

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 05.70.Ln, 05.70.Np, 64.75.+g, 66.30.Dn, 66.30.Pa, 68.35.Fx

Моделювання ДІММу в Cu–Ni тонкоплівковій системі та екстремальність виробництва ентропії

Ю. О. Ляшенко, А. М. Гусак*, О. А. Шматко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

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

Побудовано модель розчиноутворення в тришаровій тонкоплівковій системі за низьких температур. Утворення твердого розчину відбувається в результаті дифузійно-індукованої міграції межі (ДІММу). Невідомі параметри визначаються з розв'язку набору рівнянь для: 1) зерномежової дифузії вздовж рухомої плоскої міжфазної межі; 2) балансу ентропії в області фронту розчиноутворення, який рухається з постійною швидкістю; 3) максимальності швидкості вивільнення вільної енергії. Розглянуто модель з повною розчинністю компонентів. Основні параметри самоузгоджено визначаються з використанням термодинамічного та кінетичного описів в рамках моделю регулярних розчинів. Модель дає змогу визначити концентраційний розподіл вздовж рухомої плоскої міжфазної межі, швидкість її руху, потовщення плівки утворюваного твердого розчину та інтервал значень концентрації в цьому шарі.

Построена модель растворообразования в трехслойной тонкопленочной системе при низких температурах. Образование твердого раствора происходит в результате диффузионно-индуцированной миграции границы. Неизвестные параметры определяются из решения набора уравнений для: 1) зернограничной диффузии вдоль подвижной плоской межфазной границы; 2) баланса энтропии в области фронта растворообразования, который движется с постоянной скоростью; 3) максимальности скорости высвобождения свободной энергии. Рассмотрена модель с полной растворимостью компонентов. Основные параметры самосогласованно определяются с использованием термодинамического и кинетического описаний в модели регулярных растворов. Модель позволяет определить концентрационное распределение вдоль движущейся плоской межфазной границы, скорость ее движения, утолщение пленки создаваемого твердого раствора и интервал значений концентрации в этом слое.

A model of alloying in the three-layer thin-film system at the low temperature is constructed. Solid-solution formation takes place as a result of the diffusion-induced grain-boundary migration. The unknown parameters are determined from a set of the equations for: 1) grain-boundary diffusion along the moving planar phase boundary; 2) the entropy balance in the region of the phase transformation moving with a constant velocity; 3) the maximum rate of the free-energy release. We consider the model system with complete solubility of the components. The main parameters are self-consistently determined using thermodynamic and kinetic descriptions within the framework of the regular-solution model. The model allows to determine the concentration distribution along the moving planar phase boundary, its velocity, the thickening of the solid-solution layer under formation, and the limiting average concentrations in this layer.

Ключові слова: дифузія, міграція меж, ДІММ, виробництво ентропії, розчиноутворення.

(Отримано 7 червня 2005 р.)

1. ВСТУП

За низькотемпературної дифузійної взаємодії в бінарних полікристалічних тонких плівках можливе утворення твердого розчину в результаті руху міжфазної межі. Явище ДІММу досліджено експериментально та теоретично в різних постановках задачі [1–16]. При ДІММу після певного інкубаційного часу міжфазна межа починає рухатися всередину зерна, залишаючи за собою зону твердого розчину. При цьому другий компонент надходить вздовж рухомої межі або з парової фази, або з сусіднього зерна іншого хемічного складу. В результаті ДІММу внутрішня енергія системи зменшується, але повна термодинамічна рівновага не досягається. Таким чином, ступінь гомогенізації системи залежить як від термодинамічного стимулу перетворення, так і від ефективності дії можливих кінетичних механізмів. Основними кінетичними параметрами є коефіцієнти об'ємної дифузії перед фронтом перетворення, зерномежової дифузії вздовж фронту перетворення та мобільність межі. ДІММ відбувається за достатньо низьких температур, коли об'ємною дифузією можна знехтувати. Мобільність межі залежить від різновиду механізму її міграції. За високих швидкостей ДІММу основною рушійною силою є різниця значень потенціалу Гіббса перед фронтом та позаду рухомою межі (хемічно індукована міграція меж). За низьких швидкостей ДІММу, коли поперек рухомої межі не існує різкого стрибка концентрації, основною рушійною силою є стрибок пружної енергії у вузькій зоні попереду межі (у випадку систем з різними атомними об'ємами компонентів). Важливою частиною рушійної сили може бути різниця енергій зерен, викликана

кривизною поверхні (процес типу дифузійно індукованої рекристалізації). Кожному видові ефективної рушійної сили має відповідати спряжена характеристика — певна мобільність межі. Ця структурно-чутлива характеристика залежить від механізму міграції. Мікроскопічна мобільність межі залежить від механізму утворення перепаду тиску по обидва її боки. Це призводить до переходу атомів (або їх груп) від одного зерна до іншого за одним з механізмів: або в результаті течії ґратниці, або в результаті різних рухливостей атомів в межі зерен, або в результаті переповзання дислокацій, або в результаті руху сходинок та перегинів вздовж межі. Мобільність межі можна визначити за двома підходами [17–21]. По-перше, можна використати формулу Айнштайна $M = D/kT$, де D — коефіцієнт дифузії атомів домішки через межу, що береться як певне проміжне значення між коефіцієнтами об'ємної та зерномежової дифузії. По-друге, мобільність межі можна визначити з залежності $P(v)$, де P — сила гальмування (solute drag) руху межі домішками, v — швидкість її руху.

В тонкоплівковій системі, розглянутій нами, зроблено спробу незалежного визначення: 1) концентраційного профілю твердого розчину, утвореного в результаті ДІММу, 2) товщини утвореного шару твердого розчину, 3) швидкості руху мігруючої з постійною швидкістю міжфазної межі на прикладі модельної системи, аналогічної Cu/Ni/Cu.

В нашому підході вважаємо, що термодинамічний стимул розчиноутворення визначається різницею значень потенціалу Гіббса перед рухомою межею та за нею. Одна частина термодинамічного стимулу іде на вивільнення вільної енергії вздовж області фазового перетворення за рахунок зерномежової дифузії. Інша частина його іде на переміщення межі, тобто на перенесення атомів між її передньою та задньою частинами. При цьому дисипація енергії відбувається за рахунок подолання опору руху межі і основним кінетичним коефіцієнтом при цьому є її мобільність. Покажемо, що врахування балансу швидкості виробництва та вивільнення вільної енергії (що аналогічно балансові швидкості зміни ентропії) і принципу максимальності швидкості вивільнення вільної енергії дає можливість однозначно визначити параметри ДІММу в розглянутій тонкоплівковій системі на основі знання мінімальної термодинамічної інформації про систему та значень кінетичних параметрів.

2. ОПИС МОДЕЛЮ

Розглянемо модель росту твердого бінарного розчину в результаті ДІММу в тонкоплівковій системі, зображеній на рис. 1, *a*.

Початкова конфігурація зразка передбачає наявність межі зерен в плівці компонента *A* шириною $2z_0$ між шарами плівки *B*, яка і по-

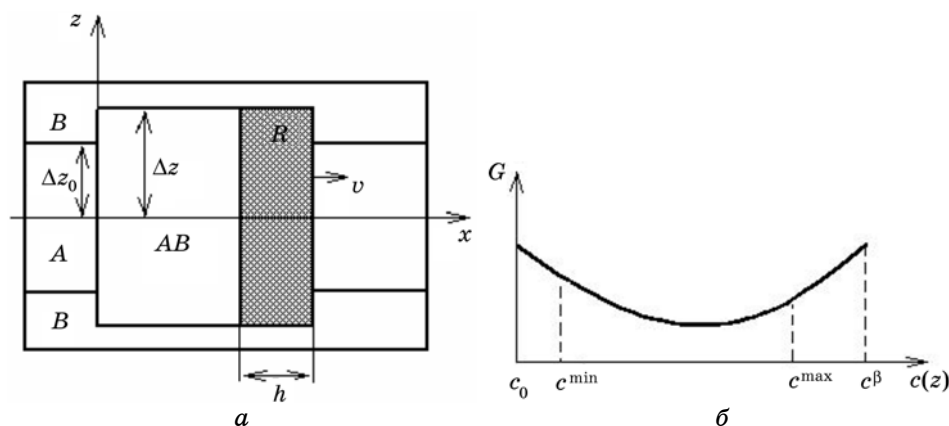


Рис. 1. Конфігурація системи: $2\Delta z_0$ — товщина плівки компонента A , $2\Delta z$ — товщина плівки твердого розчину AB ; заштрихована ділянка вказує на положення зони перетворення R , яка рухається зі швидкістю v від початкового положення $x = 0$ (а); залежність потенціалу Гіббса від концентрації модельної системи; початковими складами є $c_0 = 0$ в плівці A та $c^\beta = 1$ в плівці B , результуючий твердий розчин має склад між c^{\max} та c^{\min} (б).

чинає рухатись. Процес розглянемо на прикладі системи з повною розчинністю компонентів A і B (див. рис. 1, б). Рушійною силою ДІММу, як і будь-якого іншого процесу, що відбувається при постійних температурі та тиску, є зменшення потенціалу Гіббса системи. За низьких температур гомогенізація плівки не може відбутися лише за допомогою механізмів об'ємної та зерномежової дифузії. Вважається, що межа між зернами компонента A насичується за рахунок зерномежової дифузії компонентом B та починає рухатись, залишаючи за собою плівку твердого розчину AB . За незначних товщин плівки компонента A ($\sim 0,5\text{--}10$ мкм) можливим є рух плоскої межі фазового перетворення.

Для визначення концентраційного розподілу вздовж плоскої межі перетворення використаємо підхід Кана [18], що дасть змогу визначити інтервал концентрації від деякого c^{\max} — на стикові B/AB плівок до c^{\min} — в центрі плівки твердого розчину AB . У випадку руху плоскої межі залежність концентрації від координати z вздовж меж перетворення R описується квазістаціонарним рівнянням зерномежової дифузії для рухомої з постійною швидкістю v межі (див., наприклад, [2, 18]):

$$s\tilde{D}\frac{d^2c(z)}{dz^2} + \frac{c_0 - c(z)}{h}v = 0, \text{ де } \begin{cases} c_0 = 0 & \text{при } 0 \leq z \leq \Delta z_0, \\ c_0 = c^\beta = 1 & \text{при } \Delta z_0 \leq z \leq \Delta z, \end{cases} \quad (1)$$

де s — коефіцієнт сегрегації, рівний 1 в наших розрахунках,

\tilde{D} — коефіцієнт зерномежової дифузії; $c(z)$ — локальна концентрація, h — ширина міжзернової межі в області R .

Розв'язок рівняння (1) за виконання умови зшивання профілю концентрації на лінії початкового контакту плівок $z = \Delta z_0$ як за концентрацією, так і за першою похідною концентрації по z :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 - c^{\max} = A \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta z}{L}\right) + B \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta z}{L}\right), \quad 1 - c(\Delta z_0) = A \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta z_0}{L}\right) + B \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta z_0}{L}\right) \\ \left. \frac{\partial c^I(z)}{\partial z} \right|_{\Delta z_0+0} = \left. \frac{\partial c^{II}(z)}{\partial z} \right|_{\Delta z_0-0} \end{array} \right. \quad (2)$$

приводить до розгляду двох концентраційних профілів:

$$I) \quad c^I(z) = 1 - A \operatorname{ch}\left(\frac{z}{L}\right) - B \operatorname{sh}\left(\frac{z}{L}\right) \quad \text{при} \quad \Delta z_0 \leq z \leq \Delta z, \quad (3)$$

$$II) \quad c^{II}(z) = c(\Delta z_0) \frac{\operatorname{ch}(z/L)}{\operatorname{ch}(\Delta z_0/L)} = E \operatorname{ch}\left(\frac{z}{L}\right) \quad \text{при} \quad 0 \leq z \leq \Delta z_0. \quad (4)$$

При цьому

$$A = \frac{\operatorname{sh}(\Delta z_0/L)}{\operatorname{th}(\Delta z/L)}; \quad B = -\operatorname{sh}\left(\frac{\Delta z_0}{L}\right); \quad c(\Delta z_0) = \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta z_0}{L}\right) \operatorname{ch}\left(\operatorname{ch}\left(\frac{\Delta z_0}{L}\right) - A\right);$$

$$c^{\max} = 1 - A \operatorname{ch}(\Delta z/L) - B \operatorname{sh}(\Delta z/L); \quad E = c(\Delta z_0) \frac{1}{\operatorname{ch}(\Delta z_0/L)}. \quad (5)$$

Таким чином, для однозначного визначення параметрів росту твердого розчину слід незалежно знайти значення товщини плівки утвореного твердого розчину Δz та параметра L для заданого значення Δz_0 . Параметр

$$L = \sqrt{\frac{s\tilde{D}h}{\upsilon}}$$

визначається через швидкість руху межі υ та значення потрійного добутку $s\tilde{D}h$.

Проаналізуємо ріст плівки бінарного твердого розчину товщиною $2\Delta z$, більшою за початкову товщину $2\Delta z_0$ плівки компонента A на величину $2\Delta z^*$. Це потовщення пов'язано з дифузійним перемішуванням компонентів A та B та має задовольняти закон збереження речовини. Зона перетворення R співпадає з міжфазною межею між твердим розчином та плівками чистих компонентів A та B та має розміри: по висоті — b , ширині — h та довжині — $2\Delta z$.

2.1. Термодинамічний опис та закон збереження речовини

Визначимо взаємозв'язок Δz і Δz_0 , використовуючи закон збереження речовини при перерозподілі компонентів в зоні перетворення R . Так, при перетворенні елементів об'єму плівки A довжиною dz_0 з концентрацією c_0 та плівки B довжиною dz^* з концентрацією c^β на шар твердого розчину довжиною dz з концентрацією $c(z)$ має виконуватися співвідношення

$$c(z)dz = c(z)(dz_0 + dz^*) = c_0 dz_0 + c^\beta dz^*. \quad (6)$$

Покладаючи $c_0 = 0$ та $c^\beta = 1$, визначаємо

$$dz^* = \frac{c(z) - c_0}{c^\beta - c(z)} = \frac{c(z)}{1 - c(z)}; \quad dz = \frac{c^\beta - c_0}{c^\beta - c(z)} dz_0 = \frac{1}{1 - c(z)} dz_0. \quad (7)$$

Тоді

$$\Delta z_0 = \int_0^{\Delta z_0} dz_0 = \int_0^{\Delta z} (1 - c(z)) dz = \int_0^{\Delta z_0} (1 - c^{\text{II}}(z)) dz + \int_{\Delta z_0}^{\Delta z} (1 - c^{\text{I}}(z)) dz, \quad (8)$$

що дає можливість визначити $c(\Delta z_0)^{\text{max}}$ та коефіцієнти A , B , E у виразах (5).

Для визначення незалежних параметрів Δz та L використаємо розв'язок Кана для рівняння масопереносу, принцип максимальності швидкості вивільнення вільної енергії та рівняння балансу ентропії. Припустимо, що за елементарний проміжок часу dt зміна ентропії $d_e S$ в результаті фазового перетворення в зоні R після зсуву на всю її ширину дорівнює зміні ентропії $d_i S$ в результаті дисипаційних процесів в тій же зоні R . При цьому використовуємо умову квазістаціонарності процесу [22]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} = 0. \quad (9)$$

Тобто повна зміна ентропії в рухомій відкритій системі дорівнює нулеві, що має підтверджуватись за постійної швидкості руху межі перетворення. Перейдемо від швидкості зміни ентропії до швидкості виробництва вільної енергії, використовуючи співвідношення, що виконуються в наших наближеннях (ізотермічний і ізобарний процес)

$$\frac{dS_{i,e}}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{dG_{i,e}}{dt}. \quad (10)$$

Тоді для швидкості виробництва вільної енергії в зоні R справедливим є співвідношення [23, 24]

$$\Psi \equiv T \frac{d_i S}{dt} = T \int_V \sigma dV = - \frac{d_i G}{dt} = \frac{d_e G}{dt} > 0. \quad (11)$$

2.2. Розрахунок швидкості виробництва ентропії в результаті зерномежової дифузії

Для швидкості вивільнення вільної енергії в результаті дифузійного перерозподілу компонентів вздовж зони R можна записати [23–25]:

$$\Psi_{GB} = \frac{hb}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} IX \, dz = \frac{hb}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} (-s\tilde{D}) \frac{\partial c(z)}{\partial z} \left(-\frac{\partial \tilde{\mu}(z)}{\partial z} \right) dz, \quad (12)$$

де I — узагальнений дифузійний потік вздовж фронту перетворення R ; X — рушійна сила, яка викликає потік вздовж осі z ; $\tilde{\mu}(z)$ — узагальнений хемічний потенціал в точці z зони R , незмінний по ширині межі h , $\tilde{\mu} = \mu_A - \mu_B = \frac{\partial g}{\partial c_A}$.

Визначимо зміну потенціалу Гіббса в результаті перетворення

$$\Delta G(dz) = g(c(z))dz - g(c_0)dz_0 - g(c^\beta)dz^*, \quad (13)$$

де $g(c(z))dz$ — потенціал Гіббса твердого розчину довжиною dz в точці з концентрацією $c(z)$ в зоні перетворення R ; g^β — потенціал Гіббса плівки B ; $g(c_0)$ — потенціал Гіббса плівки A .

Розкладаючи потенціал Гіббса відносно значення $g(c^e)$, де c^e — довільна концентрація (наприклад, в точці мінімуму потенціалу Гіббса бінарного стопу) в ряд Тейлора до другого порядку включно, отримуємо

$$\Delta G/dz = [c^2(z) - c(z)] / 2 \cdot g''|_{c^e} = f(c(z))g'', \quad (14)$$

де $f(c(z)) < 0$ і $g'' = g''|_{c^e} > 0$ — кривизна потенціалу Гіббса за концентрації c^e .

Тоді

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial (\Delta G/dz)}{\partial c(z)} = (c(z) - 1/2) g''. \quad (15)$$

Остаточно для рушійної сили зерномежової дифузії маємо

$$X = - \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial z} = - \frac{\partial c(z)}{\partial z} g''. \quad (16)$$

Тепер для швидкості вивільнення вільної енергії в результаті

поздовжньої зерномежової дифузії (12), використовуючи (3), (4), можемо записати

$$\begin{aligned}
 \Psi_{GB} &= \frac{d_{GB}G}{dt} = \frac{g''\tilde{D}hb}{\Delta z} \left(\int_0^{\Delta z_0} \left(\frac{\partial c^{\text{II}}(z)}{\partial z} \right)^2 dz + \int_{\Delta z_0}^{\Delta z} \left(\frac{\partial c^{\text{I}}(z)}{\partial z} \right)^2 dz \right) = \\
 &= \frac{g''L\nu}{2\Delta z} \left(E^2 \left[\text{sh} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \text{ch} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) - \frac{\Delta z_0}{L} \right] + \right. \\
 &\quad \left. + (A^2 + B^2) \left[\text{sh} \left(\frac{\Delta z}{L} \right) \text{ch} \left(\frac{\Delta z}{L} \right) - \text{sh} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \text{ch} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \right] + \right. \\
 &\quad \left. + (B^2 - A^2) \frac{\Delta z - \Delta z_0}{L} + AB \left[\text{ch} \left(\frac{2\Delta z}{L} \right) - \text{ch} \left(\frac{2\Delta z_0}{L} \right) \right] \right). \quad (17)
 \end{aligned}$$

2.3. Розрахунок рушійної сили

Для швидкості виробництва вільної енергії в результаті розчиноутворення в об'ємі R запишемо вираз

$$\begin{aligned}
 \Psi_e &= \frac{d_e G}{dt} = -\frac{\nu b}{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \Delta G(c(z)) dz = \\
 &= -\frac{g''\nu}{\Delta z} \left(\int_0^{\Delta z_0} \left[(c^{\text{II}}(z))^2 - c^{\text{II}}(z) \right] dz + \int_{\Delta z_0}^{\Delta z} \left[(c^{\text{I}}(z))^2 - c^{\text{I}}(z) \right] dz \right) = \\
 &= \frac{g''L\nu}{2\Delta z} \left(\frac{B^2 - A^2}{2} \frac{\Delta z - \Delta z_0}{L} + E \text{sh} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) - \frac{E^2}{2} \left[\text{sh} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \text{ch} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) + \frac{\Delta z_0}{L} \right] + \right. \\
 &\quad \left. + A \left[\text{sh} \left(\frac{\Delta z}{L} \right) - \text{sh} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \right] + B \left[\text{ch} \left(\frac{\Delta z}{L} \right) - \text{ch} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \right] - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{AB}{2} \left[\text{ch} \left(\frac{2\Delta z}{L} \right) - \text{ch} \left(\frac{2\Delta z_0}{L} \right) \right] - \right. \\
 &\quad \left. - (A^2 + B^2) \frac{1}{2} \left[\text{sh} \left(\frac{\Delta z}{L} \right) \text{ch} \left(\frac{\Delta z}{L} \right) - \text{sh} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \text{ch} \left(\frac{\Delta z_0}{L} \right) \right] \right). \quad (18)
 \end{aligned}$$

В такому підході передбачається, що нові межі в процесі ДІММу не утворюються.

Різниця між термодинамічним стимулом та дисипацією енергії в результаті зерномежової дифузії дає можливість визначити ефективну рушійну силу переміщення межі. Вона іде на подолання опору рухові межі, яка має мобільність M . При цьому швидкість v рухомої межі та швидкість вивільнення вільної енергії в результаті переходу атомів через межу (поперечної зерномежової дифузії) зв'язані співвідношенням

$$\Psi_m = \frac{d_m G}{dt} = \frac{d_e G}{dt} - \frac{d_{GB} G}{dt} = \frac{v^2}{M}. \quad (19)$$

Рівняння (19) записано з використанням балансу вивільнення вільної енергії (аналогічно балансу ентропії за $T, P = \text{const}$). Приведені рівняння дають змогу визначити для кожного значення Δz відповідне значення параметра L .

Додаткове використання принципу максимальності швидкості вивільнення вільної енергії (ентропії) у формі [18, 22, 26–33]

$$\frac{d_e G(\Delta z, L)}{dt} \rightarrow \max \quad (20)$$

дає можливість однозначно визначити як Δz , так і параметр L , тобто швидкість стаціонарного процесу. Використання цього принципу вказує на те, що відкрита дисипативна система, яка не перебуває в термодинамічній рівновазі, прямує до рівноважного стану з максимально можливою швидкістю, що відповідає режимові з максимальною швидкістю вивільнення вільної енергії (виробництва ентропії).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Модельна система

Розглянемо використання розробленого моделю на прикладі тонкоплівкової системи Cu/Ni/Cu з товщиною плівки Ni декілька мікрон за температури $T = 888$ К. Кінетику ДІММУ в масивних зразках системи Cu(Ni) експериментально досліджували в [12–14, 16]. В такій системі можливо, на нашу думку, дослідити рух плоскої межі перетворення при ДІММУ без впливу кривизни межі.

3.1.1. Визначення кривизни потенціалу Гіббса

Для визначення g'' в системі Cu–Ni використаємо модель субрегулярних розчинів [16, 34–37]:

$$g(c_B) = c_A G_A^0 + c_B G_B^0 + RT(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) + G^m + G^{\text{Mo}}, \quad (21)$$

де G_i^0 ($i = A, B$) — молярні енергії кожного чистого елемента; G^m — енергія змішування; G^{Mo} — внесок магнетного впорядкування. Вираз для G^m має вигляд

$$G^m = c_A c_B \left[{}^0L_{A,B} + {}^1L_{A,B} (c_A - c_B) \right], \quad (22)$$

де

$${}^0L_{A,B} = {}^0L_{Cu,Ni} = 8366,0 + 2,802T, \quad {}^1L_{Cu,Ni} = -4359,6 + 1,812T \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right].$$

Внесок магнетного впорядкування розраховується за виразом

$$G^{Mo} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau), \quad (23)$$

де $\tau = T/T_c(c_B)$, $T_c(c_B)$, β та $f(\tau)$ детально описано в [16].

Використання поліноміальної апроксимації другого порядку та методу найменших квадратів дає змогу визначити кривизну потенціалу Гіббса, яка для повного концентраційного інтервалу становить $g'' = 7400 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{м}^2)$.

3.1.2. Дифузійні параметри

Для системи Cu–Ni за температури $T = 888 \text{ К}$ приймемо значення коефіцієнта об'ємної дифузії перед фронтом перетворення та за ним рівним $D_v = 3,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$ [16]. Коефіцієнт зерномежової дифузії оцінимо на основі емпіричного правила

$$D_{GB} = 10^{-4} \exp\left(-\frac{8,9T_L}{T}\right) = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}; \quad (24)$$

T_L — середнє арифметичне значення температур плавлення Cu і Ni.

3.1.3. Мобільність меж

Розрахунки проведемо, по-перше, з використанням визначеної експериментально мобільності меж [16] $M = 2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^4/(\text{Дж} \cdot \text{с})$, коли вплив її кривизни несуттєвий.

По-друге, оцінимо мобільність меж за коефіцієнтом дифузії через (перпендикулярно до) меж D_{\perp} та формулою Айнштайна

$$M = D_{\perp} a^2 \xi / (kT), \quad (25)$$

де $a = 3,52 \text{ \AA}$ — міжатомна відстань, ξ — геометричний фактор для ГЦК-пакування, рівний $1/(4\sqrt{2})$. Для визначення коефіцієнта

дифузії атомів через межу (поперечної зерномежової дифузії) використовуємо модель [38] (див. також [39]), яка пов’язує коефіцієнт D_{\perp} з коефіцієнтом об’ємної дифузії D_v та значенням поверхневої енергії $\gamma = 0,87 \text{ Дж/м}^2$:

$$D_{\perp} = D_v \exp\left(\frac{a^2\gamma}{kT}\right) = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}. \quad (26)$$

В цьому випадку швидкість вивільнення вільної енергії в результаті поперечної зерномежової дифузії (опору руху межі) має вигляд:

$$\Psi_m = \frac{v^2}{M} = v \frac{v}{M} = v \frac{\tilde{D}hkT}{L^2 D_{\perp} a^2 \xi}. \quad (27)$$

3.2. Результати модельних розрахунків для системи Cu/Ni/Cu

В результаті чисельного розв’язку варіаційної проблеми (19) і (20) визначаються $\Delta z = \Delta z^{\text{SOL}}$ та L^{SOL} для заданих початкової товщини плівки Ni і термодинамічних та кінетичних параметрів. З визначеного значення L^{SOL} можна вирахувати швидкість руху межі v , знаючи значення потрібного добутку $sh\tilde{D}$.

Для розв’язку варіаційної проблеми треба максимізувати швидкість вивільнення вільної енергії $\Psi_e(\Delta z, L)$ з використанням балансу виробництва ентропії (9): $\Psi_e(\Delta z, L) = \Psi_{GB}(\Delta z, L) + \Psi_m(\Delta z, L)$. За такої постановки задачі маємо знайти розв’язок вздовж лінії ну-

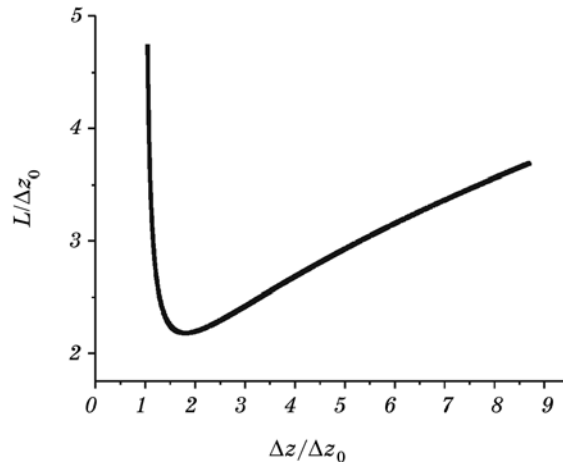


Рис. 2. Лінія балансу ентропії в осях: абсциси — потовщення плівки твердого розчину по відношенню до початкової товщини плівки Ni, ординати — нормований параметр L .

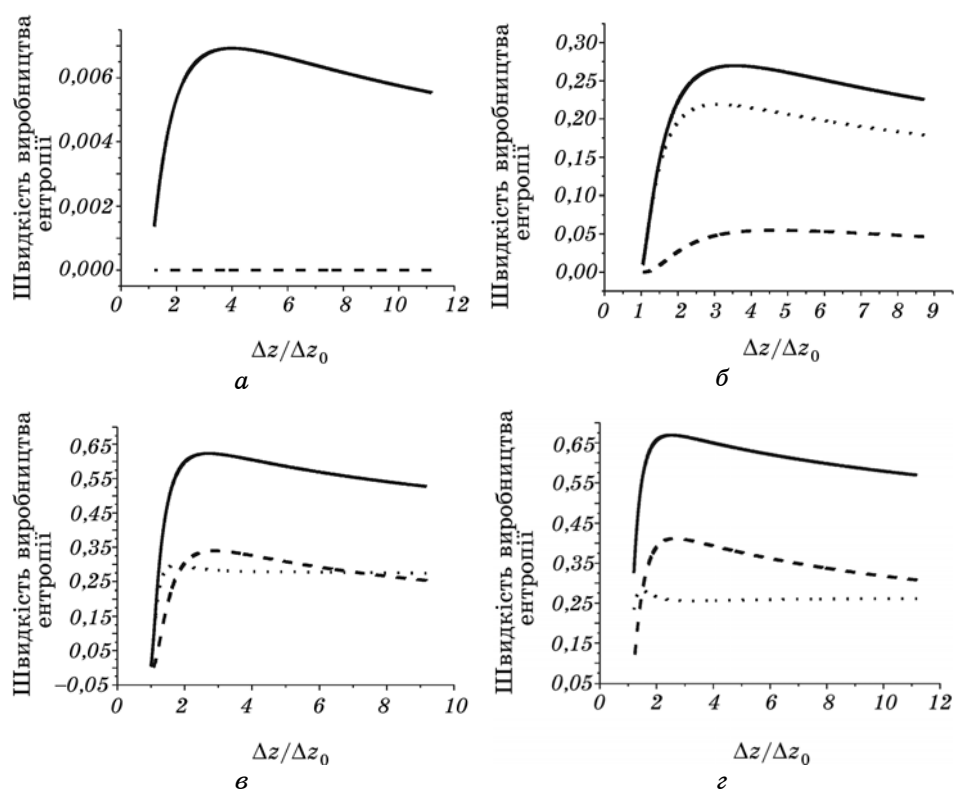


Рис. 3. Швидкості виробництва ентропії в залежності від потовщення плівки з початковою товщиною плівки $Ni \Delta z_0 = 10^{-6}$ м за різних значень мобільності: *a* — $M = 1 \cdot 10^{-20}$; *б* — $M = 2 \cdot 10^{-17}$; *в* — $M = 4,2 \cdot 10^{-16}$; *г* — $M = 1 \cdot 10^{-15}$ м⁴/(Дж·с). Швидкості виробництва ентропії: сумарна — суцільна лінія; в результаті зерномежової дифузії — штрихова лінія; в результаті дії опору руху межі — пунктирна лінія.

льового рівня, як це показано на рис. 2. Залежності $\Psi_{DZ}(\Delta z, L)$ вздовж вказаної лінії балансу подано на рис. 3 за різних режимів. Як видно з рис. 3, максимальність виробництва ентропії вздовж лінії його балансу існує в певній точці $\Delta z = \Delta z^{\text{SOL}}$ та $L = L^{\text{SOL}}$.

На рис. 3 наведено розраховані залежності швидкостей вивільнення вільної енергії, а в табл. 1 — розраховані параметри ДІММу в системі Cu/Ni/Cu за початкової товщини плівки $Ni \Delta z_0 = 10^{-6}$ м в залежності від значення мобільності M . При цьому варіант (*a*) відповідає низькій мобільності порівняно з визначеною експериментально [16], варіант (*б*) — мобільності, визначеній в [16] для випадку максимальної ефективної рушійної сили, варіант (*в*) — мобільності, визначеній згідно з (25), варіант (*г*) — високій мобільності.

З рис. 3 видно, що зі зростанням мобільності межі швидкість

ТАБЛИЦЯ 1. Розраховані параметри ДІММу в системі Cu/Ni/Cu при початковій товщині плівки Cu $\Delta z_0 = 10^{-6}$ м при різних мобільностях межи.

<i>N</i>	1	2	3	4
$M, \text{ м}^4/(\text{Дж}\cdot\text{с})$	$1\cdot 10^{-20}$	$2\cdot 10^{-17}$	$4,2\cdot 10^{-16}$	$1\cdot 10^{-15}$
$L, \text{ м}$	$1\cdot 10^{-4}$	$2,6\cdot 10^{-6}$	$7,7\cdot 10^{-7}$	$5,9\cdot 10^{-7}$
$\Delta z, \text{ м}$	$4\cdot 10^{-6}$	$3,6\cdot 10^{-6}$	$2,6\cdot 10^{-6}$	$2,5\cdot 10^{-6}$
$\nu, \text{ м/с}$	$1\cdot 10^{-12}$	$1,7\cdot 10^{-9}$	$1,8\cdot 10^{-8}$	$3,2\cdot 10^{-8}$
c^{max}	0,75	0,78	0,9	0,92
$c(\Delta z_0)$	0,75	0,67	0,53	0,51
c^{min}	0,75	0,62	0,27	0,18

вивільнення вільної енергії в результаті поздовжньої дифузії вздовж межи зростає, а внесок швидкості вивільнення енергії за рахунок опору межи (поперечної зерномежової дифузії або мобільності) зменшується. При цьому максимальне значення $\Psi_{GB}(\Delta z, L)$ лежить правіше, а максимум $\Psi_m(\Delta z, L)$ — лівіше від максимуму $\Psi_e(\Delta z, L)$. Це вказує на те, що врахування $\Psi_m(\Delta z, L)$ призводить до зменшення міжлямельної відстані в задачах з утворенням періодичних структур під час розпаду або розчиноутворення.

З табл. 1 видно, що зростання мобільності межи призводить до підвищення швидкості ДІММу та до зменшення товщини утвореного твердого розчину. При цьому максимальна концентрація компонента *B* в твердому розчині прямує до 1, а мінімальна (посередині пластини твердого розчину) — до 0.

Далі розглянемо вплив на параметри ДІММу початкової товщини плівки Ni за сталої мобільності (див. табл. 2).

Проведемо порівняння значення швидкості ДІММу в системі Cu–Ni $\nu = 1\cdot 10^{-9}$ м/с, отримане експериментально [16] у випадку високої ефективної рушійної сили, з визначеним в нашому моделю (див. табл. 2). Експериментально визначене значення швидкості є сумірним з розрахованим за товщини плівки 10 мкм (для найтовщої з розглянутих плівок), що вказує на коректність моделю.

З модельних розрахунків видно, що при зростанні товщини плівки Ni від 0,5 до 10 мкм суттєво зростає швидкість межи, коефіцієнт потовщення $\Delta z/\Delta z_0$ зменшується, параметр $\Delta z/L$ (від якого в основному залежить вигляд концентраційного профілю) суттєво зростає. Деякі концентраційні профілі наведено на рис. 4.

З розрахунків видно, що за малих початкових товщин плівки Ni концентраційний профіль розвивається по всій товщині плівки твердого розчину. При зростанні початкової товщини плівки Ni твердий розчин всередині плівки може не утворюватися (див. рис. 4, б). Якщо мобільність межи все-таки залежить від її хемі-

ТАБЛИЦЯ 2. Розраховані параметри ДІММу в системі Cu/Ni/Cu при заданій мобільності $M = 4,2 \cdot 10^{-16} \text{ м}^4/(\text{Дж}\cdot\text{с})$ в залежності від початкової товщини плівки Ni Δz_0 .

N	1	2	3	4	5	6
$\Delta z_0, \text{ м}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$
$L, \text{ м}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$\Delta z, \text{ м}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\Delta z/\Delta z_0$	3	2,6	2,45	2,2	2	1,8
$\Delta z/L$	2,1	3,4	5,05	8,5	10	12
$\nu, \text{ м/с}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
c^{\max}	0,82	0,9	0,95	0,98	0,99	0,99
$c(\Delta z_0)$	0,6	0,53	0,51	0,5	0,5	0,5
c^{\min}	0,48	0,27	0,13	0,02	0,001	0,001

чного складу, це може призвести до викривлення фронту ДІММу, що і спостерігається в масивних полікристалічних зразках [12, 14].

4. ВИСНОВКИ

Розроблено модель взаємоузгодженого визначення основних параметрів ДІММу в тонкоплівковій бінарній системі з плоским фронтом розчинуутворення за низьких гомологічних температур. При цьому додатково до рівнянь зерномежової дифузії в рухомій міжфазній межі розглянуто рівняння: для балансу ентропії та максимальності швидкості виробництва ентропії (максимально-

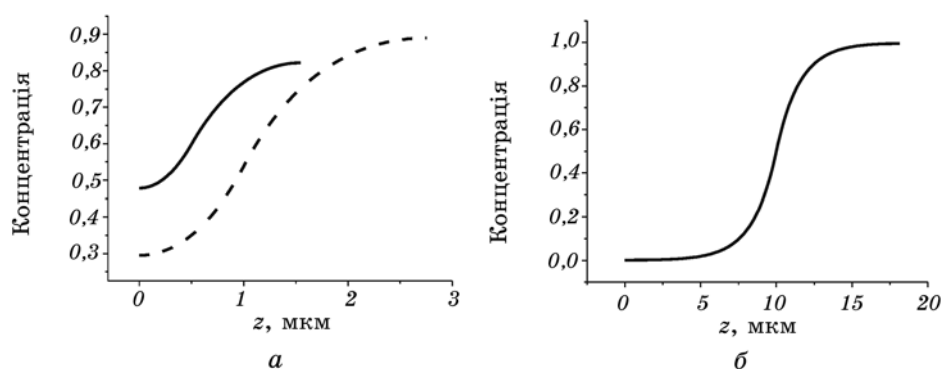


Рис. 4. Концентраційний розподіл $c(z)$ вздовж рухомої межі для заданої мобільності у випадку різних початкових товщин плівок Δz_0 : a — 0,5 мкм — суцільна лінія, 1 мкм — штрихова лінія; b — 10 мкм.

сти швидкості вивільнення вільної енергії). В моделю використано різні способи оцінки мобільності межі. Використання термодинамічних даних дає змогу самоузгоджено розрахувати термодинамічний стимул та визначити рушійну силу дифузійного процесу. В результаті побудови моделю та виконаних обчислень вдалося визначити товщину утворюваного твердого розчину, швидкість фронту розчиноутворення, концентраційний профіль в утворюваному твердому розчині в залежності від початкової товщини середньої плівки.

Моделльні розрахунки проведено для ДІММу в Cu/Ni/Cu-подібній системі за різних значень кінетичних параметрів та початкових умов. Описано вплив початкової товщини плівки на оптимальне значення швидкості межі, потовщення плівки твердого розчину порівняно з товщиною початкової плівки, форму концентраційного профілю в утворюваному твердому розчині. Описаний розмірний ефект вказує на необхідність викривлення рухомої міжфазної межі в масивних зразках.

ПОДЯКИ

Автори Ю. О. Ляшенко та А. М. Гусак висловлюють подяку CRDF (#UE1-2523-СК-09) та Міністерству освіти і науки України, О. А. Шматко — STCU (#2469) за підтримку. Автори також вдячні А. О. Тарановському за проведення деяких комп'ютерних розрахунків.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Hillert and G. R. Purdy, *Acta Metall.*, **26**: 333 (1978).
2. И. Каур, В. Густ, *Диффузия по границам зерен и фаз* (Москва: Машиностроение: 1991).
3. Б. С. Бокштейн, И. В. Копецкий, Л. С. Швиндлерман, *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах* (Москва: Металлургия: 1986).
4. R. W. Balluffi and I. W. Cahn, *Acta Metall.*, **29**: 493 (1981).
5. P. G. Shewmon, *Acta Metall.*, **29**: 1567 (1981).
6. M. Hillert, *Scr. Metall.*, **17**: 237 (1983).
7. Y. I. M. Brechet and G. R. Purdy, *Acta Metall.*, **37**: 2253 (1989).
8. M. Kajihara and W. Gust, *Scr. Metall.*, **38**: 1621 (1998).
9. E. Rabkin, *Scr. Metall.*, **30**: 1413 (1994).
10. J. W. Cahn, P. C. Fife, and O. Penrose, *Acta Metall.*, **45**: 4397 (1997).
11. P. Zieba, *Local Characterization of the Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions* (Craców: IMMS: 2001).
12. D. Liu, W. A. Miller, and K. T. Aust, *Acta Metall.*, **37**: 3367 (1989).
13. F. J. A. den Broeder and S. Nakahara, *Scr. Metall.*, **17**: 399 (1983).
14. C. Y. Ma, E. Rabkin, W. Gust, and S. E. Hsu, *Acta Metall.*, **43**: 3113 (1995).
15. Л. Н. Лариков, Е. А. Максименко, В. И. Франчук, *Металлофиз. новей-*

- шие технол.*, **15**: 44 (1993).
16. M. Moriyama and M. Kajihara, *ISIJ Int.*, **38**: 86 (1998).
 17. M. Hillert, *Acta Mater.*, **47**: 4481 (1999).
 18. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **7**: 18 (1959).
 19. K. Lucke and K. Detert, *Acta Metall.*, **5**: 628 (1957).
 20. M. I. Mendeleev and D. J. Srolovitz, *Acta Mater.*, **49**: 589 (2001).
 21. M. Hillert, *Acta Mater.*, **52**: 5289 (2004).
 22. H. Ziegler, *In Progress in Solid Mechanics* (Eds. I. N. Sneddon and R. Hill) (Amsterdam: North-Holland: 1963), vol. **4**, ch. 2.
 23. С. Де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).
 24. И. Дьярмати, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1974).
 25. J. S. Kirkaldy and D. J. Young: *Diffusion in the Condensed State* (London: The Institute of Metals: 1987).
 26. R. W. Vene, *J. Appl. Phys.*, **61**: 1826 (1987).
 27. U. Gosele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**: 3252 (1982).
 28. A. Bogel and W. Gust, *Z. Metallkd.*, **79**: 296 (1988).
 29. Л. М. Мартюшев, В. Д. Селезнев, И. Е. Кузнецова, *ЖЭТФ*, **118**, вып. 1(7): 149 (2000).
 30. С. Е. Подольский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 1: 18 (1996).
 31. Ю. А. Ляшенко, *Письма в ЖТФ*, **33**, № 3: 54 (2004).
 32. Ю. О. Ляшенко, О. А. Шматко, *Вісн. Технол. ун-ту Поділля*, **2**, ч. 1, № 6: 97 (2003).
 33. А. М. Гусак, А. О. Богатырев, Т. В. Запорожец, *Модели твердофазных реакций* (Черкассы: Изд-во ЧНУ: 2004).
 34. G. Inden, *Proc. CALPHAD V* (1976), p. 1.
 35. F.-S. Chen and A. H. King, *Acta Metall.*, **36**: 2827 (1988).
 36. A. Jansson, *TRITA-MAC 340* (Stockholm: Royal Institute of Technology: 1987).
 37. A. Dinsdale, *SGTE Data for Pure Elements—NPL Report DMA (A) 195* (1989).
 38. В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Г. В. Щербединский, *ФММ*, **17**: 881 (1964).
 39. D. Gupta, K. Vieregge, and W. Gust, *Acta Mater.*, **47**: 5 (1999).