

PACS numbers: 66.30.-h

Атомовий модель конкуренції фаз при взаємній дифузії

Н. В. Сторожук, А. М. Гусак

*Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

Представлено новий атомовий двовимірний модель росту проміжної фази між чистими металами або сполуками. При цьому використано наближення середнього поля, в якому кожній комірці кристалу присвоюється не лише концентрація, а й фазовий стан, який може змінюватися лише дискретно за Глявберовим алгоритмом. Модель апробований на задачі про рух міжфазної межі між твердими розчинами. Одержано залежність швидкості розростання прошарку проміжної фази від термодинамічних та кінетичних параметрів процесу взаємної дифузії. Також досліджено поведінку зародка проміжної впорядкованої фази між твердими розчинами від дифузійних параметрів і термодинамічних стимулів.

Представлена новая атомная двухмерная модель роста промежуточной фазы между чистыми металлами или сплавами. При этом использовано приближение среднего поля, в котором каждой ячейке кристалла присваивается не только концентрация, но и фазовое состояние, которое может меняться только дискретно по алгоритму Глаубера. Модель апробована на задаче о движении межфазной границы между двумя твердыми растворами. Получена зависимость скорости разрастания слоя промежуточной фазы от термодинамических и кинетических параметров процесса взаимной диффузии. Также исследовано поведение зародыша промежуточной упорядоченной фазы между твердыми растворами в зависимости от диффузионных параметров и термодинамических стимулов.

Two-dimensional atomic model of the intermediate phase growth between pure metals or compounds is presented. A mean-field approximation is used, in which a concentration as well as a phase state is prescribed to each cell of the crystal. In this case a phase state can vary only discretely by Glauber algorithm. The model was tested on the problem of interface boundaries motion between two solid solutions. The dependence of the intermediate phase layer growth rate on the thermodynamic and kinetic parameters is obtained. Also, the dependence of the of the ordered phase nucleus behaviour between the

solid solutions on the diffusion parameters and thermodynamic driving forces is investigated.

Ключові слова: взаємна дифузія, конкуренція фаз, бінарна система, термодинамічний стимул, поверхнева енергія, міжфазна межа.

(Отримано 15 березня 2012 р.)

1. ВСТУП

Проблема конкуренції фаз є одночасно актуальною фундаментальною проблемою фізики нерівноважних процесів і важливою прикладною, технологічною задачею. У фундаментальному плані важливо одержати критерій вибору шляху еволюції сильно нерівноважних систем, до яких відносяться і бінарні системи на початкових стадіях твердофазних реакцій. У технологічному плані одержання потрібних інтерметалідів та інших проміжних сполук і пригнічення шкідливих фаз є важливою задачею при виготовленні композитних надпровідників, при нанесенні захисних покриттів, при з'єднанні металів шляхом рідко-твердофазної взаємодії, при утворенні силіцидів у процесі виготовлення мікросхем високого ступеня інтегрованості [1]. Особливо важливу роль відіграють силіциди ніклю. Згідно з діаграмою стану нікель–кремній, реакція ніклю з кремнієм повинна давати, як мінімум, три фази — Ni_2Si_1 , Ni_1Si_1 , Ni_1Si_2 . Оптимальним для застосування є моносиліцид Ni_1Si_1 , тобто треба навчитись вирощувати його і пригнічувати інші. Насправді ж, при реакціях металу з кремнієм, які відбуваються в тонких плівках або нанодротинках, проміжні фази виникають і ростуть не всі одразу, а по черзі. Для технології виготовлення і експлуатації схем важливо передбачити, яка з фаз з'явиться першою, яка другою і т. ін.

Незважаючи на численні спроби теоретичного опису та комп'ютерного моделювання дифузійної конкуренції [1–9], на сьогоднішній день відсутній модель, який би міг прогнозувати фазовий спектр та часи затримки проміжних фаз для довільних реагентів при довільних зовнішніх умовах.

Процес утворення та росту фаз у дифузійній зоні при взаємній дифузії в бінарній системі було проаналізовано в роботі [5]. У ній представлено аналіз причин відсутності певних фаз у дифузійній зоні та розглянуто умови відхилення закону росту фаз від параболічного. Аналіз базується на моделюванні виникнення фаз між двома чистими металами або стопами. В області контакту двох матеріалів виникають гетерофазні флуктуації, які призводять до виникнення зародків проміжних фаз. Зародки можуть рости, якщо їхні розміри перевищують певне критичне значення $l_{\text{кр}}$, або зникнути як термодинамічно нестійкі, якщо їхні розміри менші $l_{\text{кр}}$. Ріст зародків від-

бувається дифузійним шляхом, за рахунок дифузійної взаємодії сусідніх зародків різних фаз. Аналіза такої взаємодії є суттєвою, тому що вона призводить до росту одних зародків за рахунок інших. Раніше експериментально можна було зафіксувати фазові прошарки товщиною не менше 1 мкм. Тому відсутність у дифузійній зоні прошарку певної фази свідчила про придушення її росту зародками іншої фази, а не про відсутність її зародків взагалі. З розвитком тривимірної атомової томографії і високороздільної електронної мікроскопії стало можливим фіксувати навіть найменші товщини фаз порядку нанометра [10–13]. Тому зараз слова про відсутність фази дійсно означають повну її відсутність, за виключенням зародків, які можуть виникати і зникати.

У [5] розглянуто процес зникнення і росту фаз на прикладі двох проміжних фаз, між чистими А та В. Записано систему рівнянь зміщення міжфазних меж у результаті дифузійної взаємодії, в ході аналізу яких виявлено три можливі варіанти поведінки фаз: 1) обидві фази ростуть з самого початку; 2) фаза I росте за рахунок фази II; 3) фаза II росте за рахунок фази I. Постало питання часової залежності описаних процесів, відповідь на яке автори запропонували для визначення інкубаційного часу фази II розглянути систему А–I–II–В і випадок, коли фаза I росте за рахунок фази II. Ріст фази II починається тоді, коли фаза I досягне товщини $\Delta^{(1)}x = \frac{1 - c^{(2)}}{1 - c^{(1)}} q_1 l_{кр}$, де $q_i = \frac{D^{(i)} \Delta c^{(i)}}{l_{кр}}$, Δc — концентраційна ширина фази

на діаграмі стану при даній температурі. Звідси, інкубаційний час виникнення фази II $\tau^{(2)}$ рівний часу росту сусідньої фази I до товщини $\Delta^{(1)}x$. Закон росту в цей період параболічний $\Delta^{(1)}x = k_1 t^{1/2}$, де $k_1 = \left(\frac{2D^{(1)} \Delta^{(1)} c}{c^{(1)} (1 - c^{(1)})} \right)^{1/2}$. Отже, $\tau^{(2)} = c^{(1)} (1 - c^{(2)}) \frac{D^{(1)} \Delta^{(1)} c}{2(D^{(2)} \Delta^{(2)} c)^2} l_{кр}^2$, інкуба-

ційний час фази тим менший, чим більша величина $D\Delta c$ для фази, яку ми розглядаємо, і чим менша для сусідніх фаз.

Робота [14] була спрямована на встановлення того, які з чотирьох інтерметалідних сполук утворюються і ростуть між кобальтом і цинком при 250, 300, 350 і 400°C. У процесі експерименту [14] з дифузійною парою Co–Zn, було встановлено, що утворюються лише два інтерметалідні шари. Шар, що межує з Co, мав ширину 1 мкм, а шар, що межує з цинком — 10 мкм. Аналогічні результати були одержані при відпалі дифузійної пари Co–Zn при всіх чотирьох температурах. Зазначено, що відсутність деяких проміжних фаз подвійної системи є звичайним явищем. За даними експерименту зроблено висновок, що утворення більш ніж двох проміжних фаз між початковими компонентами можливе при умовах, якщо:

- 1) зони вирощування не компактні і містять ряд тріщин в напрямку дифузії;
- 2) тріщина розвивається або уздовж межі між однією з вихідних речовин і шаром, який зростає, або уздовж роздільчої межі двох прошарків, які зростають.

В останньому випадку, як вважають автори [14], реакційна пара насправді розпадається на дві незалежні пари, в кожній з яких два додаткові шари можуть з'являтися і рости. З цієї причини, кількість прошарків, присутніх одночасно між початковими простими речовинами, може досягти шести, з чотирма шарами, які зростають і двома зниклими.

З іншого боку, в роботах школи Я. Є. Гегузіна неодноразово було одержано одночасний ріст кількох проміжних фаз без утворення тріщин на міжфазних межах. Наприклад, в [15] повідомляється про одночасний ріст прошарків β -, γ -, ϵ - та η -фази в системі Cu–Zn. Більш того, було видно сліди ще двох фаз, але тогочасне обладнання не дало можливості їх більш детально дослідити.

Робота [16] стосується впливу концентраційних градієнтів на зародження інтерметалідів в аморфних шарах або в пересичених твердих розчинах. Дослідження становлять нову аналізу критичного градієнту концентрації, за якого рушійна сила зародкування пригнічується. Дослідження показують зародження Al_3Ni та $Ni_{10}Zr_7$ в пересичених твердому розчині Al–Ni та аморфному шарі Ni–Zr. Ефект різких градієнтів концентрації в процесі зародження інтерметалідів в аморфних шарах, одержаних в процесі твердофазної реакції або в пересиченому твердому розчині, був вивчений і обговорюється з початку 1990-х років. Було показано, виходячи з чисто термодинамічного підходу, що при певних умовах існує критичний градієнт концентрації, вище якого зародкування інтерметалідів пригнічується. За дослідженнями 90-х років було зроблено висновки, що існування критичного градієнту залежить від різних можливих механізмів формування зародка. До них відносяться наступні: 1) поліморфне зародкування, коли дифузія заморожена — це означає, що очікується інтерметалідний зародок, який має зберігати такий же градієнт концентрації, як і у материнській фазі; 2) зародкування через поперечну дифузію, де зародок росте за рахунок дифузії в напрямку, перпендикулярному до односпрямованої концентрації градієнту; 3) зародкування через повне перемішування атомових шарів у зоні зародкування; 4) комбінація механізму перемішування і поперечної дифузії.

Автори [16] зазначають, що ефект ∇c має важливе значення для енергетичного бар'єру зародкування Гіббса тільки при різних градієнтах концентрації порядку 10^{10} – 10^8 м⁻¹.

У роботі [7] показано, що міжфазні реакційні бар'єри в бінарній А–В дифузійній парі призводять до відсутності фази, передбаченої

діаграмою фазової рівноваги, за умови, що дифузійні зони досить вузькі (випадок тонких плівок). Зі збільшенням товщини дифузійних зон, вплив міжфазних реакційних бар'єрів зменшується, і спостерігається дифузійно-контрольоване зростання всіх рівноважних фаз (об'ємний випадок). Результат конкуренції фаз на початковій стадії визначається впливом поверхневого реакційного бар'єру.

Нещодавно був запропонований [17, 18] ще один спосіб передбачення інкубаційних періодів проміжних фаз на початковій стадії реакційної дифузії на основі узагальнення класичної теорії зародкування. Це узагальнення стосується суттєво неоднорідних відкритих систем, які пропускають через себе потоки речовини. Дрейфовий член у рівнянні Фоккера–Плянка для утворення зародків проміжної фази записується з урахуванням не лише потоку через зародок, який, власне, і є основною причиною росту зародка (доставляє атоми реагентів А і В до місць реакції), але також і конкурівних потоків у сусідніх неоднорідних фазах. У роботі [17] розглянуто випадок, коли однією з сусідніх фаз є прошарок іншого інтерметаліду, а потоком в іншій сусідній фазі можна нехтувати.

У роботі [18] розглянуто також і зародження проміжної фази i між двома твердими розчинами α , β . Введено нове поняття нуклеаційного бар'єру, який враховує потоки в сусідніх фазах і тому залежить від часу. Показано, що при часах менших певного критичного значення τ цей нуклеаційний бар'єр нескінченний, тобто утворення проміжної фази неможливе. Фізично це означає, що швидкий ріст твердих розчинів біля площини контакту відбирає атоми, необхідні для утворення нової фази. Час пригнічення проміжної фази виявився прямо пропорційним коефіцієнтам дифузії в твердих розчинах і обернено пропорційним квадрату добутку коефіцієнта дифузії в новій фазі і квадрату термодинамічного стимулу Δg утворення цієї фази:

$$\tau_i \approx \left(\tilde{\gamma} \Omega k_B T \frac{\left(\sqrt{D_\beta} c_i^{eq} c_{A\beta}^{eq} + \sqrt{D_\alpha} (1 - c_i) c_{B\alpha}^{eq} \right)^2}{D_i^* (\Delta g_i)^2} \right)^2, \quad (1)$$

де Ω — середній атомовий об'єм, $\tilde{\gamma}$ — комбінація поверхневих натягів, $c_{A\beta}^{eq}$, $c_{B\alpha}^{eq}$ — розчинності, c_i — середня концентрація В у проміжній фазі.

Першою повинна виникнути фаза з мінімальним τ , тобто з максимальним добутком $D^* (\Delta g)^2$. Цей висновок нашого моделю узгоджується з напівемпіричним правилом максимальності швидкості вивільнення потенціалу Гіббса при виборі шляху еволюції [4].

Незважаючи на прогрес в описі початкових стадій твердофазних реакцій, багато важливих деталей реакції, які зрештою визначають результат конкуренції фаз, залишаються нез'ясованими. Напри-

клад, виникнення зародка нової фази на інтерфейсі неодмінно породжує локальні зміни концентраційного поля навколо області перетворення. Врахувати ці зміни і їх еволюцію в часі аналітично майже неможливо. Тому дуже корисним міг би бути модель атомового рівня, який би описував одночасно і дифузю, і локальні зміни фазового стану. Найбільш відомим моделем такого типу є модель Хачатуряна (див., наприклад [19]), який використовує атомовий масштаб, однак при цьому кожен вузол ґратниці характеризується не сортом атома (А чи В), який знаходиться в даному вузлі, а 1) ймовірністю перебування атома сорту В в даному вузлі і 2) локальним значенням параметра далекого порядку. Іноді такий підхід називають підходом сірих атомів (чорно-біла картина дає розподіл атомів, а сіра картина — розподіл концентрацій по тим же вузлам). Модель Хачатуряна здатний описати фазові переходи не лише другого, а й першого роду, для чого в модель вводяться додаткові флуктуаційні доданки Лянжевенового типу як для концентрації, так і для локального параметра порядку. Цей Лянжевеновий шум (не скорельований в часі) забезпечує подолання нуклеаційного бар'єру, характерного для фазових переходів першого роду. Обмеженість підходу Хачатуряна визначається тим, що в ньому розглядаються лише такі фазові переходи, які зберігають ґратницю кристалу з можливістю виділення в ній підґратниць. Крім того, якщо шум концентрацій виглядає цілком природно, то шум параметра далекого порядку дещо штучний.

В даній роботі ми пропонуємо модель процесу росту проміжної фази на інтерфейсі, який нам видається більш природним: в ньому спроба фазового переходу в елементарній комірці атомового розміру робиться тільки тоді, коли концентрація в цій комірці внаслідок взаємної дифузії, виходить за межі фазових рівноваг. Модель враховує зміну поверхневої енергії при утворенні і рості зародка, а також зміну концентрації на міжфазних межах.

2. АЛГОРИТМ МОДЕЛЮ

Розглянемо бінарну систему А–В, фазова діаграма якої має області твердих розчинів В в А (α -фаза), А в В (β -фаза), а також одну проміжну, впорядковану фазу з досить вузьким інтервалом гомогенності. Кожній з цих фаз відповідає певна залежність потенціалу Гіббса на один атом від концентрації $g_I(c)$, $g_{II}(c)$, $g_{III}(c)$ (енергетична частина цієї залежності приймається наближено лінійною):

$$g_{I,II}^{\text{bulk}}(c) = \Phi_{BB,AA} c_{B,A} + k_B T (c_B \ln c_B + c_A \ln c_A), \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 g_{\text{III}}^{\text{bulk}}(c) = 0,5 \left\{ (\varepsilon_{\text{B}} - \varepsilon_{\text{A}}) \delta c + (\varepsilon_{\text{B}} + \varepsilon_{\text{A}}) \sqrt{\delta c^2 + q^2} \right\} + k_{\text{B}} T \left\{ [\delta c + \right. \\
 \left. + \sqrt{\delta c^2 + q^2}] \ln \frac{\delta c + \sqrt{\delta c^2 + q^2}}{2p_1} + \right. \\
 \left. + \left[-\delta c + \sqrt{\delta c^2 + q^2} \right] \ln \frac{-\delta c + \sqrt{\delta c^2 + q^2}}{2p_2} \right\} + g_0, \quad (3)
 \end{aligned}$$

де $g_0 = g_i - 0,5(\varepsilon_{\text{A}} + \varepsilon_{\text{B}})q - k_{\text{B}}T \left(q \ln \frac{q}{2p_1} + q \ln \frac{q}{2p_2} \right)$, $q = 2\sqrt{p_1 p_2} \times$
 $\times \exp\left(\frac{-(\varepsilon_{\text{A}} + \varepsilon_{\text{B}})}{2k_{\text{B}}T}\right)$, $\delta c = c_{\text{B}} - c_1$ — «стехіометрична нев'язка», ε_{B} , ε_{A} — енер-

гії утворення дефектів на підґратницях. В нашому моделі ґратниця складається з двох підґратниць з часткою вузлів p_1 та $p_2 = 1 - p_1$ (підґратниця 1 заповнена атомами А, підґратниця 2 — атомами В).

Для реалізації поставленої задачі нами був створений атомовий двовимірний модель, в якому реалізується три базових процеси: взаємна дифузія між первинними твердими розчинами і рух міжфазної межі α/β до утворення проміжної фази; зародження проміжної фази в комірках, концентрація яких відповідає метастабільним твердим розчинам, або штучне введення готового зародка заданого розміру та форми на інтерфейсі твердих розчинів і подальша його еволюція до зникнення, або утворення суцільного прошарку; ріст прошарку проміжної фази.

Модель забезпечує як дифузію між комірками, так і можливість зміни фазового стану кожної комірки, якщо склад комірки потрапляє в «зону ризику». Важливою особливістю нашого моделю є врахування поверхневих (міжфазних) енергій та їх вплив на хемічний потенціал атомів. Еволюція стану кожної комірки визначається станом даної комірки та чотирма сусідніми. Сусіди визначають: 1) перепад хемічних потенціалів, 2) поверхневу енергію, яка дає додатковий Ляпласів внесок у хемічний потенціал.

Опишемо закономірності еволюції концентрації і зміни фазового стану.

Еволюція концентрації у вузлах. Надалі, за комірку будемо вибирати елементарну комірку, яка припадає на один вузол ґратниці і, відповідно, будемо користуватись термінологією, характерною до підходу «сірих атомів»: концентрація у вузлі, фазовий стан вузла.

Еволюція з часом концентрації у вузлі описується рівнянням балансу потоків (збереження речовини):

$$\frac{\partial c_{\text{B}}}{\partial t} = \frac{-\Omega I_{\text{B}}^{i,j,i+1,j} - \Omega I_{\text{B}}^{i,j,i,j+1} - \Omega I_{\text{B}}^{i,j,i-1,j} - \Omega I_{\text{B}}^{i,j,i,j-1}}{h}, \quad (4)$$

де $\Omega_B^{i,j,i1,j1}$ — потік атомів В з вузла (i, j) в один з сусідніх вузлів $(i1, j1)$. Кожен з потоків визначається згідно схеми Онзагера в нерівноважній термодинаміці з урахуванням вирівнювання потоків компонент у лабораторній системі відліку. А саме, за схемою Даркена:

$$\begin{cases} \Omega_B = \Omega j_B + c_B u = -L_B \nabla \mu_B + c_B u \\ \Omega_A = \Omega j_A + c_A u = -L_A \nabla \mu_A + c_A u, \end{cases} \quad (5)$$

тут $\mu_A = -c_B \frac{\partial g}{\partial c} + g$, $\mu_B = c_A \frac{\partial g}{\partial c} + g$, μ_A , μ_B — хемічні потенціали. Додамо обидва рівняння системи рівнянь (5), і, враховуючи, що $c_A + c_B = 1$ (c_A , c_B — атомові частки атомів А, В), маємо:

$$0 = -(L_B \nabla \mu_B + L_A \nabla \mu_A) + u,$$

звідки

$$u = L_B \nabla \mu_B + L_A \nabla \mu_A. \quad (6)$$

Підставимо рівняння (6) в перше рівняння системи (5), одержуємо формулу, для розрахунку потоку компоненти В в лабораторній системі відліку:

$$\Omega_B = -L_B \nabla \mu_B + c_B (L_B \nabla \mu_B + L_A \nabla \mu_A) = -c_A L_B \nabla \mu_B + c_B L_A \nabla \mu_A. \quad (7)$$

Головною новизною нашого моделю є те, що локальні значення потенціалів Гіббса в твердих розчинах $g_I(c)$, $g_{II}(c)$ і виниклій упорядкованій фазі $g_{III}(c)$ обраховуються з урахуванням поверхневої енергії (останній доданок у кожному виразі для g):

$$g_{I,II}(c) = g_{I,II}^{\text{bulk}}(c) + N^{\text{foreign}} \frac{\gamma \Omega}{h}, \quad (8)$$

$$g_{III}(c) = g_{III}^{\text{bulk}}(c) + N^{\text{foreign}} \frac{\gamma \Omega}{h}, \quad (9)$$

де $N^{\text{foreign}} \gamma \Omega / h$ — внесок поверхневих енергій для комірки, N^{foreign} — кількість сусідніх комірок у фазових станах, відмінних від центральної, γ — поверхневий натяг, поки що приймається однаковим для всіх міжфазних поверхонь.

Щойно виведені формули повинні бути справедливими для взаємодії комірок з різним фазовим складом. Коефіцієнти Онзагера в таких вузлах можуть сильно відрізнятись. Тому може виникнути питання, яку концентрацію і фазу треба обирати при знаходженні коефіцієнтів Онзагера у виразі для потоку. Оскільки потік виникає між

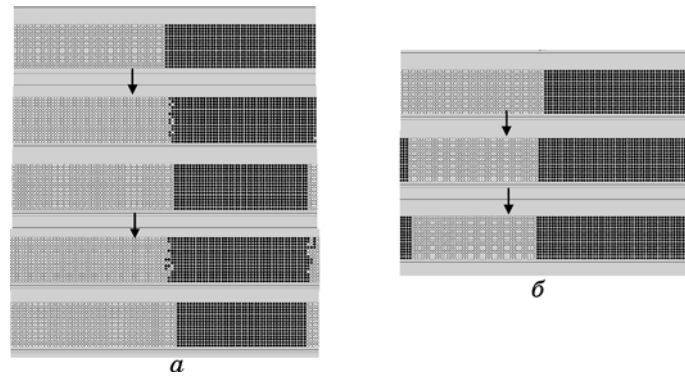


Рис. 1. Рух міжфазної межі при $D_\alpha > D_\beta$ (а) і $D_\alpha < D_\beta$ (б).

двома вузлами (назвемо їх 1 і 2), то і коефіцієнти Онзагера повинні відповідати одразу двом вузлам. Ми спробували використати модель послідовного і модель паралельного з'єднання.

Найбільш близькі до реальності результати дав модель типу паралельного з'єднання: $L_{A,B} = (L_1^{A,B} + L_2^{A,B}) / 2$, де, наприклад, L_1^A — коефіцієнт Онзагера для потоку через вузол з фазовим станом 1. Далі будемо користуватися широко розповсюдженим діагональним

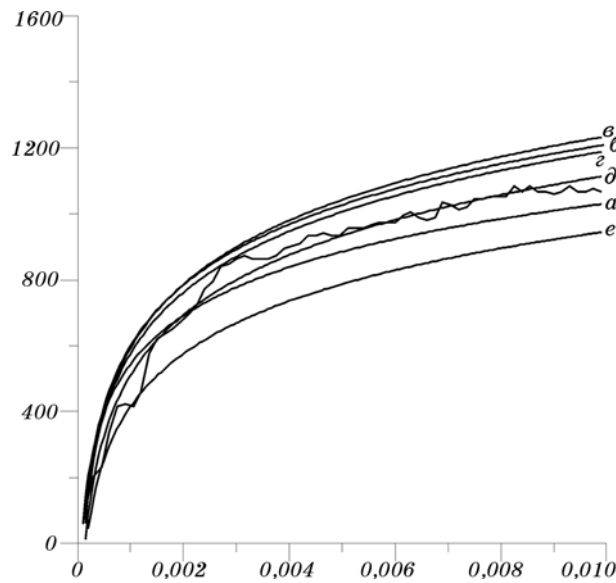


Рис. 2. Кінетика руху міжфазної межі при різних поверхневих натягах, апроксимована залежністю $x - x_0 = B \ln(t/t^*)$: $\gamma = 0,1$ Дж/м² (а), $\gamma = 0,2$ Дж/м² (б), $\gamma = 0,3$ Дж/м² (в), $\gamma = 0,4$ Дж/м² (г), $\gamma = 0,5$ Дж/м² (д), $\gamma = 0,7$ Дж/м² (е). Приклад неапроксимованої залежності показано для кривої д.

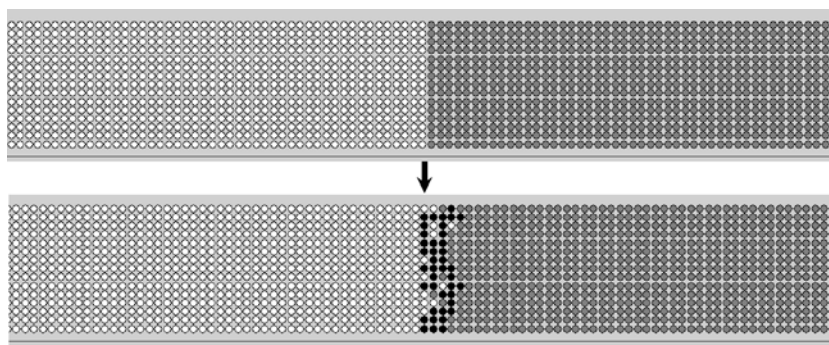


Рис. 3. Виникнення прошарку третьої фази на межі твердих розчинів при $D_\alpha = 10 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_\beta = 1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_\gamma = 50 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, $\gamma = 0,2 \text{ Дж}/\text{м}^2$.

наближенням, яке пов'язує коефіцієнти Онзагера та коефіцієнти дифузії: $L^{A,B} = c_{A,B} D_{A,B}^* / (k_B T)$. Коефіцієнти дифузії кожного вузла залежать від концентрації, найбільш типовою є лінійна залежність логаритму коефіцієнта дифузії від концентрації. Тому ми прийняли експоненційну залежність самих коефіцієнтів дифузії: $D_{A,B}^* = D_{A_0,B_0}^* \exp(\alpha_{A,B} c_B)$, $D_{A_0}^*$, $D_{B_0}^*$, α_A , α_B — різні для різних фаз. Початковий розподіл концентрацій обраний так, що глобальний дифузійний процес проходить у напрямку вісі X . У задачі задано крайові умови Борна–Кармана відносно обох осей.

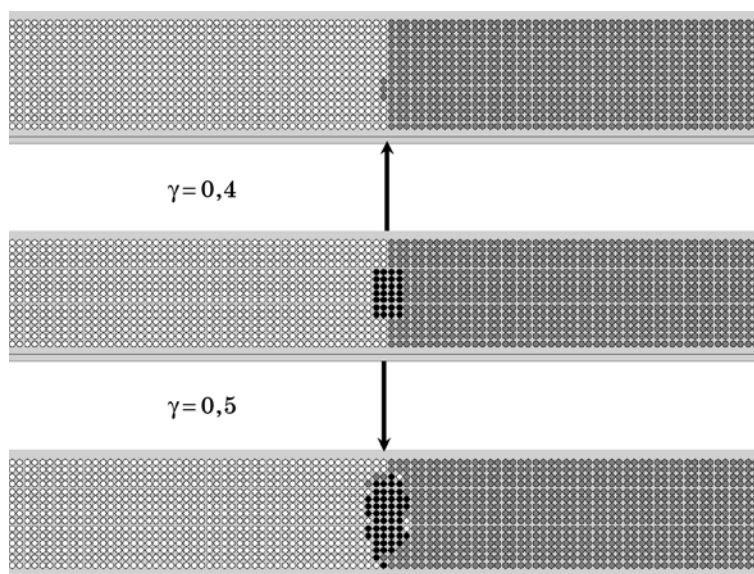


Рис. 4. Поведінка зародка при зміні термодинамічних параметрів процесу γ .

Еволюція фазового стану комірок. Ми враховуємо спроби зміни фазового стану вузла, який здійснюється тоді, коли його склад виходить за межі рівноважної області існування даної фази. Новий стан такого вузла знаходиться за Гільбертовим алгоритмом. А саме, знаходимо потенціал Гіббса вузла в даній фазі $E_1 = g$ (з урахуванням поверхневої енергії, якщо в даному фазовому стані вузол має сусідів з іншим фазовим станом), потім змінюємо фазу на іншу, знаходимо, аналогічно, E_2 та E_3 . Обраховуємо ймовірності реаліза-

ції кожної фази:
$$p_{1,2,3} = \frac{e^{-\frac{E_{1,2,3}}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_3}{k_B T}}}$$
. Порівнюємо випадко-

вим чином вибране значення z з одержаними ймовірностями i , залежно від результату, обираємо фазовий стан.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

Рух міжфазної межі між твердими розчинами до утворення проміжної фази. Спочатку ми розглянули випадок, коли два твердих розчини α та β дифузійно взаємодіють без утворення проміжної фази. По-ставленим завданням було прослідкувати, як веде себе міжфазна межа при різних співвідношеннях коефіцієнтів дифузії D_α та D_β (див. рис. 1).

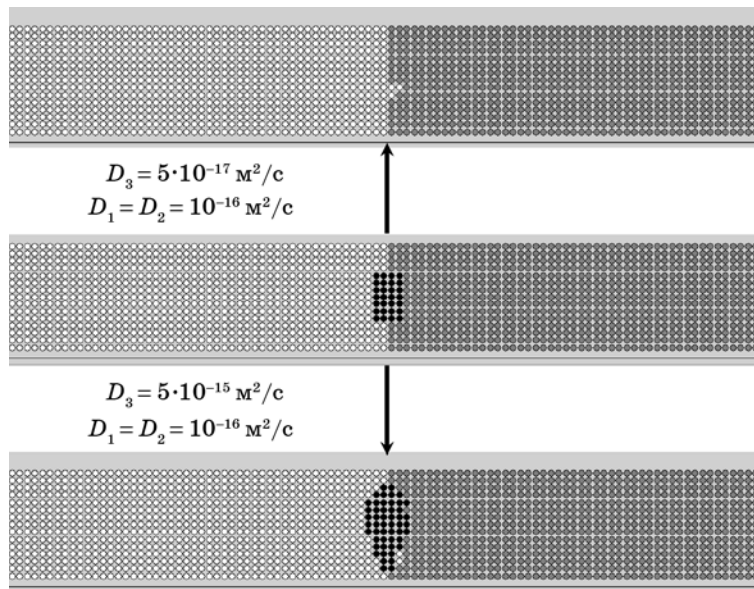


Рис. 5. Поведінка зародка при зміні кінетичних параметрів процесу D_3 .

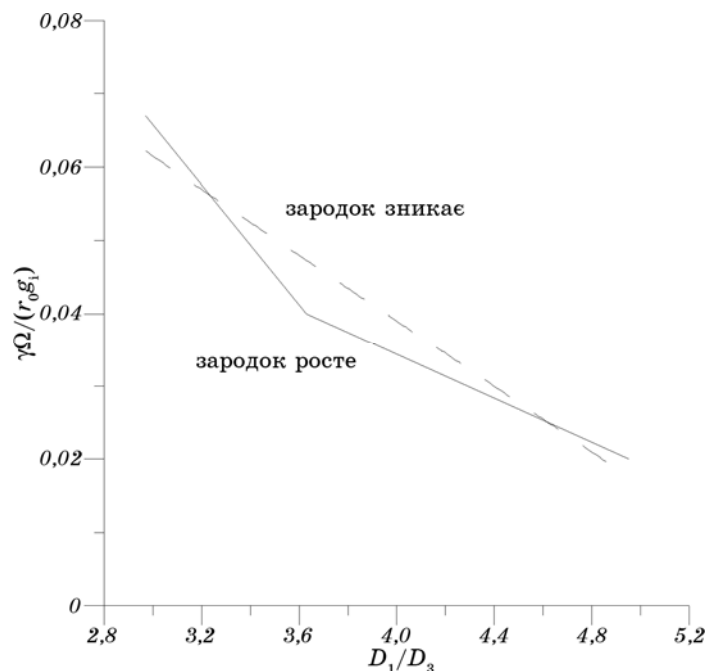


Рис. 6. Діаграма режимів фазоутворення для $D_1 = D_2 = 1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_3 < D_1$, $dt = 5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, $g_1 = -4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$. Межа між областями росту і зникнення апроксимована пунктирною прямою.

Як і слід було очікувати, міжфазна межа зміщується в бік фази з більшим коефіцієнтом взаємної дифузії. Це є одним з аргументів на користь валідності моделю. Слід відмітити, що рух межі відбувається не неперервно, він складається з періодів очікування (під час яких міжфазна межа пласка) та досить швидкого розростання атомового прошарку після утворення острівців (в нашому 2D-випадку відрізків), що відповідає відомому моделю епітаксійного росту (див. криву z на рис. 2). Тому цілком природно, що кінетика усередненого руху міжфазної межі суттєво залежить від величини поверхневого натягу. При цьому одержана залежність немонотонна: при обраних параметрах системи найшвидший рух межі досягався при $\gamma = 0,3 \text{ Дж}/\text{м}^2$ (крива v на рис. 2).

Утворення третьої фази на інтерфейсі.

1. Флуктуаційне утворення. При певних параметрах для поверхневого натягу та коефіцієнтів дифузії на межі α - та β -фаз вдається за розумний час спостерігати утворення «з нуля» зародка, який перетворюється у прошарок третьої фази (рис. 3).

2. Поведінка штучно введеного зародка третьої фази на межі α - та β -фаз. Аналогічно до попереднього випадку, змінюючи термоди-

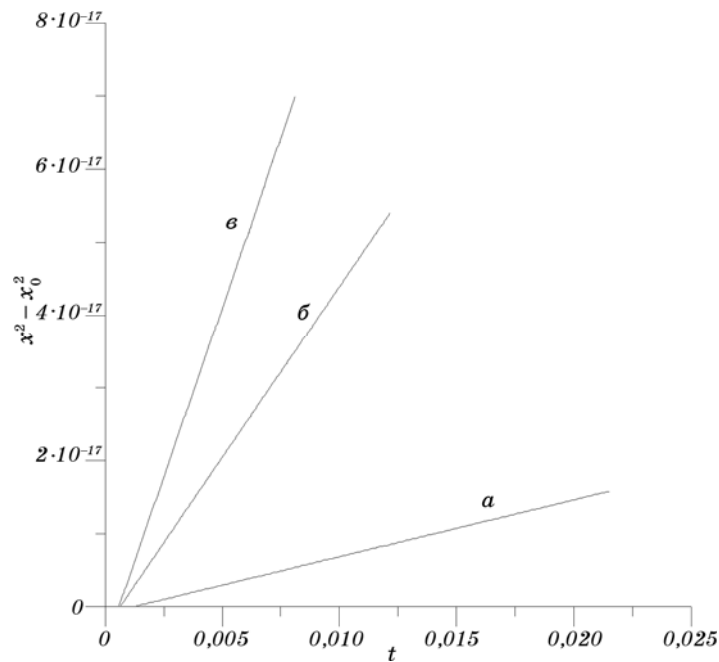


Рис. 7. Часові залежності товщини прошарку проміжної фази при різних коефіцієнтах дифузії у цій фазі: $D_3 = 5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ (а), $D_3 = 25 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ (б), $D_3 = 50 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ (в).

намічні та кінетичні параметри процесу, нами було виконано дослідження поведінки (ріст або зникнення) спеціально створеного зародка прямокутної форми третьої фази на межі між α - та β -фазами. Якісно даний процес зображено на рис. 4 та рис. 5.

З рисунків 4 та 5 видно, що зменшення поверхневого натягу γ або збільшення коефіцієнта дифузії третьої фази D_3 при незмінних коефіцієнтах дифузії початкових фаз призводить до більшої ймовірності розростання зародка. Це корелює з термодинамічними і кінетичними уявленнями про процес зародкування: зменшення поверхневого натягу означає пониження нуклеаційного бар'єру, а збільшення D_3 означає пониження ефективного нуклеаційного бар'єру, який введено нещодавно в роботах [17, 18].

Для одержання більш загального критерію пригнічення росту зародка третьої фази побудовано «фазову діаграму режимів» в осях $\gamma\Omega/(r_0 |g_i|)$ (ордината, яка характеризує відношення капілярного внеску в енергію зародка розміром r_0 до стимулу утворення проміжної фази) і D_α/D_i (абсциса — відношення коефіцієнтів дифузії в материнській та проміжній фазах) (див. рис. 6).

Поведінка прошарку третьої фази на міжфазній межі. Спочатку ми розглянули ріст прошарку i -тої фази при фіксованому значенні

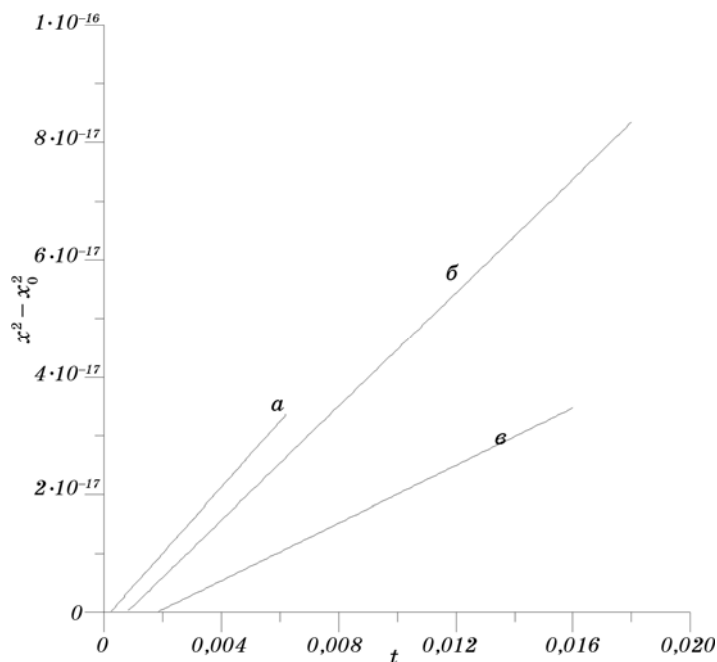


Рис. 8. Часові залежності товщини прошарку проміжної фази при різних величинах поверхневого натягу міжфазних меж: $\gamma = 0,2$ Дж/м² (а), $\gamma = 0,5$ Дж/м² (б), $\gamma = 0,8$ Дж/м² (в).

поверхневого натягу γ та коефіцієнтах дифузії α - і β -фаз, але при зміні коефіцієнта дифузії i -тої фази (кінетичне керування зародкуванням) (див. рис. 7).

У порівнянні з рухом окремої міжфазної межі кінетика росту прошарку має наступні дві особливості: періоди очікування перед черговим заростанням межі значно коротші, тобто ріст більш рівномірний; закон зростання товщини прошарку близький до параболічного, але швидкість цього росту, як і при русі однієї межі, суттєво залежить від поверхневого натягу (див. рис. 8).

Перша особливість, очевидно, обумовлена суттєво більшою рушійною силою утворення фази, у порівнянні з рушійною силою руху міжфазної межі двофазного розчину. Друга особливість, з одного боку відповідає стандартному дифузійному моделю (параболічний закон), але залежність констант швидкості росту від поверхневого натягу (та ще й немонотонна) потребує подальшої аналізи і експериментальної перевірки у випадку росту епітаксійних фазових прошарків.

Залежність кінетики росту прошарку третьої (i -тої) фази від поверхневого натягу γ (термодинамічне керування зародкуванням) при фіксованих коефіцієнтах дифузії всіх трьох фаз зображено на рис. 8.

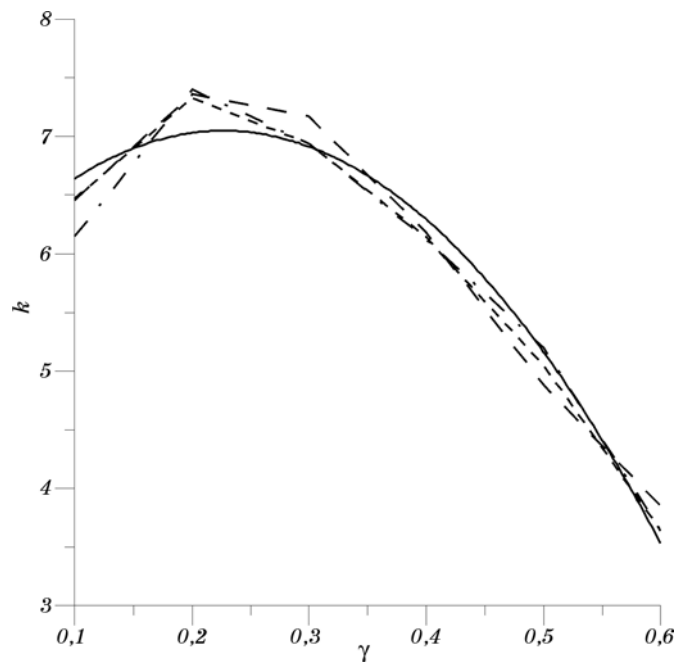


Рис. 9. Залежність коефіцієнта швидкості параболічного росту k (у залежності $\Delta x^2 - \Delta x_0^2 = kt$) від поверхневого натягу γ . Штрихова, пунктирна та штрихпунктирна лінії відповідають різним запускам при тих же параметрах. Суцільна лінія описує поліноміальну апроксимацію після усереднення за трьома запусками.

Часові залежності товщини фази можна апроксимувати прямими типу $x^2 - x_0^2 = kT + B$. Залежність коефіцієнта швидкості параболічного росту k від поверхневого натягу γ зображено на рис. 9. З метою виключення випадкових чинників, для кожного значення γ робилось по три запуски.

У нашому моделі на кожному кроці по часу пробують змінити свій фазовий стан 1/3 комірок, які потрапили в двофазну область (вибір комірок випадковий). Тому зрозуміло, що при зменшенні dt частота спроб за той самий проміжок реального часу (який тепер включає більше інтервалів dt) буде більшою. Тому ми очікували, що швидкість розростання прошарку при зменшенні інтервалу dt суттєво збільшиться. Але, насправді, при зменшенні кроку по часу в два рази суттєвої відмінності у швидкості процесу не спостерігалося. Лише при зменшенні кроку по часу в чотири рази можна було спостерігати підвищення кута нахилу прямої, що відображає часову залежність розростання прошарку на 20% (див. рис. 10).

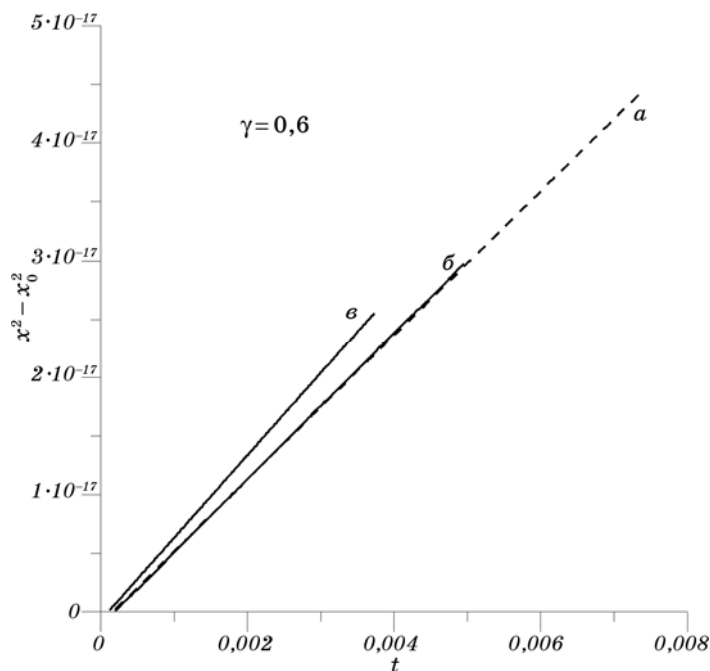


Рис. 10. Часова залежність товщини прошарку проміжної фази при різних dt (що відповідає різній частоті спроб перетворень фазового стану комірок у реальному часі): $dt = 5 \cdot 10^{-5}$ с (а), $dt = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с (б), $dt = 1,25 \cdot 10^{-5}$ с (в).

4. ВИСНОВКИ

1. Напрямок еволюції зародка в процесі зародкування у відкритих системах визначається не лише термодинамічними, але і кінетичними параметрами нової і сусідньої фаз.
2. Запропоновано новий середньо-польовий модель реакційної дифузії, в якому кожна атомово комірка формально характеризується концентрацією, яка змінюється неперервно, і фазовим станом, який змінюється дискретно за Глявберовим алгоритмом. Саме цим наш модель відрізняється від моделю Хачатуряна [19], в якому фазовий стан характеризується локальним параметром порядку, що змінюється неперервно. Більше того, у моделю Хачатуряна зміна фазового стану забезпечується спеціально введеним шумом, а в нашому моделі зміна фазового стану стає можливою при виході концентрації за межі фазових рівноваг.
3. Розроблений нами модель дозволяє простежити поведінку прошарку та зародка третьої фази, змінюючи окремо як термодинаміч-

ні параметри (поверхневий натяг, стимул), так і кінетичні параметри процесу (коефіцієнти дифузії у фазах).

4. Модель забезпечує правильний характер напрямку і швидкості руху міжфазної межі у двофазній системі α/β , однак має дві наступні особливості: рух міжфазної межі складається з періодів очікування і швидких латеральних заростань нового про шарку; середня швидкість такого руху визначається не лише різницею коефіцієнтів дифузії і розчинностей, але і також величиною поверхневого натягу міжфазної межі (більший натяг — менша середня швидкість).

5. Ріст проміжної фази, як і рух межі між α - та β -фазами, складається з періодів очікування та швидкого заростання нового про шарку, але часи очікування значно коротші через більший стимул системи. В середньому ріст проміжної фази підпорядковується параболічному закону, але константа швидкості росту залежить від поверхневого натягу, при цьому ця залежність немонотонна.

6. Модель дозволяє розглядати як гомогенне, так і гетерогенне зародкування. При гомогенному зародкуванні зародки фази 3 виникають на міжфазній межі вихідних фаз α та β . Гетерогенне зародкування досягалось шляхом штучного введення прямокутного зародка на міжфазній межі. Модель підтверджує висновок 1 (див. вище), який був сформульований спочатку в аналітичних моделях [5, 17, 18]: частка зародка, який щойно виник визначається не лише термодинамічними параметрами (поверхневий натяг і стимул), але і кінетичними (співвідношення коефіцієнтів дифузії в проміжній та материнських фазах).

Роботу підтримано Державним фондом фундаментальних досліджень України (державний реєстраційний № 0112U000725) та Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer, *Thin Films — Interdiffusion and Reactions* (Berlin: Wiley-Interscience: 1978).
2. L. Miglio and F. d'Heurle, *Silicides: Fundamentals and Applications* (Singapore: World Scientific Publisher: 2000).
3. K.-C. Lu, K. N. Tu, W. W. Wu, L. J. Chen, B.-Y. Yoo, and N. V. Myung, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, No. 25: 253111 (2007).
4. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, and A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films and Nanosystems* (Berlin: Wiley-VC: 2010).
5. А. М. Гусак, К. П. Гуров, *ФММ*, **53**, № 5: 842 (1982).
6. Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, А. Н. Парицкая, *ФММ*, **47**, № 4: 821 (1979).
7. U. Gosele and N. K. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**, No. 4: 3252 (1982).
8. V. I. Dybkov and V. P. Dybkov, *Growth Kinetics of Chemical Compound Layers* (UK, Cambridge: Cambridge Int. Science Publishing: 1998).

9. F. M. d'Heurle, *Journal of Materials Research*, **3**: 167 (1988).
10. V. Vovk, G. Schmitz, and R. Kirchheim, *Phys. Rev.*, **69**: 104102 (2004).
11. Z. Erdelyi and G. Schmitz, *Acta Materialia*, **60**: 1807 (2012).
12. C. Van Bockstael, K. De Keyser, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, J. L. Jordan-Sweet, and C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.*, **94**: 033504 (2009).
13. K. De Keyser, C. Van Bockstael, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier, E. Verleysen, H. Bender, W. Vandervorst, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.*, **96**: 173503 (2010).
14. O. V. Duchenko, V. M. Vereshchaka, and V. I. Dybkov, *Journ. of Alloys and Compounds*, **288**, No. 1–2: 164 (1999).
15. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
16. F. Hodaj, A. M. Gusak, and P. J. Desre, *Philosophical Magazine A*, **77**, No. 6: 1471 (1998).
17. A. Gusak, F. Hodaj, and G. Schmitz, *Philosophical Magazine Lett.*, **91**, No. 9: 610 (2011).
18. A. M. Gusak, G. Schmitz, and N. Tyutyunnyk, Flux Driven Nucleation at Interfaces During Reactive Diffusion – New Solution of an old Problem // Defect and Diffusion Forum (to be published).
19. Yunzhi Wang, Long-Qing Chen, and Armen Khachaturyan, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 245–265 (1994).