УДК 53.072+536.3+541.12.012.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, ИНДУЦИРОВАННОГО ГАЗОВЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

Сгадов С.А., Швец Ю.А.

Обработка поверхностей при помощи активированной газовой фазы в электрическом разряде, пламенах, при фотовозбуждении и других энергетических воздействиях находит широкое применение в технологиях, связанных с очисткой, оксидированием, нитрированием поверхности твердых тел, их травлением, осаждением на поверхности различных покрытий [1, 2]. Такие процессы, с целью моделирования, обычно описываются методами химической кинетики [3]. При этом получают системы дифференциальных уравнений (чаще всего нелинейных и неоднородных), содержащие параметры, которые подбираются эмпирически из условия согласования результатов моделирования с экспериментальными данными для каждого конкретного случая. Последнее обстоятельство не позволяет использовать такие модели для прогнозирования изменения состава вновь изучаемых систем, оценки режимов ведения разрабатываемых технологических процессов.

Наряду с методами химической кинетики широкое применение для изучения состава систем находят методы равновесной термодинамики [4]. Такие методы используют термодинамические параметры, которые получены на основе независимых экспериментальных данных, надежно установлены и табулированы [см., например, 5].

Однако рассматриваемые системы в принципе неоднородны, а поэтому неравновесны. Ситуацию усложняет еще и то обстоятельство, что для получения конечного результата, стоящего перед конкретным процессом, отдельные части системы специально выводятся из равновесия под действием внешнего энергетического воздействия. Это затрудняет термодинамическое моделирование систем, в которых существенно как расположение границ фаз, так и распределение веществ по объему.

Так как большинство вышеупомянутых процессов ведутся в стационарных режимах, то авторами сделана попытка применить термодинамические методы для описания процессов взаимодействия активированных газов с поверхностью твердого тела. При этом класс рассматриваемых систем был ограничен обратимыми системами, для которых характерна неизменность состава при стационарном ведении процесса и подвижность при изменении внешних параметров.

Задачей моделирования являлось:

– прогнозирование изменений состава приповерхностных слоев кристаллического образца;

– определение распределения растворенных веществ по глубине образца.

Для моделирования выбрана протяженная одномерная гетерогенная система, которая включает в себя кристаллический образец, взаимодействующий с активизированной газовой смесью. Данную систему условно можно разделить на две области:

– приповерхностную область твердого тела, химический состав которой претерпевает изменения под действием активированной газовой фазы;

– область объема твердого тела, которую можно рассматривать как твердый раствор, параметры которого также могут изменяться под действием изменений в газовой фазе.

Области воздействия внешнего источника возбуждения припишем координатную точку $x=0$ (приповерхностные слои над образцом), а задней поверхности образца $x=L$. При моделировании будем также предполагать, что в процессах основную роль играют электрически нейтральные частицы.

Для преодоления вышеописанных трудностей термодинамического моделирования система разбивается по длине на M частей таким образом, что в каждой из получившихся элементарных ячеек термодинамические характеристики можно считать однородными. В основе разбиения должен также лежать принцип микрообратимости Онзагера, согласно которому размер элементарной ячейки в газовой фазе должен быть никак не меньше длины свободного пробега, а в твердом теле - больше длины межатомных связей.

Каждая из элементарных ячеек, в силу принципа локального равновесия [4], характеризуется набором термодинамических характеристик, в том числе и свободной энергией Гиббса *G*, значение которой для равновесного случая будет минимальным. Стационарное состояние ячейки отличается от равновесного тем, что ее состав отклоняется от равновесного под воздействием совокупности сторонних сил (извне данной ячейки), к которым можно отнести разность химических потенциалов между ячейками, воздействие внешних энергетических полей и т.п. Как следствие этого, изменяется и свободная энергия элементарной ячейки. Такое отклонение от равновесия можно описать введением сверхравновесной поправки - слагаемого в выражения для химического потенциала, которая будет иметь смысл работы, совершенной внешними силами над ячейкой. Стационарному состоянию в этом случае будет также соответствовать минимум функционала G_m для *m*-й ячейки с учетом этих сверхравновесных поправок.

К ограничениям, наложенным условиями материального баланса в каждой ячейке, необходимо учесть диффузию продуктов реакций в соседних ячейках. Следовательно, значения концентраций $n_i(x)$ (т.е. количеств веществ в объеме ячейки) должно подчиняться закону непрерывности, описываемого уравнением массопереноса. Это означает, что решение уравнение массопереноса следует искать на классе функций $n_i(x)$, удовлетворяющих минимуму функционала $G(n(x_m))$ для окрестности m-й ячейки, что приводит от краевой задачи для концентраций к краевой задаче для величины, характеризующей отклонение от равновесия при помощи подстановки специального вида.

Для m-й элементарной ячейки, содержащей *I* растворенных веществ, *K* индивидуальных твердых фаз и состоящих из атомов сорта *J*, функционал, соответствующий потенциалу энергии Гиббса, будет иметь вид [5]:

$$G_m = \sum_{i=1}^{I} n_{i\,m}\left(c_{i\,m} + ln\frac{n_{i\,m}}{\sum n_{i\,m}} + \varphi_{im} \right) + \sum_{k=1}^{K} n_{k\,m} c_{k\,m} + \\ + \sum_{j=1}^{J} \lambda_{jm}\left(b_{jm} - \sum_{k=1}^{K} a_{jk}\, n_{km} - \sum_{i=1}^{I} a_{ji}\, n_{im} \right), \quad (1)$$

где λ_{jm} - коэффициенты Лагранжа, n_{im} - количество *i*-го компонента растворенного вещества в *m*-й ячейке при действии внешнего источника возбуждения;

n_{km} - количество *k*-го вещества конденсированной фазы в той же ячейке при действии внешнего источника воздействия;

$c_{i\,m} = \frac{\Delta_{f,0} H_{im}}{RT} - \frac{\Phi^*_{im}}{R} + ln\,p$ - приведенное стандартное изменение химического потенциала вещества;

$c_{km} = \frac{\Delta_{f,0} H_{km}}{RT} - \frac{\Phi^*_{km}}{R}$ - то же для индивидуальных конденсированных фаз;

$\Delta_{f,0}H$, Φ^*, R, p, T - энтальпия образования в стандартном состоянии, приведенная энергия Гиббса, газовая постоянная, давление в газовой фазе и температура, соответственно;

φ_{im} - сверхравновесная поправка к химическому потенциалу *i*-го вещества в *m*-й ячейке, отражающая влияние внешнего, относительно данной ячейки воздействия (в том числе и со стороны соседних ячеек).

При этом учитывалось условие материального баланса для каждой из ячеек на основании закона сохранения и принципа локального равновесия в виде:

$$\sum_{i=1}^{I} a_{ji} n_{im} + \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_{km} = b_{jm}. \quad (2)$$

Здесь b_{jm} - количество атомов сорта *j* в *m*-й ячейке;

a_{ji}, a_{jk} - стехиометрические коэффициенты.

Приравняв производные функционалов (1) к нулю и исключив переменные, приходим к *M* системам уравнений, описывающих локальное равновесие в каждой из ячеек:

$$\begin{cases} P_m \sum_{i=1}^{I} a_{ji}\, exp\left(\sum_{j=1}^{J} a_{ji}\lambda_{jm} - c_{im} - \varphi_{im} \right) + \sum_{k=1}^{K} a_{jk} n_{km} = b_{jm}, \quad (j = 1..J), \\ \sum_{i=1}^{I} exp\left(\sum_{j=1}^{J} a_{ji}\lambda_{jm} - c_{im} - \varphi_{im} \right) = 1, \\ \sum_{k=1}^{K} a_{jk}\lambda_{jm} - c_{ik} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь P_m - общее количество вещества в *m*-й ячейке.

Решение системы (3) позволяет определить химический состав (n_{im}, n_{km}) каждой из *M* элементарных ячеек и, соответственно, распределение веществ вдоль рассматриваемой системы.

Необходимо заметить, что переменные n_{im} и λ_{im} связаны соотношением

$$n_{im} = P_m \exp\left(\sum_{j=1}^{J} a_{ji}\lambda_{jm} - c_{im} - \varphi_{im} \right), \quad (4)$$

которое следует из явного вида производной $\frac{\partial G_m}{\partial n_{im}}$. Легко видеть, что n_{im} можно выразить через равновесные (без внешнего воздействия) количества *I*-го вещества в *m*-й ячейке n^*_{im}: $n_{im} = n^*_{im} e^{-\varphi_{im}}$.

Данное выражение дает основание для определения сверхравновесных поправок из, например, экспериментально определенных значений n_{im} и n^*_{im}:

$$\varphi_{im} = -ln \frac{n_i}{n^*_{im}}. \quad (5)$$

Для учета взаимодействия соседних ячеек, решения системы (3) вида (4) должны удовлетворять уравнению диффузии вида:

$$D_i \frac{\partial^2}{\partial x^2} n_i = F_i(n, x), \quad (6)$$

где $F_i(n,x)$ - учитывает взаимодействие *i*-го вещества с границами.

Подставляя *n(x)* в виде (5) в уравнение (7), получаем уравнение для распространения возмущения в системе:

$$n_i^* \left(\frac{d\varphi_i}{dx}\right)^2 - \frac{dn_i^*}{dx}\frac{d\varphi_i}{dx} - \frac{d^2 n_i^*}{dx^2} = F_i(n_i^* e^{-\varphi_i}, x) e^{\varphi_i} / D_i, \quad (7)$$

где $n^* = P \exp\left(\sum_{j=1}^{J} a_{ji}\lambda_j - c_i \right)$ (8)

формально соответствует равновесному невозмущенному количеству растворенного вещества.

Вообще говоря, граничные условия для (7) могут быть получены из граничных условий уравнения массопереноса согласно схеме:

$$n_i(x_0) = n_i^o \quad \rightarrow \quad \varphi_i \big|_{x=0} = -ln \frac{n_i}{n_i^*}, \quad (9)$$

$$n_i'(x=L)=\Pi_i \qquad \rightarrow \qquad \varphi_i'\big|_{x=L}=\sum_j a_{ji}\lambda_j'+\frac{P'}{P}-c_i'-\frac{\Pi_i}{P}, \tag{9a}$$

где n_i^*- равновесная концентрация, Π_i - величина, пропорциональная потоку i-го вещества при $x=L$.

Так же можно предположить отсутствие возмущения на задней поверхности образца и заменить условие (9а), приравняв $\varphi_i'\big|_{x=L}=0$.

Величины $\varphi_{im}=\varphi_i(x_m)$ и λ_{jm} взаимозависимы, поэтому целесообразно воспользоваться методом Зейделя, разделив процесс решения системы (3) и дифференциального уравнения (7), подставляя поочередно полученные значения φ_{im} в систему (4), а полученные из нее λ_{jm} в коэффициенты и краевые условия уравнения (7).

Если рассматриваемый процесс находится в стационарном состоянии, то можно потребовать выполнения принципа детального равновесия в смысле постоянства количества атомов в каждой элементарной ячейке и в объеме в целом. С другой стороны в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перераспределение, как между веществами, так и в пространстве. А отсюда вытекает, что если система содержит J сортов атомов, то для концентрации атомов j-го сорта должен выполняться закон сохранения в форме:

$$\nabla^2 b_j=0, \quad j=1..J \tag{10}$$

Решением соответствующей краевой задачи для уравнений (10) на разностной сетке есть величины b_{jm}, входящие в системы уравнений вида (3). Таким образом, стационарное состояние системы в общем случае описывается решением системы нелинейных уравнений (3) и краевых задач дифференциальных уравнений (7), (10).

Полученная выше модель позволяет описать твердый раствор как смесь идеальных газов (приближение, которое работает во многих случаях, особенно при низких концентрациях примесей). Поэтому нетрудно транслировать описание переноса в газовой фазе на описание распределения примесей в твердом теле, рассмотрев его как совокупность элементарных ячеек. С этой целью необходимо написать условие согласования двух частей системы для решения разностных схем дифференциальных уравнений (8) и (10) в газовой среде и твердом растворе.

Рассмотрим границу раздела фаз считая, что граница раздела проходит между $\sigma=0$ и $\sigma+1$ ячейкой. Ячейка $m=\sigma$ должна соответствовать слою толщиной h адсорбированного газа. Следующая ячейка ($m=\sigma+1$) соответствует приповерхностному слою твердого тела толщиной h_1. Поскольку обе фазы различаются химическим составом, то на границе коэффициенты диффузии терпят скачок. При этом, поскольку проникновение диффузанта проходит стадию адсорбции, то для потоков вещества слева и справа поверхности для одного и того же вещества ввиду принципа детального равновесия должно выполняться соотношение:

$$D_-\frac{\partial n}{\partial x}\Big|_- = D_+\frac{\partial n}{\partial x}\Big|_+, \tag{11}$$

где D_-, D_+ - коэффициенты диффузии для данного вещества в газе и в твердом теле одного и того же вещества. Разделив обе части (11) на D_+ и, воспользовавшись определением количества атомов в ячейке b_{jm}, получаем соотношение для приповерхностного участка:

$$\frac{\partial b_j}{\partial x}\Big|_+ = \sum_i a_{ji}\frac{D_-}{D_+}\frac{\partial n}{\partial x}\Big|_- . \tag{12}$$

Если ввести разностные операторы Δ_+ и Δ_-, определяемые как конечные разности

$$\Delta_- y = y_\sigma - y_{\sigma-1}, \qquad \Delta_+ y = y_{\sigma+1} - y_\sigma, \tag{13}$$

то тогда (12) можно записать в виде разностной схемы:

$$\Delta_+ b_j = \frac{h}{h_1}\sum_i a_{ji}\frac{D_-}{D_+}\Delta_- b_j \ . \tag{14}$$

Рассматривая n, c, λ как функции координаты x, подставим выражение (5) в (11). После некоторых преобразований получим:

$$D_-\left(\left.\frac{\partial \ln P}{\partial x}\right|_- + \sum_j a_{ji}\left.\frac{\partial \lambda_j}{\partial x}\right|_- - \left.\frac{\partial \varphi_i}{\partial x}\right|_- - \left.\frac{\partial c_i}{\partial x}\right|_-\right) = D_+\left(\left.\frac{\partial \ln P}{\partial x}\right|_+ + \sum_j a_{ji}\left.\frac{\partial \lambda_j}{\partial x}\right|_+ - \left.\frac{\partial \varphi_i}{\partial x}\right|_+ - \left.\frac{\partial c_i}{\partial x}\right|_+\right) \tag{15}$$

Толщины слоев h и h_1 выбираются таким образом, чтобы ячейки σ и σ+1 можно было рассматривать во взаимном термодинамическом равновесии отдельно от объемных, то есть стало бы возможным применить к ним условие равенства химических потенциалов, которое в данном случае может быть сформулировано через параметры λ_{jm}, имеющие смысл химического потенциала на атом, в виде:

$$\lambda_{j\sigma} = \lambda_{j\sigma+1} \ . \tag{16}$$

Используя граничное условие (9а) и равенство (16), из (15) можно получить выражение для $\Delta_+\varphi$ в явном виде:

$$\Delta_+\varphi_i = ln\frac{P_{\sigma+1}}{P_\sigma} - \Delta_+ c_i - \frac{D_-}{D_+}\frac{h_1}{h}\delta\varphi_{i\Pi}, \tag{17}$$

где $\delta\varphi_{i\Pi}$ - величина, определяющая влияние поверхности на концентрацию i-го вещества в приповерхностной зоне вне зависимости от остальных веществ. Смысл этой поправки будет еще более очевиден, если для выбора размеров околоповерхностных ячеек воспользоваться критерием

$$\frac{D_-}{D_+}\frac{h_1}{h} \cong 1. \tag{18}$$

Тогда получаем выражение для скачка величины φ_{im} на границе:

$$\Delta_+\varphi_i = ln\frac{P_{\sigma+1}}{P_\sigma} - \Delta_+ c_i - \delta\varphi_{i\Pi}. \tag{19}$$

Если не учитывать энергетического влияния поверхности на прилежащие слои, то пренебрегая последним слагаемым в (18), получим:

$$\Delta_+\varphi_i \approx ln\frac{P_{\sigma+1}}{P_\sigma} - \Delta_+ c_i. \tag{20}$$

Непосредственной проверкой можно убедиться, что выражение (20) описывает равновесие газ - твердое тело в простейшем случае для растворения вещества в твердом теле, а также испарения или конденсации паров твердого тела.

Алгоритм для расчета стационарного состояния при влиянии внешнего возмущения будет иметь следующий вид:

1. Для каждой m-й ячейки решается система уравнений вида (3) относительно переменных λ_{jm} P_m, n_{km} при некотором значении количества атомов в данной ячейке b^t_{jm} (здесь t - номер итерации). Для полученного набора величин λ_{jm} для каждой ячейки оценивается влияние соседних, путем вычисления поправки φ^t_{im} из уравнения (7) для φ(x).

2. Выполняется пересчет распределения атомов b^{t+1}_{jm} по ячейкам реактора из решения краевой задачи для b(x) дифференциального уравнения (10).

3. Оценивается сходимость полученных результатов из сравнения значений величин n_{km}, λ_{jm} и φ_{im} на текущей и предыдущей итерациях. Если норма их разности больше некоторой наперед заданной величины ε, то выполняется новая итерация.

4. По найденным значениям P_m, λ_{jm} и φ_{im} , определяются искомые распределения n_{im} и n_{km}.

В качестве начального приближения можно взять равномерное распределение b_{jm} , а для $\varphi_{im} = 0$. Тогда на первом шаге алгоритма будет получено первое приближение для λ_{jm}.

Таким образом, стационарное состояние химической гетерофазной системы, вызванное источником возмущения химического состава, описывается при помощи минимумов функционалов вида (1), соответствующих смещений свободной энергии Гиббса от равновесного значения в элементарных ячейках системы, распространение которого по системе описывается дифференциальными уравнениями вида (7). Влияние границы, учитывается введением скачка смещения (19) для согласования массопереноса в газовой и конденсированной фазе. При этом за счет рассмотрения приграничных к поверхности раздела фаз зон (элементарных ячеек) описывается не только растворение примесей в твердом теле, но сорбционные явления. Важно отметить, в этом смысле, что величина $\Delta_+ c_i$, соответствующая скачку свободной энергии поверхность - раствор описывает изменение энергии свободной частицы в процессе внедрения в поверхностные слои твердого тела.

Итак, полученная математическая модель позволяет описывать влияние активизированной газовой фазы на процессы, протекающие в приповерхностном слое и объеме твердого образца, исходя из термодинамических характеристик процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сурис А.Л. Плазмохимические процессы и аппараты.- М.: Химия, 1989.-304с.
2. Lantos P.V., Jonson N.M., Street R.A. Light-enhanced hydrogen motion in ∝-SiH //Phys. Rev. Lett. - 1991.- 67, № 19. - p 2686-2689.
3. Лавренко В.А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. - К.: Наукова думка, 1973. - 204 с., ил.
4. Глазов В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия.- М.: Металлургия, 1988.- 560 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-ч т./Гурвич Л.В., Вейц И.В.и др. - М.: Наука, 1978-1982.