



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 59 за 2020 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Змиевская Г.И.

Стохастические модели
структур нанопористости и
кластеров конденсации

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Змиевская Г.И. Стохастические модели структур нанопористости и кластеров конденсации // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2020. № 59. 16 с. <http://doi.org/10.20948/prepr-2020-59>
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2020-59>

О р д е н а Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В. Келдыша
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к

Г.И. Змиевская

**Стохастические модели
структур нанопористости
и кластеров конденсации**

Москва — 2020

Змиевская Г.И. zmig@mail.ru

Стохастические модели структур нанопористости и кластеров конденсации

Компьютерное моделирование зарождения пористости при имплантации ионов инертного газа, как и конденсации пара в плазме разряда, основано на решении уравнений кинетической теории, описывающих начальную флуктуационную стадию фазового перехода. Скачкообразные и диффузионные Марковские процессы, описываемые уравнениями Ито, позволяют анализировать распределение кластеров капель расплава по зарядам, как и вакансионно-газовых пор по размерам и декартовым координатам объема, в котором рассматривается фазовый переход. Рассматриваются неравновесные флуктуации заряда на каплях конденсата в плазме разряда. Обсуждаются условия самоорганизации в фазовых пространствах стохастических динамических переменных в условиях открытой физической системы. Поры, заполненные жидкостями или газами, изменяют напряжения в решетке материала и изменяют фононную теплопроводность слоя.

Ключевые слова: кинетическая теория, стохастические уравнения, фазовый переход, пористость, флуктуации заряда, зародыши конденсации

Galina Ivanovna Zmievskaya zmig@mail.ru

Stochastic models of nanoporosity structures and condensation clusters

Computer simulation of the nucleation of porosity upon implantation of inert gas ions as well as vapor condensation in the discharge plasma is based on the solution of the equations of the kinetic theory describing the initial fluctuation stage of the phase transition. Jump-like and diffusion Markov processes described by the Itô equations make it possible to analyze the distribution of melt droplet clusters by charges or vacancy-gas pores by size and Cartesian coordinates of the volume in which the phase transition is considered. Nonequilibrium charge fluctuations on condensate drops in the discharge plasma are considered. Conditions for self-organization in the phase spaces of stochastic dynamical variables in an open physical system are discussed. Pores filled with liquids or gases change the stresses in the material lattice and change the phonon thermal conductivity of the layer.

Keywords: kinetic theory, stochastic equations, phase transition, nanoporosity, charge fluctuations, condensation nuclei

Работа частично поддержана РФФИ грант № 18-01-00436

Оглавление

1. Введение	3
2. Численные стохастические модели	5
3. Вычислительные эксперименты	8
4. Заключительные замечания и благодарности	13
5. Приложение. Учет пористости в задачах теплопроводности	14
Список литературы.....	15

1. Введение

Вычислительный эксперимент в физике плазмы [1] возник на основе математической физики, вычислительной математики в приложении к дискретному моделированию высокотемпературной плазмы, плазмоподобных гравитирующих сред и пылевой плазмы. Решение кинетических уравнений и метод "крупных частиц" позволили понять механизмы процессов в бесстолкновительной плазме. Основное внимание было уделено роли коллективных процессов взаимодействия заряженных частиц через электромагнитные поля.

Роль флуктуаций в фазовых переходах /ФП/ можно прояснить в вычислительных экспериментах. Неравновесная начальная стадия ФП 1-го рода в [2] была представлена диффузией в фазовом пространстве размеров зародышей ФП, $\{G\}$, в обзоре [3] этот подход получил развитие, в [4] рассмотрена имплантация ионов инертных газов в слой поверхности с образованием в кристаллической решетке неточечных дефектов /ВГД/ как ФП 1-го рода в форме пористости методом стохастической молекулярной динамики, которая опирается на свойства Марковских процессов /МП/, на решение уравнений математической физики /УМФ/ в частных производных (Колмогорова-Феллера и Эйнштейна-Смолуховского) для кинетических функций распределения /ФР/, на теорию стохастических динамических переменных и стохастических уравнений Ито-Стратоновича /СДУ/ [5].

Модель конденсации пара [2] была дополнена процессами в плазме разряда [6]. Флуктуационная стадия ФП представлена кластеризацией зародышей и броуновским движением /БД/ сферических частиц с переменными массами, центры которых перемещаются в $\forall \mathbf{r}(x, y, z) \in \{\mathbf{R}\}$, где $\{\mathbf{R}\}$ – фазовое пространство координат.

БД кластеров зародышей пор происходит в результате косвенного упругого взаимодействия ВГД в кристаллической решетке, облучаемой ионами инертного газа, между собой и с границами расчетной области через акустические фононы решетки и фриделевские осцилляции электронной плотности. Потенциал взаимодействия $U(x, y, z, t)$ зависит от плотности дефектов и их координат, а также от упругих модулей решетки. Изменения $U(x, y, z, t)$ отражают коллективные самосогласованные осцилляции поля упругих сил, действующих на ВГД, при этом меняется рассеяние на ВГД акустических фононов. Потенциал пересчитывается при БД, при этом учтено дальное действие ВГД. При сближении траекторий центров масс возникают структуры пористости [7]. При заполнении пор различными веществами, в том числе, имеющими большой коэффициент преломления, возникает перспектива для изменений оптических свойств материала [8]. Пористые среды могут использоваться также для изменения их теплопроводности, коэффициент

температуропроводности материала корректируется с учетом пористости согласно теории Максвелла-Эйкена.

Несмотря на востребованность результатов формирования ВГД, по установлению механизмов аморфизации материалов и методов создания пористости с заданными свойствами, долгое время исследования не проводились из-за отсутствия методов решения сложных уравнений кинетической теории зарождения дефектов на начальной неравновесной стадии ФП. Метод стохастической молекулярной динамики открыл новые возможности. Если конденсация пара происходит в плазме, то её рассматривают как плазмоподобную среду или комплексную плазму с пылевой заряженной компонентой [9].

Кластеризация частиц пара (длительностью порядка $\sim 10^{-4}$ сек) в RF-разряде плазмы, параметры которого определяют величину заряда капель Z_d конденсирующейся фазы, в первом приближении используется соотношение между размером и зарядом капли

$$Z_d \sim \frac{k_B T_e r_d}{e},$$

где k_B, T_e, e – постоянная Больцмана, температура электронов и заряд электрона соответственно, r_d обозначен размер пылинки. Свойства пылевой плазмы в теоретических моделях изучают, исходя из предположения о монодисперсности распределения по размерам, и используют в расчетах средний размер, без учета величины возможной дисперсии размера и флуктуации заряда.

Распределение по размерам заряженных капель важно при нанесении тонких пленок и производстве порошков. В пылевой плазме большое число конкурирующих процессов делает ее чрезвычайно трудной для аналитического изучения.

Заряд, приобретаемый каплями при конденсации пара, влияет на формирование размера зародыша жидкой фазы и неравновесное распределение капель по размерам, при достижении каплями критерия неустойчивости Релея [10] происходит их деление. Формирование неравновесных ФР зародышей по размерам и глубине тонкого слоя поверхности и на начальной стадии ФП моделируется при постоянных температуре, давлении частиц пара (или вакансий и имплантированного газа) и степени пересыщения пара в среде образования кластеров зародышей новой фазы. Особенность флуктуационной неустойчивости ФП проявляется зависимостью эволюции размера зародыша ФП от начальных условий, при конденсации паров в плазме разряда число заряженных капель увеличивает долю частиц малых размеров в объеме. При облучении ионами поверхности возникает пористость, от температуры решетки материала зависит скорость выхода на равновесную стадию ФП, расчеты локальных напряжений в решетке зависят от пористости, распределение которой можно использовать также при решении задач теплопроводности.

Перенос тепла в материале обычно связывают с колебаниями решетки, то есть с фононами, которые можно моделировать как электроны и фотоны, что позволило бы контролировать перенос тепла. Упругие колебания с частотами порядка терагерца и выше уже следует относить к тепловым колебаниям, а не к звуковым волнам. Длины волн приближаются к межатомным расстояниям, и дискретные модели ограничивают эту шкалу сверху. Моделирование БД методами стохастической молекулярной динамики использует потенциал взаимодействия ВГД в решетке, вид которого был получен с помощью диаграмм Фейнмана с использованием свойства акустических фононов рассеиваться на ВГД и упругих модулей решетки твёрдого тела, в которой происходит БД. В расчетах потенциала учитываются расстояния между ВГД, попадающие в заданный моделью объем, зависящий от концентраций ВГД, что сказывается на структуре потенциала, под действием которого осуществляется БД, формирующее поры. Таким образом, численный метод использует тепловые свойства упругой среды, в которой происходит начальная стадия ФП. Поскольку в данной работе мы приводим данные по пористости в карбиде кремния и молибдене в зависимости от температуры образца из двух слоев, то можно ввести поправки в коэффициенты теплопроводности материалов на пористость для высоких температур, используя формулы из Приложения.

2. Численные стохастические модели

Методы молекулярной динамики /МД/ используют имитационные модели движения частиц, решение уравнений Ньютона с заданными параметрами потенциалов взаимодействия, выбор которых и число траекторий вызывают критику. Стохастическая молекулярная динамика [11] имеет существенные отличия от МД. Прежде всего, коэффициенты СДУ являются функционал-коэффициентами, а системы СДУ квазилинейны. Вероятностные распределения не задаются, как в [12], а вычисляются последовательными приближениями в процессе решения 1D задач Коши для систем СДУ, используя расщепление по физическим процессам и то, что в течение шага по времени коэффициенты СДУ постоянны. По траекториям находится либо математическое ожидание, либо плотность переходной вероятности МП, то есть ФР, входящая в УМФ, которая используется в качестве начальных данных, по которым пересчитываются коэффициенты сноса и диффузии в СДУ. Примеры решения УМФ с входящими в коэффициенты модели физическими характеристиками и определениями приведены в [13, 14]. В фазовом пространстве $\{G\}$ происходят "скачкообразные" изменения размера g при рекомбинации вакансионных и газовых кластеров, при расчете траекторий БД кластеров, если выполняются условия слияния ВГД, а также в задачах конденсации пара при достижении каплей расплава размера, который по критерию Релея неустойчив, процессы описываются СДУ Ито по Пуассоновской мере и приведены в (4), подробнее [10].

Свойства скачкообразных или диффузионных МП $\{X(t), t \geq 0\}$ можно интерпретировать в терминах не только математических ожиданий случайных величин M_x и дисперсии D_x , которые являются целью анализа эволюции стохастических динамических переменных $X_1(t), X_2(t), \dots, X_N(t)$, рассматриваемых в задаче, но и численно найти плотности переходной вероятности МП $f(X_1(t), X_2(t), \dots, X_N(t))$ и выразить с их помощью известные в кинетической теории ФР, здесь – по координатам и размерам зародышей. УМФ являются системами нелинейных, линейных или квазилинейных уравнений параболического типа могут быть записаны в виде:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \mathcal{L}(f), \quad f(t=0) = f_0, \quad (1)$$

где $\mathcal{L}(f)$ – сумма интегро-дифференциальных операторов.

Объектом изучения (1) является ФР $f = f(x, t)$ фазовых координат $\{x\}$ (например, $\{\text{координата, размер кластера}\}$) и времени t . Система СДУ Ито имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dX(t)}{dt} &= A(X, t) + B(X, t)W(t) \\ X|_{t=0} &= X_0, \quad t \geq 0. \end{aligned} \quad (2)$$

В (2) A и B – коэффициенты (вектор и матрица, соответственно), а $W(t)$ – случайный процесс, состоящий в общем случае из суперпозиции МП, Пуассоновских (скачкообразных) и Винеровских (диффузионных) процессов, $X(t)$ — стохастические переменные.

Численные алгоритмы метода стохастического аналога устойчивы и эффективны, направлены на решение фундаментальной задачи определения механизма неравновесных процессов кластеризации зародышей или диффузии в $\{G\}$ капле конденсации или ВГД на стадии их зарождения.

Решение задачи Коши для системы СДУ с Пуассоновской компонентой сформулировано следующим образом: требуется найти вероятностный процесс $X(\cdot), X(0) = X_0$, который непрерывен справа, с конечными пределами слева для всех $t \in [0, T]$ и для которого с вероятностью 1 для всех $t \in [0, T]$ одновременно устанавливается, что приращение для $X(t)$ имеет вид:

$$dX(t) = a(X, t)dt + \sum_{j=1}^{n_W} \sigma_j(X, t)dw_j(t) + \int_{\Gamma} c(X(t^-), t, \theta) \nu(d\theta \times dt), \quad t \in [0, T], \quad (3)$$

или в интегральной форме

$$\begin{aligned} \mathbf{X}(t) = \mathbf{X}(0) + \int_0^t \mathbf{a}(\mathbf{X}, \tau) d\tau + \sum_{j=1}^{n_w} \int_0^t \sigma_{\cdot j}(\mathbf{X}, \tau) dw_j(\tau) + \\ \int_0^t \int_{\Gamma} c(\mathbf{X}(\tau^-), \theta) \nu(d\theta \times d\tau), \quad t \in [0, T], \end{aligned} \quad (4)$$

где $\mathbf{X}(t)$ – n_x -мерный случайный процесс; $\mathbf{W}(t)$ – n_w -мерный стандартный Винеровский процесс; ν – Пуассоновская мера на $\Gamma \times [0, T]$ с характеристической мерой Π , которая выбирается неотрицательной функцией $\pi(\theta, t, \mathbf{X})$; $\mathbf{a}(\mathbf{X}, t)$ и $c(\mathbf{X}, t, \theta)$, являются n_x -мерными векторными функциями; $\sigma(\mathbf{X}, t)$ – матричная функция $n_w \times n_x$ – размерности; $\sigma_j(\mathbf{X}, t)$ – j -й столбец матрицы σ ; $\mathbf{X}_0$ – начальное состояние системы; $\mathbf{X}(t^-)$ – решение в точке $t-0$.

Для модели ФП расщепление по физическим процессам с различными характерными временами позволяет моделировать стохастические процессы $g(t)$ и $r(t)$ последовательно, а координаты стохастических переменных $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ БД моделируются как 1D процессы, по координатам x и y заданы периодические граничные условия, по z – условия зависят от модели границ. Пуассоновская составляющая в СДУ (5) для простоты не приводится. Суперпозиция случайных процессов ФП имплантации ВГД представлена так:

$$\mathbf{X}(t) \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{g}(t), t \geq 0; g(t=0) = g_0 \\ \mathbf{r}(t), t \geq 0; r(t=0) = r_0 \end{array} \right\}.$$

В качестве примера приведем СДУ кластеризации зародышей ВГД [11]:

$$\begin{aligned} dg(t) = \left(\frac{D_g(g, t)}{kT} \frac{\partial \Delta \Phi(g, r, t)}{\partial g} - \frac{1}{2} \frac{\partial D_g(g, t)}{\partial g} \right) \cdot dt + \\ \sqrt{2D_g(g, t)} \circ dw(t), \quad g(0) = g_0. \end{aligned} \quad (5)$$

$D_g(g, t)$ – функционал – коэффициент диффузии в фазовом пространстве размеров кластеров $\{\mathbf{G}\}$, который зависит от g как $D_g = D_{g_0} g^{2/3}$, а также от T и p – температуры образца и давления вакансий и/или имплантированных частиц. Коэффициент энергии Гиббса, $\Delta \Phi$, образования ВГД в точке r_i учитывает разность химических потенциалов фаз, вклад пропорциональный поверхностному натяжению на границе "кластер – решетка" с форм-фактором сферической формы ВГД, вклад в $\Delta \Phi$ от несоответствия параметров решеток на границе (в случае 2 слоев), энергию упругих связей решеток и условие разрыва их, положение ВГД в узлах – междоузлиях матрицы материала слоя.

Для каждой i -ой из N траекторий $g(t)$ запишем итерационное выражение для шага алгоритма $(n) \rightarrow (n+1)$

$$g_{n+1} = g_n + \left[\hat{I} - \frac{h_g}{2} \frac{\partial H_g(g_n, t_n)}{\partial g} \right]^{-1} \times \\ \times \left[h_g H_g(g_n, t_n) + \sqrt{h_g} \sigma_g(g_n, t_n) \xi_{gn} + \frac{h_g}{2} \frac{\partial \sigma_g(g_n, t_n)}{\partial g} \cdot \sigma_g(g_n, t_n) \xi_{gn}^2 \right],$$

здесь h_g – шаг по времени, $\langle \dots \rangle$ – знак математического ожидания, $\hat{I}$ – единичная матрица, функционал – коэффициенты СДУ имеют вид:

$$H_g(g_n, t_n) = H_{ng}(D_g(\langle g_n \rangle, t_n), \Delta\Phi(\langle g_n \rangle, z_n, t_n)), \quad \sigma_g(g_n, t_n) = \sqrt{D_{ng}(\langle g_n \rangle, t_n)},$$

аналогично записывается выражение для одной из координат кластера зародыша, участвующего в БД (модели ФП образования ВГД)

$$z_{n+1} = z_n + \left[\hat{I} - \frac{h_z}{2} \frac{\partial H_{nz}(z_n, t_n)}{\partial z} \right]^{-1} \times \\ \times \left[h_z H_{nz}(z_n, t_n) + \sqrt{h_z} \sigma_{nz}(z_n, t_n) \xi_{nz} + \frac{h_z}{2} \frac{\partial \sigma_{nz}(z, t)}{\partial z} \cdot \sigma_{nz}(z, t_n) \xi_{zn}^2 \right],$$

$$H_n(z, t) = H_{nz}(D_{nz}(\langle z_n \rangle^2, t_n), U_n(\langle g_n \rangle, x_n, y_n, z_n, t_n)), \quad \sigma_{nz}(z, t_n) = \sqrt{D_{nz}(\langle z_n \rangle^2, t_n)},$$

здесь h_z – шаг по времени, $H_z(z_n, t_n)$ $\sigma_{nz}(z, t)$ – коэффициенты сноса и диффузии. Требованиям устойчивости, аппроксимации математического ожидания и дисперсии в с. к. смысле отвечает метод 2-го порядка, примененный к одномерному СДУ в форме Стратоновича. Метод получен разложением точных решений в ряд Тейлора $g(t + \Delta t)$ и $z(t + \Delta t)$ с использованием свойств интеграла Ито в форме Стратоновича, при условии ограниченности всех необходимых частных производных функций $H(g(t))$ и $\sigma(g(t))$.

3. Вычислительные эксперименты

Результаты расчета пористости, возникающей в результате имплантации ионов ксенона в слои Mo/Si образца, приведены на рис. 1. В серии расчетов рассматривались при нескольких температурах образца и энергии ионов при дозах облучения $10^{16} - 10^{14}$ ион см^{-2} . Пористость и напряжения в объеме образца рассчитаны с помощью решения $4 \cdot 10^6$ СДУ, независимые траектории случайных процессов реализованы по оригинальным алгоритмам модифицированным на решение квазилинейных задач метода решения СДУ.

Для расчета пористости p_j в j -ом слое образца на глубине z_j , $j \in [z_j + \Delta z]$ используется формула:

$$p_j = p(z_j, t) = \frac{4}{3} \frac{\pi r_{Xe}^3}{N_0 \cdot V_l} \sum_{i=1}^N g_i^3 f(g_i, z_j, t), \quad (6)$$

здесь r_{Xe} – радиус объема ВГД газа Хе, V_l – объем j -го слоя, N_0 – число ВГД при $t=0$.

Облучение образца ведется ионами ксенона с энергией 5 кэВ, падение по нормали к поверхности слоя Мо на кремнии, доза облучения 10^{15} ион см^{-2} . Локальные напряжения, создаваемые ВГД (блистерами), в j -м слое образца, вычисляются по формуле:

$$\sigma_j = 0.195 r_{at}^2 \frac{\mu_{cd} b_b}{(1-\nu) a_m^3} \int \sum_i \frac{\frac{1}{3} \ln(<g_i>) + \ln\left(\frac{r_{at}}{b_b}\right) + \frac{4\pi\sigma_{surf}}{\mu_{cd} b_b}}{((x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2)^{3/2}} (<g_i>)^{2/3} dx dy dz, \quad (7)$$

где r_{at} – радиус имплантированного "мономера" газа, a_m – параметр решетки облучаемого материала, μ_{cd} – модуль сдвига, ν – коэффициент Пуассона, b_b – вектор Бюргерса, σ_{surf} – поверхностная энергия. В (7) (x, y, z) – координаты точки, в которой не находится блистер, но принадлежащей слою j , (x_i, y_i, z_i) – координата центра масс i -го блистера с средним размером $<g_i>$, рассчитанным по $f(g_i, x, y, z_j, t)$ (ФР блистеров), расстояния в (7) безразмерные, измерены в единицах a_m . Напряжение от несоответствия параметров решеток слоев рассчитывается отдельно и сравнивается с вкладом в напряжение, вызванное ВГД.

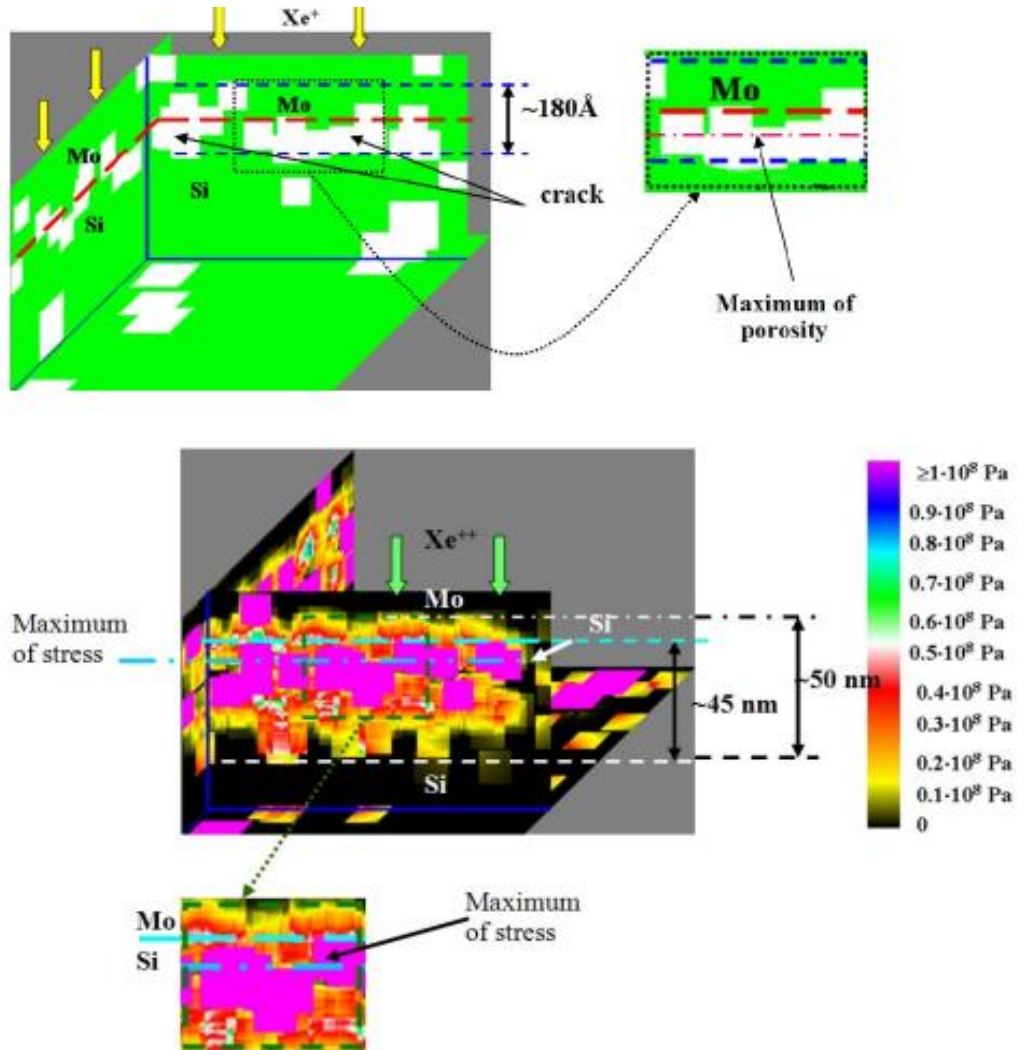


Рис. 1. Протяженные структуры пористости ВГД (рисунок сверху) в слоях образца Mo/Si при температуре образца 700 К, белым цветом обозначены ВГД, зеленым – материалы слоев облучаемых Xe^{++} с энергией 5 кэВ и дозой 10^{16} ион/см². Толщины слоев 94/543 Ангстрем, что соответствует 30 параметрам решетки Mo с параметром $a_{Mo} = 3,137 \text{ \AA}$ и 100 параметрам решетки Si с $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$. Пористость устанавливается за 10^{-4} с. Внизу приведена цветовая визуализация локальных напряжений в этом образце $\sigma(x, y, z)$ (6), вызванных неточечными дефектами, соответствие напряжений цветам приведено на палитре.

На рис. 2 можно видеть завершение неравновесной стадии ФП, средний размер $\langle g \rangle$ (справа) перестает изменяться, скорость этого процесса, пройдя неравновесное изменение, также указывает на переход к линейной стадии ФП, на которой следует $\langle g \rangle$ окончания неравновесной стадии сделать начальными условиями для традиционного линейного расчета прироста массы новой фазы.

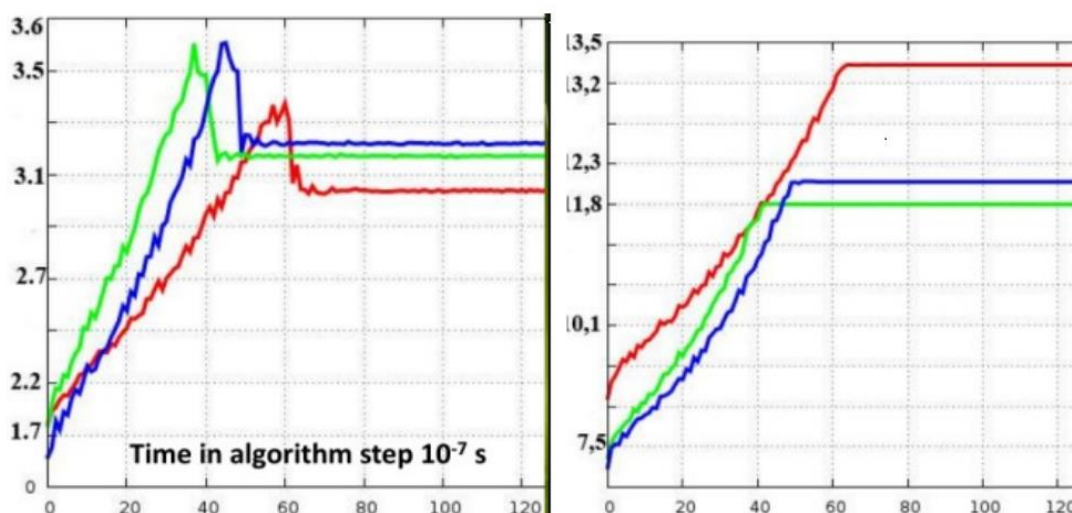


Рис. 2. Изменение средней скорости образования зародышей ВГД в 3C-SiC (рисунок слева) для трех температур образца (красный, синий, зеленый – $0.4T_{melt}$, $0.53T_{melt}$, $0.6T_{melt}$ соответственно, T_{melt} – температура плавления 3C-SiC). По оси ординат скорость кластеризации. Поток ионов He^{++} с энергией 7 кэВ, доза облучения 10^{16} ион/см². Время по оси абсцисс в шагах алгоритма $\sim 10^{-7}$ с. На рисунке справа – $\langle g(t) \rangle$ для тех же условий экспериментов. По оси ординат размер кластера, диаметр пор в Ангстремах.

На рис. 3 приведены суммарные объемы ВГД, состоящие из атомов ксенона, отнесенные к объему слоя (при облучении двухслойного образца, состоящего из тонких слоев металла и диэлектрика), нелинейно зависят от температуры образца (в двойном логарифмическом масштабе).

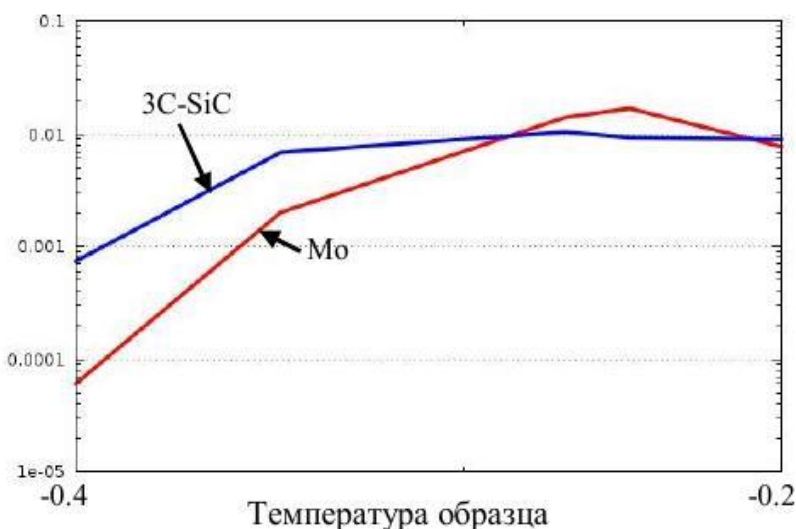


Рис. 3. Зависимость объема ВГД от температуры в двухслойном образце, состоящем из 3C-SiC толщиной 0.5 мкм и слоя Mo толщиной 1 мкм при облучении образца ионами ксенона с энергией 5 кэВ и дозе облучения 10^{15} ион см⁻² в двойном логарифмическом масштабе. Температура образца отнесена к температуре плавления Mo -2890K.

При этом максимум суммарного объема дефектов, состоящих из внедренных атомов, лежит в температурном диапазоне от $0.52T_{melt}$ до $0.56T_{melt}$ в слое металла двухслойного образца, состоящего из слоя карбида кремния толщиной 0.5 мкм и слоя *Mo* толщиной 1.0 мкм при облучении образца ионами ксенона с энергией 4 кэВ, доза облучения 10^{15} см^{-2} . Размер облучаемой поверхности (карбида кремния) 1 мкм×1 мкм. Число траекторий 10^6 . Значения суммарного объема кластеров-дефектов приведены для момента окончания расчета 0.5 мс.

В качестве примера моделирования конденсации рассмотрим образование зародышей расплава *Si* на поверхности *Si*(100) без учета заряда на каплях, для сравнения с результатом конденсации *SiC*. На рис. 4 слева приведена гистограмма ФР заряженных капелек карбида кремния перед осаждением их на технологическую сетку (кремниевая подложка). Температура плазмы $0.48 T_{melt}$ карбида кремния, давление 50 Па, плотность заряда в течение расчета считается постоянной и равной 94 ед. заряда / $\text{\AA}^2$, число траекторий 10^6 .

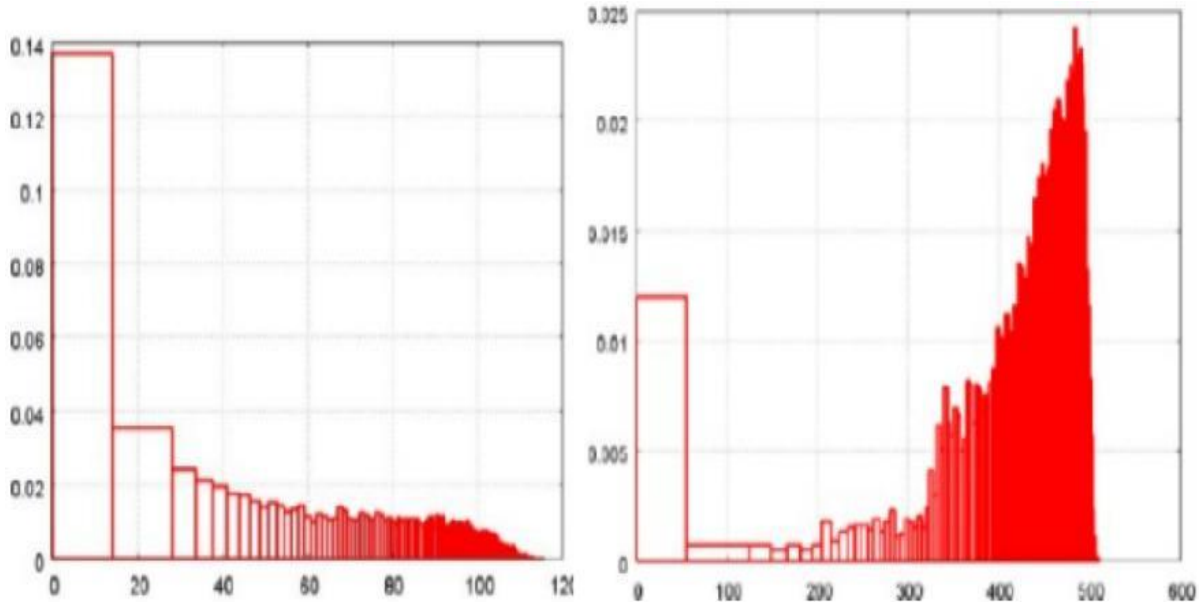


Рис. 4. Гистограмма ФР (слева) зародышей конденсации паров *SiC* в плазме высокочастотного разряда низкого давления, дисперсия заряда на каплях в единице объема $Z_d \sim r_d$, время зарядки капель 10^{-4} сек. По оси абсцисс диаметр капель *3C-SiC* в Ангстремах, по оси ординат – ФР, нормированная на ФР при $t=0$. Гистограмма (справа): то же для нейтральных капель *Si*, конденсирующихся на подложку *Si*(100).

Как видно из графиков, при CVD нанесении пленок *SiC* получаются более мелкие зародыши на поверхности субстрата, чем при нанесении слоев кремния на кремний при тех же условиях. В работе [10] приведен расчет конденсации карбида кремния при давлении 0.35 Па, частоте 13.56 МГц, в момент окончания флуктуационной стадии (10^{-4} с) наблюдается образование зародышей *SiC* двух характерных размеров r_d : 0.4 нм и 7.5 нм.

4. Заключительные замечания и Благодарности

Карбид кремния – широко используемый полупроводниковый материал, $3C\text{-SiC}$, являющийся термостойким материалом электроники, известен также и как материал упрочняющих покрытий, а роль карбидов металлов в качестве катализаторов при получении углеродных нанотрубок и фуллеренов пока может рассматриваться в качестве перспективных приложений. Особый интерес представляют свойства композитных материалов, включающих примеси нанозерен SiC , размеры и свойства которых могут меняться при отжиге, при воздействии радиационных потоков и др. [15].

В твердых телах важным фактором, который может влиять на регуляцию теплообмена, являются дефекты пористости, важно понять тепловое сопротивление в их структурах и на границах слоев металла и диэлектрика. Тепловые фононы сильно взаимодействуют друг с другом и рассеиваются на дефектах. Именно по этой причине распространение тепла в твердом теле, в отличие от звука, описывается тепловой диффузией, то есть плавным изменением свойств образца при разных температурах, согласно фофонике — новому разделу физики, занимающемуся тонким управлением звуковыми, ультразвуковыми и тепловыми колебаниями в различных структурах [16].

Управление тепловыми потоками и использование фофоники, или фононных устройств, они действуют как термодиоды, тепловые транзисторы, тепловые логические схемы и тепловая память, они применяются для транспортировки и управления тепловыми колебаниями, то есть частотами порядка терагерц и выше. При этом возникает несколько новых трудностей. Во-первых, раз длины волн составляют считанные нанометры и меньше, то и соответствующие структуры должны изготавливаться чуть ли не с атомарной точностью. В принципе, такие многослойные структуры (сверхрешетки) делать умеют, но технически это уже гораздо более трудоемкий процесс. Как на этом масштабе реализовать периодические структуры с более сложной геометрией и можно ли это сделать вообще — вопрос нетривиальный [17].

Во-вторых, тепловые фононы сильно взаимодействуют друг с другом и рассеиваются на дефектах. Именно по этой причине распространение тепла в твердом теле, в отличие от звука, описывается вовсе не тепловыми волнами, которые летят вперед с какой-то скоростью, а тепловой диффузией, то есть плавным замедляющимся «растеканием» тепла по телу. Управлять потоками тепловых фононов в таких условиях тоже очень непросто. В-третьих, если звуковые волны можно издавать на одной частоте, то тепловые фононы обычно существуют в твердом теле сразу в очень широком диапазоне частот. Это дополнительно усложняет управление ими, ведь акустические устройства обычно оптимизированы лишь для некоторого частотного интервала. Поэтому фононные устройства в области тепловых колебаний пока остаются не вполне удовлетворительными. Скажем, тепловые диоды — устройства, пропускающие тепло (2006 г.), состоящие из двух половинок с разными спектрами тепловых колебаний. Когда один определенный конец диода теплее другого, спектры

перекрываются. Тепловые колебания на одном конце успешно превращаются в тепловые колебания на другом — происходит теплопередача. При обратном соотношении температур спектр не перекрывается, и тепловые колебания передаются с трудом. Однако выигрыш такие устройства пока дают очень скромный; теплопередача в две стороны отличается максимум на несколько процентов. Существуют также и попытки сделать нечто наподобие фононных кристаллов, но для тепла. Можно изготовить решетку с периодически расположенными наноотверстиями и тепло пропускать через нее. Таким способом удастся подавить теплопередачу более чем в сто раз. Однако физический механизм тут совсем иной — тепловые фононы просто рассеиваются на этих наноотверстиях, которых в веществе слишком много для свободного распространения тепла. Это вовсе не похоже на запрещенную зону частот в настоящем фононном кристалле и вряд ли может считаться достижением фооники. Более подробный разбор современных методик фооники в управлении потоками тепла дан в [16]. Новый класс фононных устройств назван «термокристаллами». Идея тут проста: с помощью наночастиц и других дефектов добиться такого эффекта, чтобы тепловые фононы высоких частот рассеивались сильно (и, значит, диффундировали медленно), а умеренно низкие частоты (скажем, в области 100–300 ГГц, на границе с гиперзвуком) проходили бы кристалл быстро. Тогда на выходе из кристалла был бы поток тепловых фононов в узком частотном диапазоне — такие когерентные тепловые волны. В этом случае к ним можно было бы применить правила создания устройств фооники [17]. Можно было бы попробовать реализовать эффективный тепловой диод и тепловое экранирование и добиться надежного управления тепловыми потоками на масштабе нанометров. Такие теоретические предположения пока не реализованы экспериментально. Если прогресс действительно будет сделан, это откроет новые возможности как для задачи исследования вещества, так и для возможных технических приложений.

Автор признательна Л.И. Михайловой за помощь в оформлении препринта, А.Л. Бондаревой и Т.А. Авериной за совместную разработку алгоритмов метода стохастической молекулярной динамики.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Учет пористости в задачах теплопроводности

Закон Фурье $\bar{q} = -\lambda \nabla T$, $\bar{q}$ — поток тепла, λ — коэффициент теплопроводности. Уравнение Максвелла – Эйкена для среды с диспергированной фазой

$$\lambda = \frac{2\lambda_2 + 2\lambda_1 + 2\alpha(\lambda_1 - \lambda_2)}{2\lambda_2 + \lambda_1 - \alpha(\lambda_1 - \lambda_2)},$$

где α — объемная концентрация пор, учитывая L - коэффициент

$$\lambda = \lambda_1 \left[\frac{1 - (2 - \lambda_2 / \lambda_1) L \cdot \alpha_2}{1 + (L - 1) a_1} \right]$$

сферические поры $L = \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}$

$\lambda_{1,2}$ – теплопроводность «1» непрерывной фазы, «2» – поры.

Список литературы

1. Сигов Ю.С. "Вычислительный эксперимент: мост между прошлым и будущим физики плазмы. Избр. труды". // Сост. Змиевская Г.И., Левченко В.Д. — М.: Физматлит, НАУКА, (rus) 288 стр., 2001.
2. Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация// ЖЭТФ. Т. 12. № 11–12. - С. 525. 1942.
3. Kukushkin S. A. Nucleation of pores in brittle solids under load J.Appl.Phys. 98, 033503, 2005.DOI: 10.1063/1.1957131
4. Zmievskaia G.I. Nonequilibrium kinetics of the initial stage of a phase transition. «Physics of the solids», vol.62, pp. 42-47. DOI: 10.1134/S1063783420010394
5. Arnold L. «Random dynamic system». Springer Monographs in Mathematics, Springer, - 586 p. 1998.
6. Zmievskaia G. I., Bondareva A. L. Crystalline islands of semiconductor films // Plasma Physics Reports. — Vol. 37, no. 1. — P. 87–95, 2011.
7. Змиевская Г.И. Стохастическая модель зарождения пор при облучении образца ионами инертного газа. «ИЗВЕСТИЯ РАН. Механика твердого тела», 2020 г. №1 стр.140-151 DOI: 10.31857/S0572329920010250
8. Змиевская Г.И., Бондарева А.Л. Кинетика образования пор и изменение свойств материалов в численных моделях. “Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования” т.10, вып. 4, - С. 802-808, 2016.
9. Elementary Physics of Complex Plasmas / V.N. Tsytovich, G. Morfill, S.V. Vladimirov, H.M. Thomas. — Springer Berlin/ Heidelberg, 2008.
10. Змиевская Г.И., Аверина Т.А. Флуктуации заряда на каплях расплава карбида кремния в процессе конденсации // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2018. № 280. 21 с. DOI:10/20948/prepr-2018-280).
11. Zmievskaia G.I., Averina T.A., Bondareva A.L. Numerical solution of stochastic differential equations in the sense of Stratonovich in an amorphization crystal lattice model// Appl. Numer. Math. Vol. 93. July 2015. - pp. 15–29. 2015.
12. Аверина Т.А. Статистическое моделирование решений стохастических дифференциальных уравнений и систем со случайной структурой. — Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, — 349 с., 2019.

13. Zmievskaya G.I. and Bondareva A.L. Stochastic Model of Nanostructure Formation in SiC/Mo Under Implantation of Ions. In book: «Advances in nonequilibrium processes: Plasma, combustion, and atmosphere» — A. M. Starik and S. M. Frolov, eds. Moscow: TORUS PRESS. pp. 59-67. 2014. ISBN: 978-5-94588-155-6
14. Bondareva A.L., Zmievskaya G.I. Porosity of SiC/Mo Bilayer Upon the Exposure of the Surface to Xe^{++} Ion Flux. In book: «Advances in nonequilibrium processes: Plasma, combustion, and atmosphere» — A. M. Starik and S. M. Frolov, eds. Moscow: TORUS PRESS. pp. 183-190. 2012.
15. Андриевский Р.А. "Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы". Москва БИНОМ. Лаборатория знаний. — 252 с. 2012.
16. Maldovan M. Sound and heat revolutions in phononics. Nature, vol. 503, p. 209–217, 2013.
17. Li N., Ren J., Wang L., Zhang G., Hanggi P., Li B. Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond // Rev. Mod. Phys. 2012. V. 84. P. 1045–1066; статья также доступна как е-принт arXiv:110