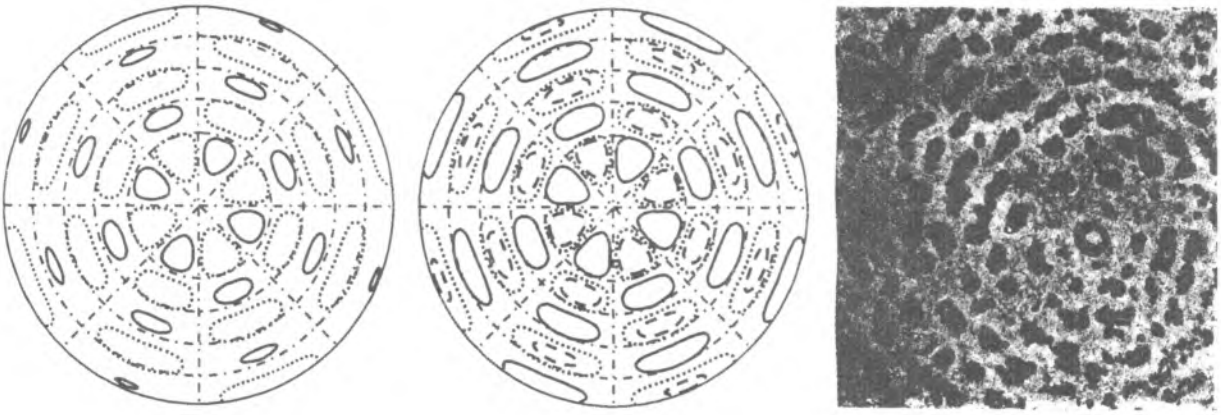
$A_0 = 0{,}04$; $A_1 = 0{,}10$; $A_2 = 0{,}05$; $A_3 = 0{,}10$; $k_1 = 0{,}5$; $q_v^{(1)} = 0{,}5$; $T'' = 0{,}51$; $\omega = 7$

а *б* *в*

Рис. 2. Лепестковые структуры. Линии неподвижности (штрихпунктирная линия). Линии остановки: $n_0 = 0$ (пунктирная линия), $n_0 = 1$ (сплошная линия), $n_0 = 2$ (штриховая линия)

$A_0 = 0$; $A_1 = 0{,}7$; $k = 0{,}4$; $q_v^{(1)} = 0{,}8$; $T'' = 0{,}54$; $\omega = 4$

$\gamma = 1{,}0$ $\gamma = 1{,}2$



а *б* *в*

Рис. 3. Влияние степени тепловой неравновесности процесса на конфигурацию кристаллических участков (*а*, *б*); экспериментальный пример (*в*) периодической структуры [1]

Выводы

Основные причины формирования периодических тепловых структур состоят в следующем: а) конкуренция между выделением кристаллизационного тепла и теплоотдачей в подложку; б) периодические остановки фазовой границы взрывной кристаллизации; в) волновой механизм теплопереноса.

Выполнено численно-аналитическое исследование основных качественных закономерностей формирования и эволюции лепестковых структур. Расчеты проведены для двух видов процессов: 1) наличие основной (и единственной) частоты колебаний во времени; 2) наличие конечного спектра частот. Подробно изучены основные параметры влияния на конфигурацию плоских кристаллических участков, появляющихся после прохождения ФГК. Установлено, что степень тепловой неравновесности процесса – ведущий фактор воздействия на скорость движения фазовой границы.

Данная работа выполнена в рамках ГКПНИ «Тепловые процессы – 46».

Обозначения

T – температура; $\boldsymbol{q}(q_1, q_2)$ – вектор удельного теплового потока; c – объемная теплоемкость; λ – коэффициент теплопроводности; γ – время релаксации теплового потока; t – время; r, φ – полярные координаты; q_v – объемный источник энергии; N –

скорость перемещения изотермы. Индексы: b – масштабы величин, применяемые при обезразмеривании; w – параметры подложки.

Литература

1. Александров, Л. Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок / Л.Н. Александров. – Новосибирск: Наука, 1985. – 224 с.
2. Bostanjoglo, O. Time-Resolved TEM of Pulsed Crystallization of Amorphous Si and Ge Films / O. Bostanjoglo // Phys. Stat. Sol. – 1982. – Vol. 70. – P. 473–481.
3. Шкловский, В. А. Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, – Вып. 2. – С. 311–338.
4. Olemskoi, A. I. Explosive crystallization mechanism of ultradisperse amorphous films / A. I. Olemskoi, A. V. Khomenko, V. P. Koverda // Physika A. – 2000. – Vol. 284. – P. 79–96.
5. Grigoropoulos, C. Explosive crystallization in the presence of melting / C. Grigoropoulos, [et. al.] // Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – P. 184125-1 – 184125-15.
6. Жарков, С. М. Кристаллизация пленок железо-углерод, инициированная электронным пучком / С. М. Жарков, Л. И. Квеглис // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, – Вып. 5. – С. 938–943.
7. Коверда, В. П. Движение кристаллизационной волны в аморфной среде с зародышевыми кристаллами / В. П. Коверда // Журнал технической физики. – 1994. – Т. 64, – Вып. 3. – С. 62–72.
8. Shablovsky, O. N. A Thermal Model of Periodic Crystallization / O. N. Shablovsky // Crystallography Reports. – 2005. – Vol. 50, – Suppl. 1. – P. 62– 67.
9. Шабловский, О. Н. Тепловая градиентная катастрофа и рост двумерного свободного дендрита в переохлажденном расплаве / О. Н. Шабловский // Прикладная физика. – 2007. – № 3. – С. 29–37.
10. Шабловский, О. Н. Кинематические свойства поверхности роста кристалла / О. Н. Шабловский // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 11. – С. 106 – 112.
11. Жоу, Д., Расширенная необратимая термодинамика / Д. Жоу, Х. Касас – Баскес, Дж. Лебон. – Москва – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. – 528 с.
12. Шабловский, О. Н. Релаксационный теплоперенос в нелинейных средах / О. Н. Шабловский. – Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого, 2003. – 382 с.
13. Шабловский, О. Н. Неклассические закономерности воздействия объемного источника энергии на материал с «тепловой памятью»/ О. Н. Шабловский, Д. Г. Кроль // Материалы, технологии, инструменты. – 2008. – Т. 13, – № 3. – С. 22–26.

Shablovsky O. N. and Krol D. G.

Forming of lobed configurations at explosive crystallization of amorphous films.

Locally – nonequilibrium heat processes at explosive crystallization of amorphous films are studied theoretically. The thermophysical explanation of forming grid-like and lobed structures in the crystalline phase is proposed. Typical examples of forming spase-periodical heat fields are presented and features of their evolution are revealed. The effect of process nonequilibrium on the configuration of crystalline fragments of a film is studied.

Поступила в редакцию 20.04.2009.