

Д.О. Тепаленко, Ю.О. Ляшенко

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаси, бульв. Шевченка, 81.

МОДЕЛЮВАННЯ ТВЕРДОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ В СИСТЕМІ Ag-Ti-Si – ПЕРІОДИЧНЕ ФОРМУВАННЯ ПРОШАРКІВ

В роботі проведено моделювання періодичного фазоутворення в системі Ag-Ti-Si на основі розв'язку задачі Стефана дифузійного перерозподілу компонентів в системі з рухомими міжфазними границями. В результаті моделювання показано, що прошарок Ag між Ti_5Si_4 та TiAg продовжує рости доки дифузійний шлях в концентраційному трикутнику не вийде в двофазну область із області твердого розчину на основі Ag. Така поведінка дифузійного шляху приводить до можливості утворення нового прошарку фази Ti_5Si_3 . Розрахунки проведені на основі феноменологічної теорії дифузійної взаємодії в потрійних системах з двофазними областями.

В работе проведено моделирование периодического фазообразования в системе Ag-Ti-Si на основе решения задачи Стефана диффузионного перераспределения компонентов в системе с движущимися межфазными границами. В результате моделирования показано, что прослойка Ag между Ti_5Si_4 и TiAg продолжает расти пока диффузионный путь в концентрационном треугольнике не выйдет в двухфазную область из области твердого раствора на основе Ag. Такое поведение диффузионного пути приводит к возможности образования новой прослойки фазы Ti_5Si_3 . Расчеты проведены на основе феноменологической теории диффузионного взаимодействия в тройных системах с двухфазными областями.

In the present work, simulation of periodic phase formation is carried out for the system Ag-Ti-Si on the basis of solution of Stephen problem for diffusion redistribution of components in the system with moving interface. As a result of modeling it was demonstrated that an Ag layer between Ti_5Si_4 and TiAg continues to grow while diffusion path in a concentration triangle outside reaches a two-phase region from the region of solid solution on the basis of Ag. Such behavior of diffusion path brings to the possibility of formation of a new layer of Ti_5Si_3 phase. Calculations are conducted on the basis of phenomenological theory of diffusion interaction in the ternary systems with two-phase regions.

Ключові слова: *потрійні системи двофазні системи, взаємна дифузія, коефіцієнти Онзагера, періодичне фазоутворення.*

Вступ

Практичний інтерес дослідження системи Ti-Ag-Si викликаний тим фактом, що прошарок Ag-Ti використовується як бар'єрний прошарок при спаюванні різних Si-вмісних керамік. Інформація про фазоутворення в потрійній системі Ti-Ag-Si необхідна для прогнозування виникнення продуктів твердофазних реакцій, які можуть формуватися при спаюванні швів в процесі виробництва під час високотемпературного з'єднання контактів в мікроелектроніці.

В роботі [1] описаний експериментальний підхід до побудови ізотермічного розрізу діаграми стану для потрійної системи Ag/Ti-фольга/Si при 1123 К. В експериментах досліджувались напівнескінченні дифузійні пари (з багатокомпонентними сплавами в обох частинах зразка) і дифузійні пари типу

„сандвіч”. В ході проведення експерименту в дифузійній зоні спостерігалось виникнення періодичних паралельних прошарків фаз в сандвічеподібній дифузійній парі, що є цікавим експериментальним фактом нелінійної взаємодії компонентів в дифузійній зоні. В нашій роботі пропонується модель періодичного фазоутворення в системі Ag-Ti-Si на основі розв'язку задачі Стефана дифузійного перерозподілу компонентів в потрійній системі з рухомими міжфазними границями. В роботі аналізується чисельний розв'язок задачі, яка описує процес періодичного утворення прошарків фази силіциду титану в матриці Ag у випадку взаємодії зустрічних потоків атомів Ti та Si.

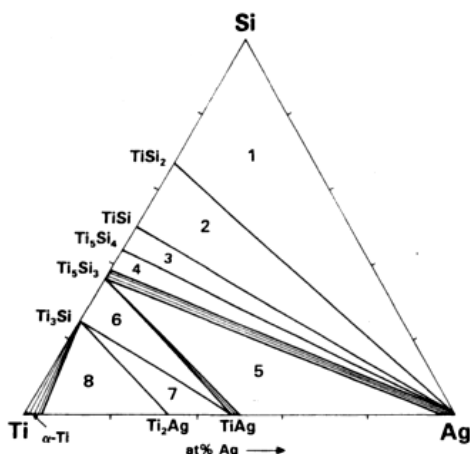


Рис. 1. Ізотермічний розріз потрійної діаграми стану при температурі 1123 К системи Ag-Ti-Si [1]

Фазові рівноваги у системі Ag-Ti-Si при 1123 К.

Міжфазні рівноваги, визначені в експерименті [1], приведені на ізотермічному розрізі потрійної діаграми стану системи Ag-Ti-Si, зображеної на Рис.1.

В експерименті [1] прошарок TiAg виявився відділеним від прошарку силіциду титану тонким прошарком срібла. Формування неперервного прошарку Ag між Ti₅Si₄ і TiAg є ознакою того, що при цих температурах силіциди титану TiSi₂, TiSi, Ti₅Si₄ не можуть бути в рівновазі з TiAg.

Коли сандвічподібний зразок Ag/Ti-фольга/Si проходить термообробку достатньо довгий час (залежно від товщини Ti-фольги), спостерігається утворення періодичної структури в реакційній зоні [1] (див. рис.2). Будова мікроструктури вказує на існування неперервного прошарку TiSi₂ між кремнієм і прошарком TiAg на стороні Si та двохфазної зони. Двохфазна зона складається з більш чи менш регулярних прошарків Ti-силіцидів і срібла. Прошарки срібла в межах цієї структури є набором періодичних регулярних прошарків, а прошарки Ti-силіцидів мають трохи звивисту структуру. Неперервний прошарок срібла завжди відділяє TiAg від силіциду титану.

Послідовність подій протягом часу відпалу сандвіч-подібної пари Ag/Ti-фольга/Si схематично відображена на Рис.2 [1]. Поки чистий α-Ti присутній у зоні між Ti-силіцидом і Ti₂Ag, ріст інтерметалідів контролюється дифузійною кінетикою відповідної бінарної системи Ti-Si або Ti-Ag. Як тільки Ti - фольга повністю перетвориться в інтерметаліди, то фази Ti₃Si₂ і Ti₂Ag виникають в дифузійній зоні. Згідно діаграми стану ці фази можуть існувати в рівновазі, а реакція продовжуватиметься, адже Si і Ag продовжують дифундувати (тому що існують градієнти активності). Срібло дифундує через прошарок TiAg і реагує з

Ti_2Ag , поки весь прошарок Ti_2Ag не перетвориться в $TiAg$. Те ж саме справедливе і для пари Ti/Si : атоми Si переміщуються крізь продукти реакцій і вступають в реакцію. Прошарок Ti_3Si трансформується в Ti_5Si_3 і перетворюється в Ti_5Si_4 . Цей процес, в кінці кінців, приведе до контакту прошарку Ti_5Si_4 з прошарком $TiAg$ (див. рис.2а). Оскільки ці прошарки не можуть бути в рівновазі, атоми Si дифундують крізь прошарки реакційних продуктів і реагують на інтерфейсі $TiAg/Ti_5Si_4$ за реакцією: $5TiAg + 4Si = Ti_5Si_4 + 5Ag$. В результаті неперервний прошарок срібла формується на стороні $TiAg$, відділяючи прошарки $TiAg$ і Ti_5Si_4 (див. рис.2б).

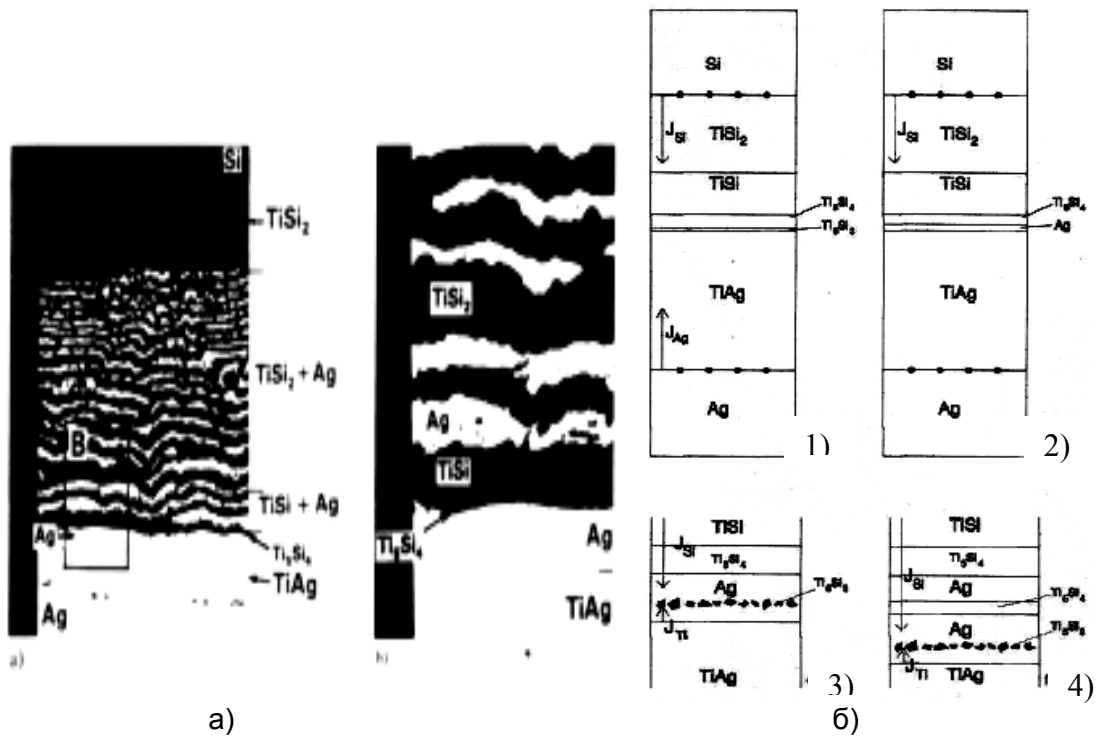


Рис.2 а) Формування періодичної структури в реакційній зоні зразка Ti/Ag (фольга)/ Si відпаленої при температурі 1123 K [1]; б) Схематичне зображення еволюції структури реакційної зони Ti/Ag (фольга)/ Si згідно [1].

Поява прошарку срібла між $TiAg$ і Ti_5Si_4 створює ситуацію, коли атоми кремнію і атоми титану (які йдуть з $TiAg$) можуть дифундувати назустріч один одному в інертному Ag -розчиннику і реагувати, формуючи силіцид титану всередині срібла (див. рис 2б). Ця реакція відбувається ближче до сторони $TiAg$. Ймовірно, спочатку росте Ti_5Si_3 . Відстань між інтерфейсом $Ag/TiAg$ і зоною пресипітатів збільшується, що приводить до зменшення потоку Ti через Ag , а потік атомів кремнію утримується на постійному рівні. У подальшому Ti_5Si_3 перетворюється в прошарок Ti_5Si_4 , а новий прошарок Ti_5Si_3 виникає в матриці Ag (див. рис. 2б). Потім цей процес буде повторюватись, формуючи чіткі полоси в зоні реакції, доки весь прошарок $TiAg$ не перетвориться в прошарки силіциду титану і срібла.

Термодинамічний опис системи Ag/Ti -фольга/ Si . Для детального опису дифузійного фазоутворення в системі $Si-Ti-Ag$ необхідно реалізувати взаємоузгоджений термодинамічний підхід для: 1) побудови міжфазних границь, двохфазних областей та конод на ізотермічному розрізі діаграми стану (див. Рис. 1); 2) розрахунку термодинамічних множників, необхідних для визначення коефіцієнтів масопереносу в фазах потрійної системи. Наведемо методику

побудови діаграми стану потрійної системи Si-Ti-Ag. На діаграмі стану (рис. 1) є η - фаза – слабкий твердий розчин компонентів В (Ti) та С (Si) у матриці компоненту А (Ag) та три проміжні фази: γ-Ti₅Si₄ і β-Ti₅Si₃, на бінарній стороні Si-Ti і α-TiAg на бінарній стороні Ti – Ag.

Для побудови діаграми стану використаємо теорію субрегулярних розчинів. Для цього необхідно використати модельні підходи для опису потенціалів Гіббса чистих компонентів, бінарних твердих розчинів, проміжних фаз та робити певні апроксимації для побудови потенціалів Гіббса всередині концентраційного трикутника, що здійснено на основі CALPAD – підходу.

Термодинамічний опис трьохкомпонентних твердих розчинів. Використано модель регулярних розчинів для побудови потенціалу Гіббса твердого розчину (в Дж/моль):

$$G = \frac{Z}{2}(c_a \cdot F_{aa} + c_b \cdot F_{bb} + c_c \cdot F_{cc} - 2c_a c_b E_{ab} - 2c_a c_c E_{ac} - 2c_b c_c E_{bc}) + RT(c_a \ln(c_a) + c_b \ln(c_b) + c_c \ln(c_c)) \quad (1)$$

де F_{aa}, F_{bb}, F_{cc} – парні потенціали взаємодії, Z – координаційне число, E_{ab} – енергія змішування компонентів a та b , E_{ac} – енергія змішування компонентів a та c , E_{bc} – енергія змішування компонентів b та c , c – концентрація відповідного компоненту.

Для розрахунку діаграми стану були взяті такі параметри [в Дж/моль]:

Для η - фази:

$$F_{TiTi} = -47152.29366; \quad F_{SiSi} = -36931.32294; \quad F_{AgAg} = -65393.925653;$$

$$E_{AgTi} = -24000; \quad E_{TiSi} = -20000; \quad E_{AgSi} = 450296;$$

Для фази Ti₅Si₃ :

$$F_{TiTi} = -53039.99366; \quad F_{SiSi} = -10549.72294; \quad F_{AgAg} = -65393.925653;$$

$$E_{AgTi} = 0; \quad E_{TiSi} = 2 \cdot 10^7 \quad E_{AgSi} = 4.92 \cdot 10^{10};$$

В результаті моделювання було отримано вирази для потенціалів Гіббса в η - фазі (Рис. 3а) і γ - фази Ti₅Si₃ (Рис. 3б). При побудові діаграми стану з використанням чисельних методів оптимізації, знаходимо значення граничних концентрацій на міжфазній границі. При цьому на міжфазній границі повинні виконуватися умови рівноваги η і γ фаз:

$$\frac{\partial G^\eta}{\partial c_1^\eta} = \frac{\partial G^\gamma}{\partial c_1^\gamma}; \quad \frac{\partial G^\eta}{\partial c_2^\eta} = \frac{\partial G^\gamma}{\partial c_2^\gamma}$$

і рівняння для коноди:

$$G^\eta - c_1^\eta \frac{\partial G^\eta}{\partial c_1^\eta} - c_2^\eta \frac{\partial G^\eta}{\partial c_2^\eta} = G^\gamma - c_1^\gamma \frac{\partial G^\gamma}{\partial c_1^\gamma} - c_2^\gamma \frac{\partial G^\gamma}{\partial c_2^\gamma},$$

де G^η і G^γ - потенціали Гіббса η і γ фаз, $c_1^\eta, c_1^\gamma, c_2^\eta, c_2^\gamma$ - незалежні концентрації компонентів: 1 – Ti, 2 - Si у η і γ фазах.

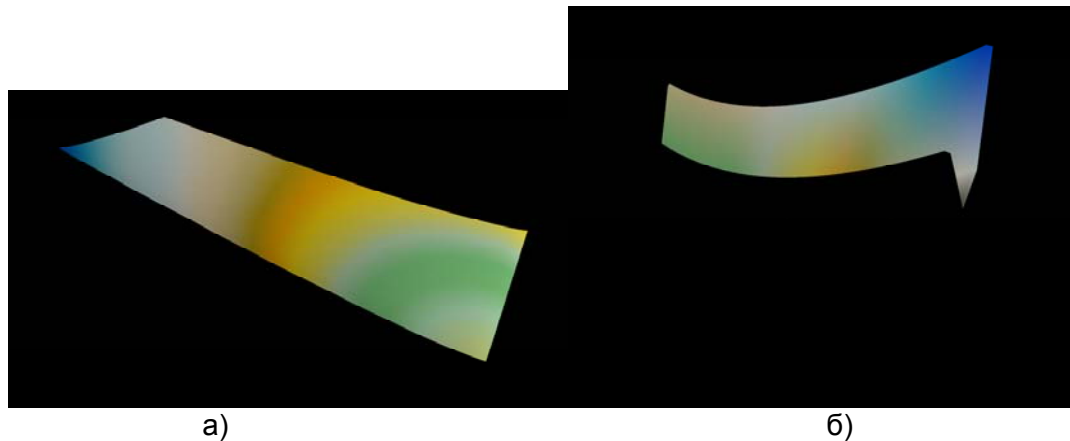


Рис. 3 Концентраційна залежність потенціалів Гіббса для: а) фази на основі Ag; б) γ -фази Ti_5Si_3 .

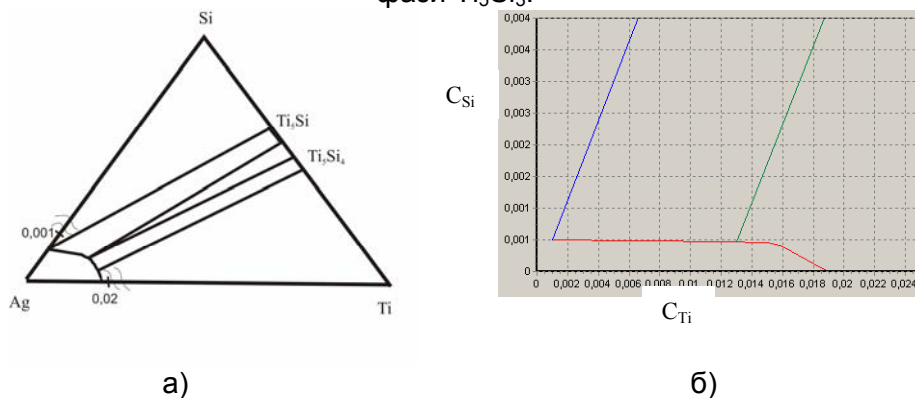


Рис. 4 а) Схематичне зображення діаграми стану та міжфазних рівноваг; б) Розрахована діаграма стану біля вершини Ag (прямі лінії – коноди між твердим розчином на основі Ag і фазою Ti_5Si_3).

Моделювання періодичного фазоутворення в системі Ag-Ti-Si

Постановка задачі. Опишемо алгоритм розв'язку задачі визначення концентраційного профілю Ti та Si в дифузійній зоні потрібної системи Si – TiAg.

Покажемо можливість розв'язку дифузійної задачі Стефана з рухомою міжфазною границею на основі кінцево-різницевої схеми. При цьому використаємо підхід з нульовими коефіцієнтами взаємної дифузії при попаданні складу розрахункової точки у двофазну область на концентраційному трикутнику [7].

Враховуємо, що система має декілька фаз і в кожній з цих фаз необхідно задавати свій набір коефіцієнтів взаємної дифузії $\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix}$. Дифузійний перерозподіл компонентів в кожній із фаз описується рівняннями [6]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

де c_1 – концентрація Si, c_2 - концентрація Ti, D_{11} – коефіцієнт дифузії Ti в Ti, D_{22} – коефіцієнт дифузії Si в Si, D_{12} , D_{21} – перехресні коефіцієнти дифузії Si в Ti і Ti в Si відповідно. Тут враховано, що розчинником є Ag.

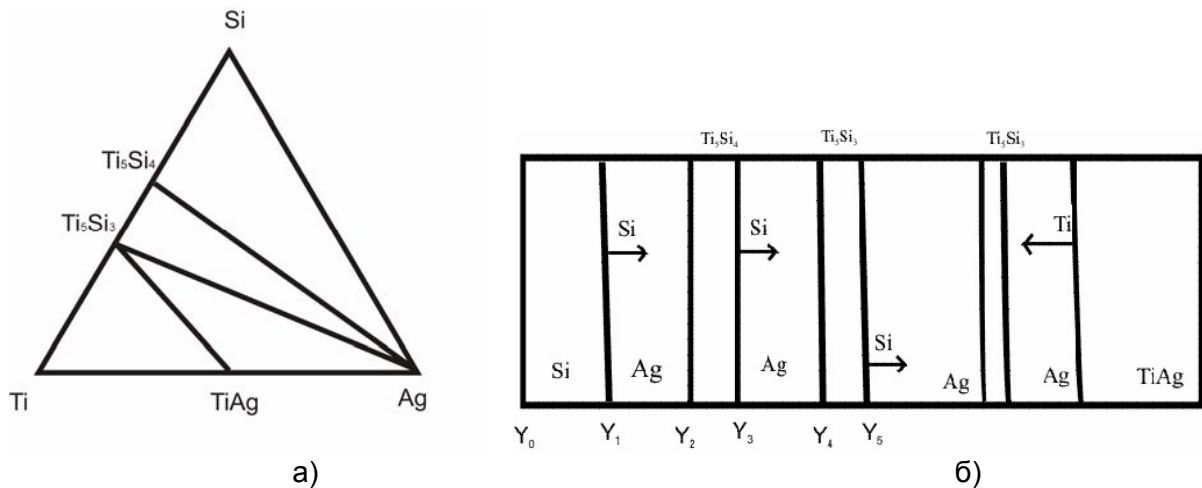


Рис. 5 а) Схематичне зображення ізотермічного розрізу діаграми стану, використаної для розрахунків, при температурі 1123 К для системи Ag-Ti-Si; б) Схематичне зображення дифузійної зони між TiAg та Si.

Явна кінцево-різницева схема для описаної задачі має вигляд [7]:

$$\begin{aligned}
 c1_{i,j+1} &= c1_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[a11_{i,j+1} \frac{c1_{i,j+1} - c1_{i,j}}{\Delta x} - a11_{i,j} \frac{c1_{i,j} - c1_{i,j-1}}{\Delta x} \right] + \\
 &\frac{\Delta t}{\Delta x} \left[a12_{i,j+1} \frac{c2_{i,j+1} - c2_{i,j}}{\Delta x} - a12_{i,j} \frac{c2_{i,j} - c2_{i,j-1}}{\Delta x} \right]; \\
 c2_{i,j+1} &= c2_{i,j} + \frac{\Delta t}{\Delta x} \left[a21_{i,j+1} \frac{c1_{i,j+1} - c1_{i,j}}{\Delta x} - a21_{i,j} \frac{c1_{i,j} - c1_{i,j-1}}{\Delta x} \right] + \\
 &\frac{\Delta t}{\Delta x} \left[a22_{i,j+1} \frac{c2_{i,j+1} - c2_{i,j}}{\Delta x} - a22_{i,j} \frac{c2_{i,j} - c2_{i,j-1}}{\Delta x} \right],
 \end{aligned} \tag{3}$$

де індекс i відповідає за часовий зріз, а індекс j – за просторовий. При цьому коефіцієнти $a11$, $a12$, $a21$, $a22$ розраховуються через коефіцієнти дифузії в двох сусідніх просторових точках та мають вигляд:

$$\begin{aligned}
 a11_{i,j} &= \frac{1}{2}(k11_{i,j} + k11_{i,j-1}), \quad a22_{i,j+1} = \frac{1}{2}(k22_{i,j+1} + k22_{i,j}). \\
 a12_{i,j} &= \frac{1}{2}(k12_{i,j} + k12_{i,j-1}), \quad a21_{i,j+1} = \frac{1}{2}(k21_{i,j+1} + k21_{i,j})
 \end{aligned} \tag{4}$$

Коефіцієнти $k11_{i,j}, k22_{i,j}, k12_{i,j}, k21_{i,j}$ задаються таким чином: якщо розрахункова точка по своєму концентраційному складу попадає в якусь із фаз, то $k11_{i,j}, k22_{i,j}, k12_{i,j}, k21_{i,j}$ приймаються рівними коефіцієнтам дифузії відповідної фази D_{kl} , де $k,l=1,2$; якщо ж розрахункова точка попадає в двохфазну область на концентраційному трикутнику, то приймаємо $D_{kl}=0$, тобто $k11_{i,j}, k22_{i,j}, k12_{i,j}, k21_{i,j}=0$.

Результати розрахунків. Для розрахунку дифузійного шляху було використано наступні модельні значення коефіцієнтів дифузії (m^2/c):

Коефіцієнти дифузії	γ - Ti_5Si_4	η - фази	Коефіцієнти дифузії	γ - Ti_5Si_4	η - фази
D11	10^{-10}	$5 \cdot 10^{-10}$	D12	0	$2 \cdot 10^{-10}$
D22	10^{-9}	10^{-12}	D21	0	0

Початкові концентраційні профілі приведені на рис.6.

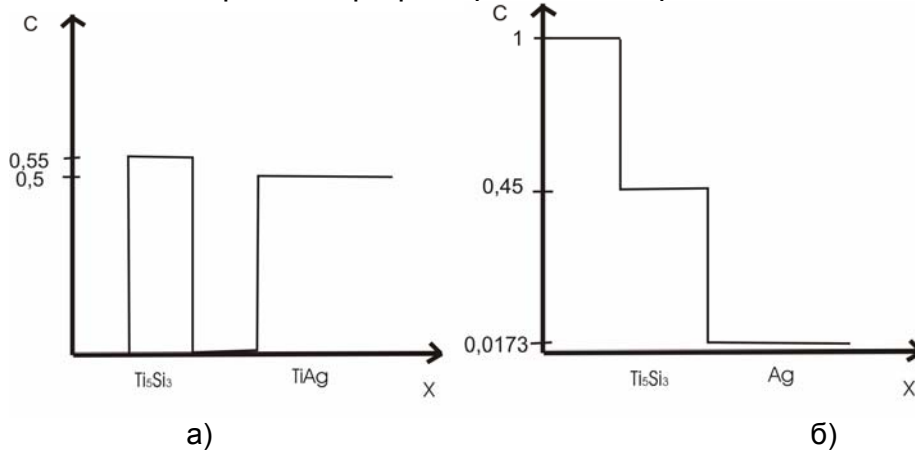


Рис. 6 а) Початковий профіль концентрації Si; б) Початковий профіль концентрації Ti вздовж дифузійної пари Si – TiAg.

При розв'язку дифузійної задачі Стефана з рухомою міжфазною границею на основі описаної вище кінцево-різницевої схеми отримані концентраційні профілі, приведені на рис.7:

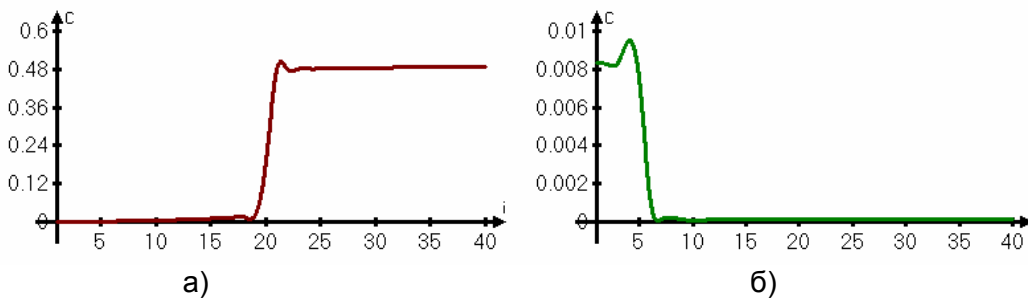
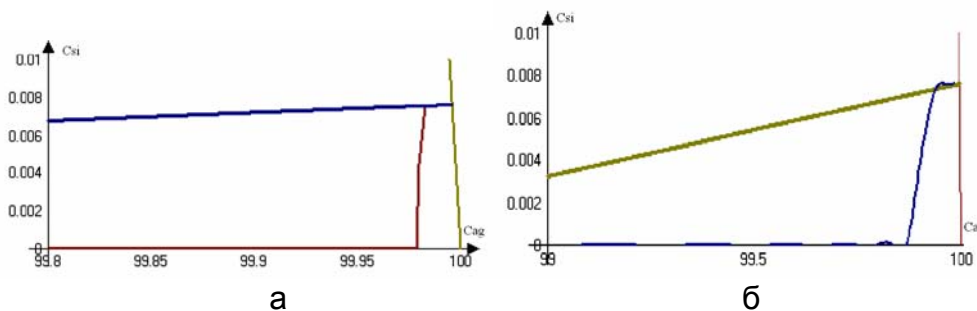


Рис. 7 а) Концентраційний профіль Ti в залежності від номеру просторової точки (крок 0,5 мкм); б) Концентраційний профіль Si.

Результати розв'язку задачі показали, що дифузійний шлях в області існування твердого розчину на основі Ag виходить під час розрахунків в двофазну область (див. Рис.8г), що і пояснює утворення проміжної фази Ti_5Si_3 у певному місці матриці Ag.



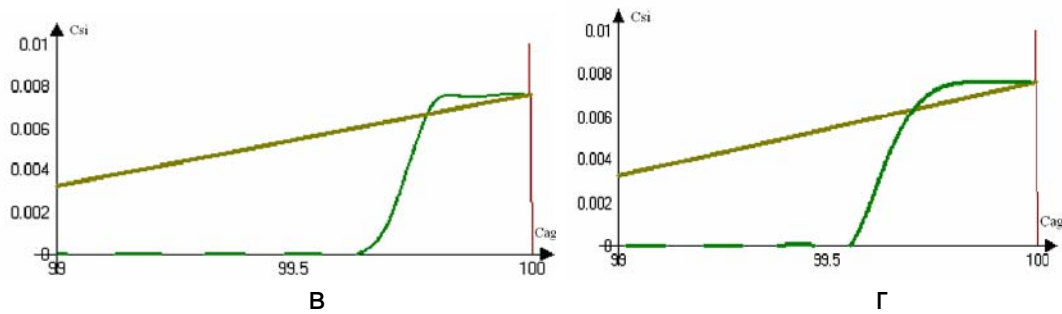


Рис. 8 а) Початковий профіль; б) Дифузійний шлях при t_1 ; в) Дифузійний шлях при t_2 г) Дифузійний шлях при $t_3 > t_2 > t_1$.

Висновки. Для детального розв'язку задачі періодичного фазоутворення в системі Ag-Ti-Si необхідно використовувати взаємоузгоджений термодинамічний підхід як для побудови діаграми стану потрійної системи, так і для визначення термодинамічних множників, необхідних для розрахунку коефіцієнтів дифузії в фазах.

У ході моделювання дифузійної взаємодії в системі Ag-Ti-Si на основі розв'язку задачі Стефана дифузійного перерозподілу компонентів з рухомими міжфазними границями отримано профілі концентрацій, розраховано дифузійний шлях всередині концентраційного трикутника. У початковий момент часу фази TiAg і Ti_5Si_4 починають взаємодіяти через прошарок Ag. В результаті моделювання показано, що прошарок Ag продовжує рости доки, після певного часу, дифузійний шлях в концентраційному трикутнику не вийде в двохфазну область. Після цього виникає можливість утворення нового прошарку фази Ti_5Si_3 всередині прошарку Ag, що і спостерігалось в експерименті з періодичним фазоутворенням в системі Ag-Ti-Si.

Подяки. Робота частково підтримана Державним фондом фундаментальних досліджень України № Ф25.4/162 за договором Ф25/133-2008 „Фазоутворення в умовах швидкісної пластичної деформації і струму” від 14.05.2008 та Міністерством освіти та науки України, № державної реєстрації 0106U004021 „Вплив нерівноважних дефектів на кінетику наноструктурних перетворень”.

1. M.R. Rijnders, J.A. Van Beek, A.A. Kodetsov, F.J.J. van Loo. Solid state reactions in the Ag – Ti – Si system – periodic Layer Formation // Materials Research and Advanced Techniques. – 1996. – Vol. 87. - pp. 732-739.
2. T. B. Massalski, J. I. Murray, L. H. Bennett, H. Baker. Binary Alloy Phase Diagrams // Metals Park. - 1986.
3. C. Vahlas; P. Y. Chevalier, E. Blanquet. CALPAD. – 1989. – Vol. 13. - pp. 273 – 292.
4. W. Wakelkamp. Diffusion and phase relations in the systems Ti – Si – C and Ti – Si – N // PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands. – 1991.
5. M. R. Rijnders, F. J. J. van Loo. // Scripta metall. mater. - 1995. – Vol.32– pp. 1931-1935.
6. К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М.: Наука, 1981. – 158 с.
7. Ю.О. Ляшенко, В.В. Богданов, Ю.О. Бондаренко, В.П. Головка. Моделювання росту проміжних фаз в потрійній системі Cu – Ni – Sn та визначення дифузійних параметрів // Вісник Черкаського національного університету. - Випуск 62. – 2007. – с. 56-73.

Одержано редакцією 25.11.2008
Прийнято до публікації 28.11.2008