

УДК 53.083.8:53.089.5:539.1.074

## Модели коагуляции и механизм роста агломератов в чистых помещениях микроэлектроники

Е. А. Севрюкова

*Представлено математическое описание распределения агломератов по их размерам, исследованию вариантов механизма столкновения частиц аэрозоля с различными массами, анализу моделей коагуляции на основе элементарного слияния двух сталкивающихся частиц аэрозоля при изменении параметров микроклимата в чистом помещении микроэлектроники.*

PACS: 36.20.Cw

*Ключевые слова:* коагуляция, аэрозоль, модель, уравнение Смолуховского, агломерат, чистое помещение.

### Введение

Исследование явления образования агломератов со специальными физическими свойствами с помощью математического моделирования имеет цель выявить суть сложного механизма кинетики процесса как совокупности множества физико-химических связей и ответить на вопросы, при каких условиях будет происходить конденсация или испарение, а также когда и с какой скоростью заработает механизм образования агломератов и каковым ожидается их распределение в объеме чистого помещения.

Теоретические исследования агломерации в настоящее время, как правило, ограничиваются изучением собственно кинетики процесса, исходя из понятий скорости зарождения и роста агломератов.

### Постановка задачи и основные результаты

Существует непрерывный аналог кинетического уравнения коагуляции в газах М. Смолуховского — коагуляционная модель, которая используется при моделировании тепловых процессов возгорания горючей смеси:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ c(x,t) \cdot \int_0^x y K(x,y) c(y,t) dy \right] - \int_x^\infty K(x,y) c(x,t) c(y,t) dy, \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация частиц в единице объема среды;

$x$  — количество больших по массе частиц;

$y$  — количество меньших по массе частиц;

$K$  — неотрицательная функция, описывающая взаимодействие между частицами (ядро коагуляции);

$t$  — временной интервал.

Эта модель в непрерывной форме была впервые предложена В. С. Сафроновым [1] в 1969 г. на основании идей Я. Оорта и Х. К. ван дер Хюлста.

Уравнение (1) помогает понять механизм роста агломератов. Представим себе, что все частицы окрашены в разные цвета и при слиянии пары результирующая частица принимает цвет большей из двух сталкивающихся. Будем считать, что рост агломерата — это результат присоединения меньших партнеров. При этом количество больших по массе частиц сохраняется, а меньших — сокращается за счет их прилипания к более массивным. Тогда первое интегральное слагаемое в уравнении (1) есть попросту увеличение  $c(x, t)$  благодаря присоединению частиц с меньшими массами  $y$  ( $y < x$ ). Обратимся к классическому уравнению непрерывности, связывающему плотность вещества  $u(x, t)$  и скорость его течения  $v(x, t)$ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial vu}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

Если опустить в уравнении (1) последнее интегральное слагаемое, то несложно усмотреть в нем уравнение непрерывности с "плотностью"  $c(x, t)$  и "скоростью", равной первому интегралу в правой части уравнения (1). Второе интегральное слагаемое в (1) ответственно за выбывание частиц массой  $x$  ( $y \geq x$ ) в результате их осаждения на более крупные частицы. При таком рассмотрении каждая частица сохраняет свою "индивидуальность"

---

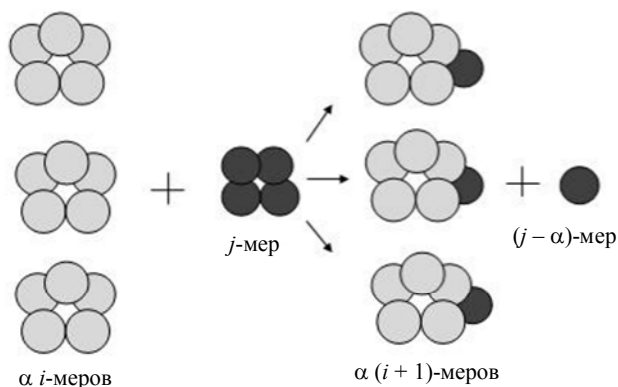
Севрюкова Елена Александровна, доцент.  
Национальный исследовательский университет "МИЭТ".  
Россия, 124498, Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, 5.  
Тел. 8 (499) 720-87-06. E-mail: melaly@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15 марта 2012 г.

© Севрюкова Е. А., 2012

при столкновениях с меньшими частицами, но теряет ее при столкновениях с более крупными. Другими словами, столкновения частиц массой  $x$  с меньшими партнерами приводят к изменению массы частиц  $x$ , а с более крупными — количества частиц  $c(x, t)$ . Этот процесс дает усредненную и сглаженную интенсивность роста всех частиц определенного радиуса, а уравнение Сафронова можно рассматривать как модель непрерывного роста частиц. Существует несколько вариантов механизма роста агломератов [2].

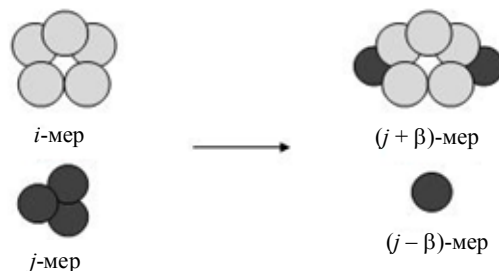
Рассмотрим первый вариант механизма роста сталкивающихся частиц с массами  $im$  и  $jm$ , в случае  $i \geq j$ . Столкновение  $i$ - и  $j$ -меров приводит к дроблению меньшего  $j$ -мера на  $\alpha = \alpha(j)$ -мономеров и один  $(j-\alpha)$ -мер. Каждый из этих  $\alpha$ -мономеров мгновенно присоединяется к  $i$ -меру (своему для каждого мономера). И в результате одного столкновения мы имеем  $\alpha$  новых  $(i+1)$ -меров и один  $(j-\alpha)$ -мер (рис. 1).



**Рис. 1. Первый вариант механизма роста агломерата при столкновении  $i$ -мера и  $j$ -мера. От меньшей частицы  $j$ -мера откалываются  $\alpha$ -мономеры и присоединяются к большим частицам  $i$ -мера**

Скорость изменения концентрации из соображения баланса системы зависит от четырех физически различных аспектов. Первый обусловлен притоком  $i$ -меров в дисперсную систему благодаря столкновениям  $(i-1)$ -меров и мономеров, появившихся в результате дробления  $j$ -мера; второй — уменьшением числа  $i$ -меров в результате слияния с ними мономеров. Оба слагаемых в правой части кинетического уравнения включают (под знаком суммы) множитель  $\alpha$ , поскольку в одном акте столкновения участвуют именно  $\alpha$ -мономеры. Третий и четвертый аспекты описывают уменьшение и увеличение концентрации  $i$ -меров, соответственно, в результате дробления самих  $i$ -меров (третье слагаемое) и дробления больших по размеру  $m$ -меров (четвертое слагаемое). В последнем слагаемом с двойной суммой более крупный  $j$ -мер "откалывает" у  $m$ -мера  $\alpha(m)$ -мономеров, а  $i$ -мер-

ный остаток от  $m$ -мера появляется в системе. Возможен и второй вариант столкновения (рис. 2.)



**Рис. 2. Второй вариант механизма роста агломерата. Большой  $i$ -мер "откалывает" часть меньшей частицы  $j$ -мера и присоединяет эту часть к себе**

Для получения возможно более точных результатов по испарению и конденсации частиц применяются самые разные подходы: от полуэмпирических до достаточно обоснованных с математической точки зрения. К таким работам по исследованию процесса коагуляции частиц в газе относится серия работ [3], в основе которых лежит расчет потока пара на частицу интегрированием функции распределения, полученной в результате решения линеаризованного уравнения Больцмана:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla f_i = \sum_{j=1}^n \frac{1}{m_j} (f'_i f'_j - f_i f_j) g \sigma d\Omega d\mathbf{v}_1. \quad (3)$$

Здесь  $f_i$  — одночастичная функция распределения по скоростям и координатам  $i$ -го газового компонента,  $\Omega$  — телесный угол,  $g$  — вектор относительной скорости,  $\sigma$  — сечение столкновений,  $\mathbf{v}_1$  — скорость молекулы, которая сталкивается с рассматриваемой молекулой и для которой записывается уравнение Больцмана. Суммирование производится по всем газовым составляющим. Следовало бы добавить в левую часть уравнения

(3) слагаемое вида  $\frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{w}}$ , где  $\mathbf{F}$  — сила, действующая на молекулу,  $m$  — ее масса,  $\mathbf{w}$  — ее ускорение, но предполагается, что силовое поле отсутствует.

В таком виде уравнение Больцмана слишком сложное, чтобы для него можно было найти решение, кроме самых простых случаев, например, для равновесного распределения по скоростям. Правая часть этого уравнения называется интегралом столкновения, причем вся сложность поиска решений связана именно с этим интегралом столкновений. В частности, существует принцип Гильберта [4], в соответствии с которым решение уравнения (3) можно найти в виде разложения по моментам распределения в начальный момент времени. На этом основан метод моментов Греда.

Однако этот метод более применим к задачам гидродинамики, нежели к проблемам кинетики. Основные приближения, которые используются для получения решения уравнения (3), сводятся к тому, чтобы упростить интеграл столкновений. При этом предполагается, что распределение по скоростям мало отличается от равновесного распределения.

Таким образом, конструируется уравнение для функции, описывающей отклонение распределения от равновесного. Этот подход аналогичен методам, описанным в работе Черчиньяни [5]. В конечном счете, этот метод приводит к интегральному уравнению Фредгольма первого или второго рода — в зависимости от выбранной формы аппроксимации. Дополнительные осложнения возникают при постановке граничных условий. Наибольшие продвижения возможны в этом направлении при сферической форме испаряющихся капель. Попытки получить точное решение приводят к довольно сложным зависимостям, с которыми сложно работать и сопоставлять с экспериментальными данными. Кроме этого, приходится делать предположение скачка концентраций на поверхности частицы.

Для диффузионного и околосдиффузионного режима столкновений молекул пара с частицей, когда задачу можно свести к решению уравнения диффузии, авторам [6] удалось создать метод расчета конденсации и испарения для несферических частиц, используя формализм функций Грина. В этом случае задача сводится к решению соответствующего интегрального уравнения, при этом могут быть использованы численные методы. Однако аналитические зависимости в этом случае получить не удается.

Еще сложнее описать процессы испарения и конденсации частиц в среде, состоящей из нескольких летучих компонентов. Предполагалось, что процесс стационарный, испаряющиеся компоненты химически инертны, пары представляют собой идеальный газ. Для переходного режима использовалась формула Фукса—Сутугина. По сути, этот подход представлял собой применение ранее разработанных моделей для бинарной смеси.

Сопоставление модельных расчетов с экспериментальными результатами испарения смеси азотной кислоты с водой показало, что при различных внешних условиях (соотношениях компонент и относительной влажности) большинство моделей можно применять, если подогнать соответствующим образом модельные параметры, например, вероятность прилипания.

С точки зрения корректности постановки задачи и нахождения ее решения, следует отметить работу Сахни [7]. Эта работа относится к расчету

потока нейтронов в замедлителе реактора с учетом поглощения их черными сферами. Тем не менее, она полностью применима для испарения и конденсации частиц сферической формы. По сути дела, эта работа — решение задачи Милна для сферической геометрии. Данная задача была сведена к интегральному уравнению первого рода, которое затем преобразовано к сингулярному уравнению типа Коши. Последнее было затем решено численными методами. Эти результаты, в частности, были использованы Фуксом и Сутугиным [8] для получения аппроксимационной формулы переходного режима. Очевидно, что для получения точных соотношений для потока молекул на поверхность частицы, необходимо решать уравнение для функции распределения Больцмана. Все определяется тем, в каком виде брать правую часть этого уравнения.

Рассмотрим механизм элементарного акта столкновения между частицами  $i$  и  $j$ ,  $i \geq j$ , описанный выше. А именно, пусть большая частица  $i$  "откусывает" от  $j$ -мера один  $\beta$ -мер ( $\beta = \beta(j) \leq j$ ) и, таким образом, размер большей частицы становится равным  $(i + \beta)$ . Размер  $j$ -мера будет равен  $(j - \beta)$  (см. рис. 2). Естественно ожидать, что  $\beta(j)$  не убывает с увеличением  $j$ . Балансные соотношения дают кинетическое уравнение, в правой части которого одно слагаемое описывает приход в систему  $i$ -меров благодаря "слипанию"  $(i - \beta)$ -меров и  $\beta$ -меров, которые были "откусаны" от  $j$ -меров ( $\beta \leq j$ ). Другой член, имеющий отрицательный знак, характеризует уход  $i$ -меров из-за их слияний с другими частицами. Есть и еще одно положительное слагаемое, которое учитывает появление  $i$ -мерных осколков в результате столкновений  $m$ -меров и  $j$ -меров,  $j \geq m$ . Положительные значения  $m$  определяются уравнением  $i + \beta(m) = m$ . В частности, при  $\beta = 1$  получаем  $m = i + 1$ , и подстановка  $\beta = 1$  снова дает кинетическое уравнение (3). Если же  $\beta(j) = j$  (т. е.  $i$ -мер и  $j$ -мер просто соединяются в  $(i + j)$ -мер), то в силу симметрии ядра коагуляции  $K_{ij} = K_{ji}$  приходим к уравнению Смолуховского (1). Можно сказать, что существует "коагуляционный треугольник", вершины которого изображают предельные случаи  $\alpha = \beta = 1$ ,  $\alpha = j$  и  $\beta = j$ , отвечающие коагуляционным моделям (3), (4) и (1), соответственно. Две его "стороны" сформированы промежуточными моделями при  $1 \leq \alpha(j) \leq j$  и  $1 \leq \beta(j) \leq j$  (рис. 3). Следовательно, изменения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  от 1 до  $j$  связывают приведенные коагуляционные модели — три вершины "треугольника". Элементарные процессы взаимодействия частиц нагляднее моделировать дискретно. Однако некоторые физические аспекты поведения дисперсных

систем удобнее рассматривать в рамках моделей непрерывных.

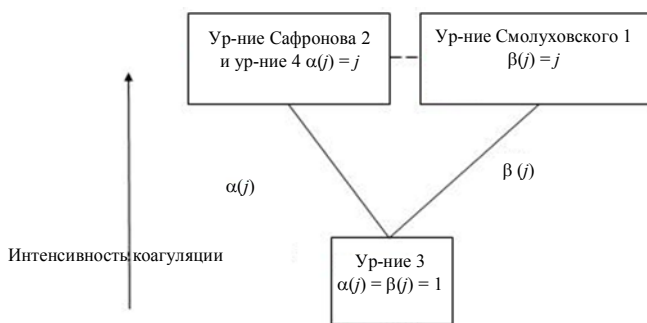


Рис. 3. "Треугольник" моделей коагуляции

Оказывается, что уравнение Сафронова — непрерывная версия нового дискретного уравнения. Исторически как раз из дискретных уравнений обычно получали их непрерывные аналоги. Своими истоками простейшие кинетические модели роста агломератов из наночастиц имеют уравнение Смолуховского, обобщенное на случай непрерывных масс, которое было получено в дискретном виде в 1916 г. И только в 1928 г. Мюллер предложил его непрерывную версию:

$$\frac{\partial u^{(\omega)}(x, t)}{\partial t} + \operatorname{div}_x (v^{(\omega)} u^{(\omega)}(x, t)) = S^{(\omega)}(u^{(\omega)}(x, t)), \quad (4)$$

$$\omega \in \Omega, \quad t \in R_1^+, \quad x \in R_n,$$

где подлежащая отысканию функция  $u$  описывает состояния физической системы в каждый момент времени  $t \geq 0$  в точках с пространственными координатами  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Переменная  $\omega \in \Omega$  есть некоторая характеристика частиц дисперсной системы. В уравнении Больцмана—Смолуховского (4) полагается, что  $\omega \in \Omega$  — это масса частиц системы. Величины  $v^{(\omega)} \in R_n$  определяют скорость движения элементов физической системы между столкновениями, т. е. скорость свободного переноса. Для описания массы агломератов наночастиц можно использовать число атомов в агломерированной структуре. В этом случае величины  $\omega \in \Omega = N$  являются натуральными числами и для пространственно неоднородной модели в случае переноса вдоль одномерной пространственной ко-

ординаты и роста агломератов при парных взаимодействиях уравнение (4) принимает классический вид уравнения Смолуховского [9]:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial u_i}{\partial x} = S^{(i)},$$

$$S^{(i)} = \sum_{j=1}^{i-1} \Phi_{i-j, j} u_{i-j} u_j - 2u_i \sum_{j=1}^{\infty} \Phi_{i, j} u_j, \quad \omega = i \in N. \quad (5)$$

Следует заметить, что как аналитическое, так и численное решение этих задач представляет собой довольно сложную проблему из-за нелинейности уравнений. В случае, когда концентрации агломератов  $u_i$  не зависят от пространственных координат  $x \in R_n$ , говорят о пространственно однородных задачах.

### Заключение

Дискретные модели коагуляции позволяют провести теоретический анализ и численную обработку, аналитически изучить поведение частиц аэрозоля при изменении различных параметров, установить возникновение структурной неустойчивости дисперсной системы и оценить момент запуска механизма образования агломератов. Рассмотренные модели процесса коагуляции отображают предельные случаи, а изменение параметров микроклимата чистого помещения связывают коагуляционные модели Смолуховского и Сафронова.

### Литература

1. Галкин В. А. Уравнение Смолуховского. — М.: Физматлит, 2001.
2. Волощук В. М., Седунов Ю. С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. — Л.: Гидрометеоздат, 1975.
3. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. — М.: АН СССР, 1955.
4. Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции. — Л.: Гидрометеоздат, 1984.
5. Стернин Л. Е., Шрайбер А. А. Многофазные течения газа с частицами. — М.: Машиностроение, 1994.
6. Сафронов В. С. Эволюция допланетарного облака и образование Земли и планет. — М.: Наука, 1969.
7. Dubovski P. B. // J. Phys. A: Math. 1999. V. 32. No. 5. P. 781.
8. Дубовский П. Б. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. № 2(8). С. 717.
9. Галкин В. А. // Метеорология и гидрология. 1983. № 12. С. 11.

## Models of coagulation and mechanism of growth of agglomerates in clean rooms of microelectronics

*E. A. Sevryukova*

National Research University of Electronic Technology  
5 Passage 4806, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia  
E-mail: melaly@mail.ru

*This article is devoted to the mathematical description of the distribution of the sizes of agglomerates research aerosol particle collision mechanism options with different masses, model analysis based on coagulation of elementary particle colliding of two aerosol microclimate parameters change in net space microelectronics.*

PACS: 36.20.Cw

*Keywords:* coagulation, aerosol, model, Smoluchowski equation, agglomerate, clean room.

Bibliography — 9 references.

*Received March 15, 2012*

\* \* \*