

ORCID: 0000-0002-5622-2791

Л. І. Колісник

Магістр фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна

ORCID: 0000-0001-8246-2679

С. В. Корнієнко

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,

доцент кафедри фізики ННІ ІНФОТЕХ,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

semen@phys.cdu.edu.ua

УДК 538.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-21-28

PACS 05.70.Np, 61.72.Bb,

61.72.jd, 66.30.Dn,

66.30.Ny

МОДЕЛЮВАННЯ РОСТУ ПОР ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ У БІНАРНІЙ СИСТЕМІ

В роботі запропоновано модель пороутворення для бінарної системи під час процесу реакційної дифузії. Модель враховує вплив на пороутворення джерел/стоків нерівноважних вакансій, які діють в різних частинах дифузійної зони. Чисельними методами проведено дослідження кінетики росту пор, та їх рух в об'ємі нової фази. Результати моделювання показують, що на кінетику процесу пороутворення суттєво впливає ефективність роботи джерел/стоків вакансій. Чим краще вони працюють, тим швидше ростуть пори, при цьому існує лінійна залежність між кубом радіусу пори і часом, протягом якого триває її ріст.

Ключові слова: реакційна дифузія, бінарна система, нерівноважні вакансії, джерела/стоки вакансій, пороутворення.

1. Вступ

Численні експерименти свідчать, що процеси утворення та росту нових фаз досить часто супроводжуються пороутворенням, яке негативно впливає на механічні та електротехнічні властивості матеріалів. Особливо ця проблема є актуальною для люттевих з'єднань у мікроелектроніці [1-5]. При взаємній та реакційній дифузії, що відбувається за вакансійним механізмом, нерівність зустрічних парціальних потоків атомів різних компонентів системи, яка обумовлена різною їх рухливістю, викликає появу направленої вакансійного потоку, що призводить до появи в дифузійній зоні областей з пересичення і недосичення вакансіями. Дифузійна система буде намагатися перейти до стану з рівноважною концентрацією вакансій шляхом релаксації вакансійної підсистеми. Цей процес полягає в зникненні (народженні) надлишкових вакансій на стоках (джерелах), в якості яких можуть виступати: дислокації, міжфазні та міжзеренні границі, мікропори. Ефективність роботи таких джерел/стоків вакансій суттєво впливає як на кінетику росту фази, так і на морфологію дифузійної зони [6-10]. Оскільки пори можуть виступати як стоки нерівноважних вакансій, то пороутворення за вказаних вище умов відбувається в області дифузійної зони де є пересичення по вакансіям і його можна розглянути як одну з складових процесу росту нової фази [11,12].

Метою роботи є розробити модель пороутворення під час процесу реакційної дифузії у бінарній системі, і використовуючи її дослідити чисельними методами кінетику росту пор, та їх рух в дифузійній зоні.

2. Опис моделі

В бінарній дифузійній парі, що складається з чистих взаємно нерозчинних компонентів А і В при ізотермічному відпалюванні на границі А|В в результаті реакційної дифузії росте проміжна фаза α. Опис росту фази α, починаємо з моменту, коли вона вже має вигляд суцільного прошарку. Механізм дифузії є вакансійним, атоми А і В мають однакові об'єми, але атоми А є дифузійно більш рухливими ніж атоми В ($D_A > D_B$), тому результуючий потік речовини в системі відліку кристалічної ґратки буде направлений вздовж вісі ОХ, а результуючий потік вакансій – в протилежний бік (Рис. 1). Джерела/стоки вакансій (К-стоки) діють, як на границях фази α, так і в її об'ємі. За таких умов ріст товщини фази α описується наступним виразом [10]:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -\frac{\tilde{D}}{c_A c_B} \frac{\Delta c}{\Delta x} \left[\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x}{L_V} \left(\frac{1+e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}}{1-e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}} \right) + \frac{\delta \Delta x}{L_{Vb}^2} \right] \left[\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x}{L_V} \left(\frac{1+e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}}{1-e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}} \right) + \frac{\delta \Delta x}{L_{Vb}^2} + 2 \left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right) \right] \quad (1)$$

де c_A, c_B – концентрація компонентів А, В (середнє значення) у фазі α, відповідно; \tilde{D} – коефіцієнт взаємної дифузії по Даркену ($\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A$); D_{NG} – коефіцієнт дифузії Назарова-Гурова ($D_{NG} = \frac{D_A D_B}{(c_A D_A + c_B D_B)}$); D_A, D_B – парціальні коефіцієнти дифузії компонентів А і В у фазі α; D_V – коефіцієнти дифузії вакансій у фазі α; L_V – характерна довжина для вакансій у об'ємі фази α ($L_V^2 = (D_{NG} D_V \tau_{Vg}) / \tilde{D}$); L_{Vb} – характерна довжина для вакансій на міжфазних границях фази α ($L_{Vb}^2 = D_V \tau_{Vb}$); τ_{Vg} – час релаксації вакансій у об'ємі; τ_{Vb} - час релаксації вакансій на границі; δ – ширина границі; Δx – ширина фази α; Δc – концентраційний інтервал гомогенності фази α по компоненту А.

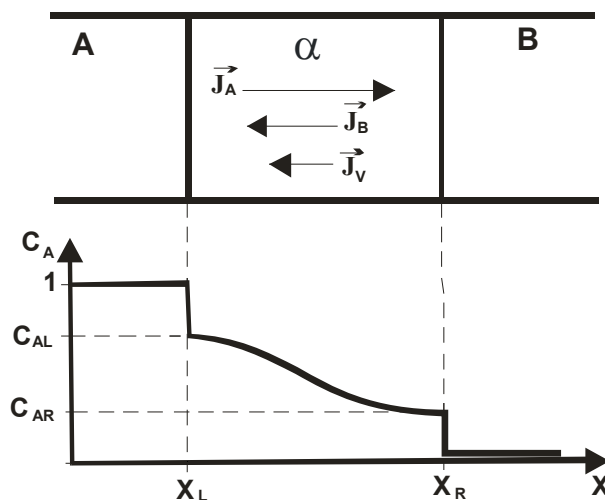


Рис. 1. На границі між А і В утворюється фаза α у вигляді суцільного прошарку.

Концентраційний профіль компоненту А у фазі α.

Fig. 1 The phase α continuous layer appears on a border A|B. The concentration profile of component A in a phase α.

Оскільки результуючий потік вакансій направлений у бік компоненту А, то у фазі α біля міжфазної границі А | α виникне область, де існує пересичення по вакансіям, і тому в ній можуть з'явитись пори, які є для дифузійної системи додатковими стоками нерівноважних вакансій (F-стоки). Для моделювання пороутворення в цю область фази α вводимо пору, і далі слідкуємо за зміною її розміру і положення у ході подальшого протікання процесу реакційної дифузії.

Основні наближення моделі пороутворення:

1. Пори мають сферичну форму.
2. Пори не взаємодіють між собою.
3. Пори не впливають на кінетику росту фази α , тобто в даній моделі вважається, що наявність пор не призводить до зміни розподілу вакансій у дифузійній зоні, та зміни дифузійного потоку компонентів (за рахунок дифузії по поверхні пори). Таке наближення відповідає ситуації, коли кількість пор в одиниці об'єму невелика і їх розміри незначні.
4. Пору рухається всередині фази разом з кристалічною ґраткою в її околі, тобто являє собою «інертну» мітку, і тому швидкість її руху в лабораторній системі відліку буде рівна швидкості течії кристалічної ґратки – швидкості Кіркендала:

$$V_K = \Omega \cdot j_V, \quad (2)$$

де V_K – швидкість Кіркендала; j_V – потік вакансій в фазі α , Ω – об'єм, що припадає на один атом.

Зміну розміру пори розраховуємо за наступною формулою [11]:

$$\frac{dR}{dt} = D_V \frac{(c_V - c_V^{eq})}{R} \quad (3)$$

де R – радіус пори, c_V – концентрація вакансій в точці середовища, де розташована пора; c_V^{eq} – рівноважна концентрація вакансій.

Положення пори у дифузійній зоні визначаємо відносно лівої гранці фази α (Рис.2).

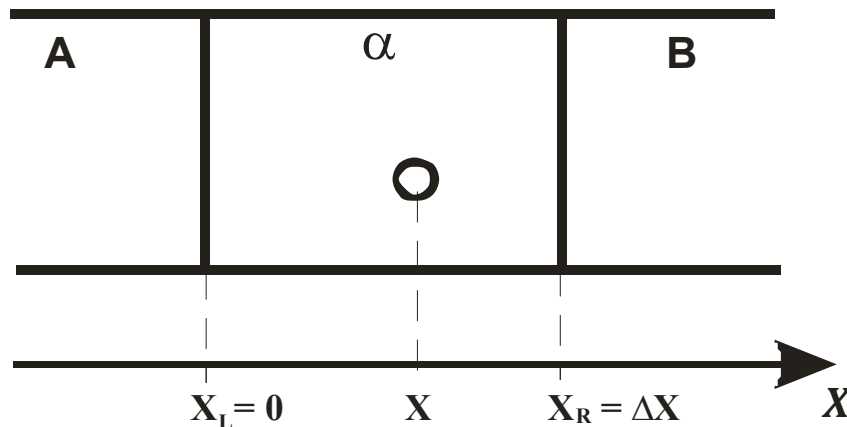


Рис. 2. Розташування пори у фазі α .

Fig. 2 The void location in a phase α .

3. Результати комп'ютерного моделювання

Параметри системи, при яких проводились чисельні розрахунки: $D_V = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ – коефіцієнт дифузії вакансій; $D_A = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ – коефіцієнт дифузії атомів сорту А; $D_B = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ – коефіцієнт дифузії атомів сорту В; $c_A = 0.7$ – відносна концентрація атомів сорту А у фазі α ; $c_B = 0.3$ – відносна концентрація атомів сорту В у фазі α ; $\Delta c = 0.01$ – концентраційний інтервал гомогенності фази α по компоненту А; $\tau_{Vg} = 10^{-1} \text{ с}$ – час релаксації вакансій в об'ємі фази α ; $\tau_{vb} = 10^{-6} \text{ с}$ – час релаксації вакансій на

міжфазній границі фази α ; $R_0 = 10^{-9}$ м – початковий розмір пори; $\Delta x_0 = 10^{-8}$ м – початкова товщина фази α .

Після появи пори з початковим радіусом R_0 у фазі α вона починає рости, досягаючи певного максимального значення (Рис.3, графік 1). Через певний час ріст припиняється і розмір пори зменшується. Пора росте, до поки в області де вона знаходиться існує пересичення по вакансіям (Рис.3, графік 2). Розмір пори починає зменшуватись, коли це пересичення стає від'ємним, тобто концентрація вакансій менша за рівноважну. В лабораторній системі відліку пора рухається в той же бік що і міжфазна границя біля якої вона виникла, але міжфазна границя рухається швидше, тому по-мірі росту фази α пора переміщується в її об'ємі, віддаляючись від лівої границі (Рис. 3, графік 3). Коли пора опиняється в тій області дифузійної зони, де пересичення по вакансіям стає від'ємним, ріст пори припиняється і вона починає зменшуватись, поки не зникне.

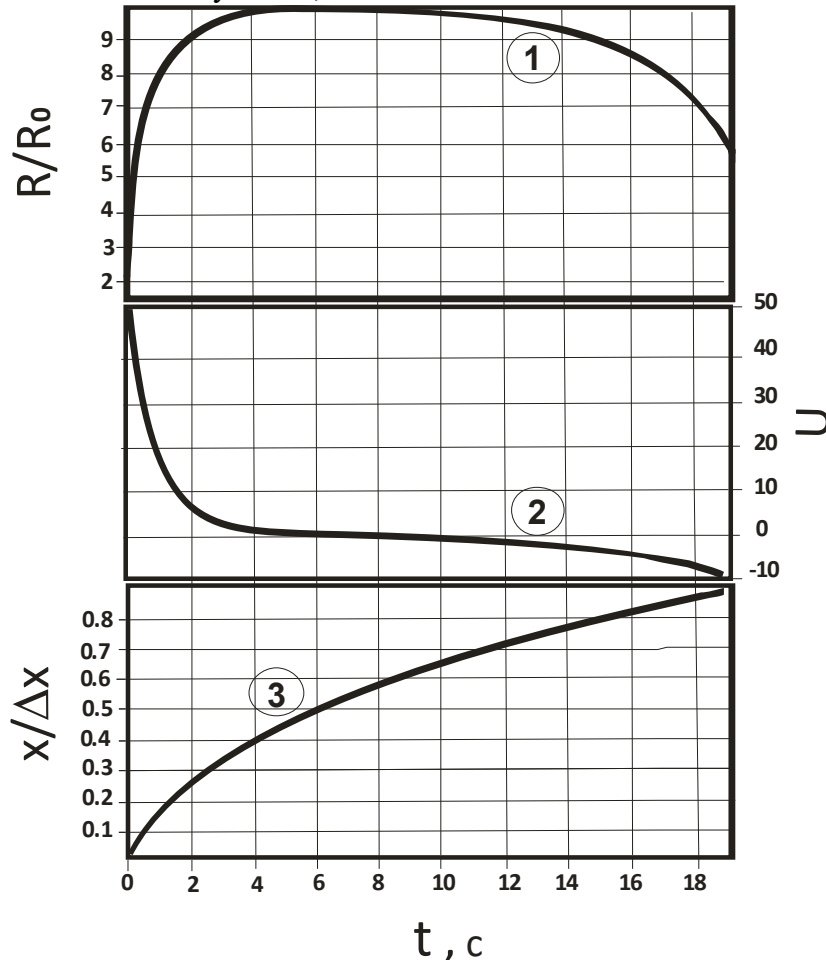


Рис. 3. Кінетика зміни розміру пори і її координати в процесі реакційної дифузії: графік 1 – залежність розміру пори від часу ($R_0 = 10^{-9}$ м); графік 2 – залежність пересичення по вакансіям в місці розташування пори від часу ($U = (c_V - c_V^{eq}) \cdot 10^8$); графік 3 – залежність положення пори у фазі відносно її лівої границі від часу (x - координата пори, Δx - ширина фази α).

Fig. 3. The void size change kinetics and void coordinate during the process of reaction diffusion: graph 1 - dependence size of void on time ($R_0 = 10^{-9}$ m); graph 2 - supersaturation of vacancies dependence on time at the place of void location ($U = (c_V - c_V^{eq}) \cdot 10^8$); graph 3 - dependence of void position in a phase (in relation to the left boundary of phase) on time (x - координата пори, Δx - width of phase α).

Розподіл в дифузійній зоні нерівноважних вакансій визначається ефективністю роботи їх джерел/стоків. В нашій моделі враховано існування джерел/стоків вакансії на границях фази α (міжфазні границі), та в об'ємі фази α (дислокації та міжзеренні границі). Параметрами, які характеризують ефективність дії джерел/стоків вакансій а тому впливають на кінетику пороутворення, є часи їх релаксації τ_{vb} і τ_{vg} (чим меншим є їх значення, тим ефективніше діють відповідні джерела/стоки). Результати моделювання показали, що швидкість росту пори суттєво залежить від параметрів, які характеризують роботу джерел/стоків вакансій τ_{vb} , τ_{vg} . Так, чим ефективніше працюють джерела/стоки вакансій в об'ємі фази, тим швидше буде збільшуватись розмір пори, при цьому залежність радіусу пори від часу досить добре відповідає математичному виразу $R^3 \sim t$ (рис.4).

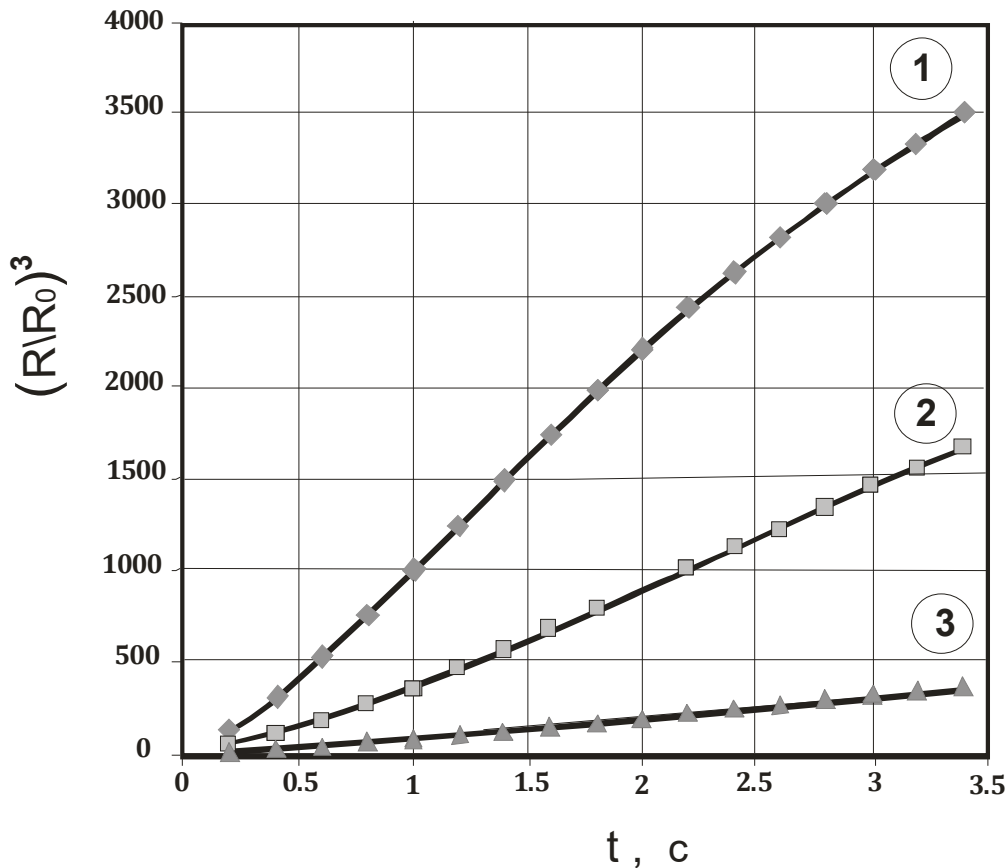


Рис. 4. Залежність розміру пори від часу.

Графік 1 – $\tau_{vg} = 10^{-5}$ с; графік 2 – $\tau_{vg} = 10^{-4}$ с; графік 3 – $\tau_{vg} = 10^{-3}$ с
($R_0 = 10^{-9}$ м, $\tau_{vb} = 10^{-2}$ с).

Fig. 4. The dependence of void size on time. Graph 1 – $\tau_{vg} = 10^{-5}$ s; graph 2 – $\tau_{vg} = 10^{-4}$ s; graph 3 – $\tau_{vg} = 10^{-3}$ s ($R_0 = 10^{-9}$ m, $\tau_{vb} = 10^{-2}$ s).

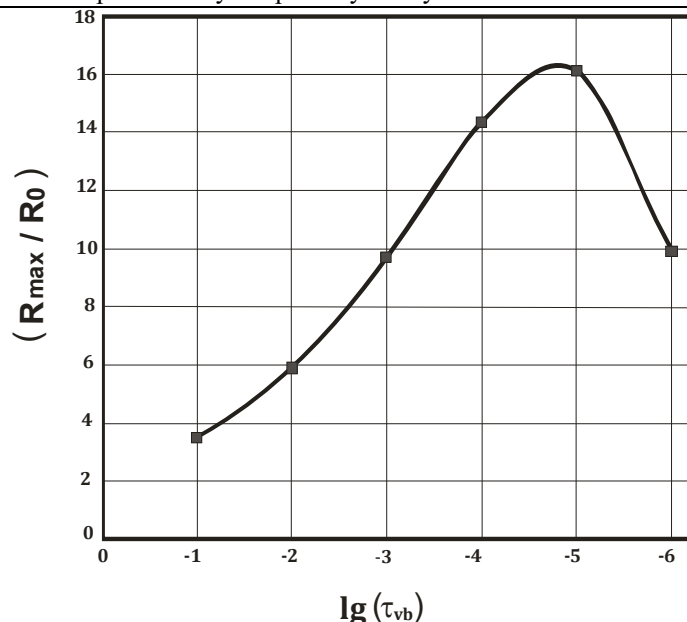


Рис. 5 Залежність максимального значення розміру пори від часу релаксації вакансій.
($\tau_{vb} = \tau_{vg}$, $R_0 = 10^{-9}$ м).

Fig. 5. The dependence maximal size of void on relaxation time of vacancies ($\tau_{vb} = \tau_{vg}$, $R_0 = 10^{-9}$ м).

Час релаксації вакансій також впливає на максимальний значення розміру пори. Оскільки розподіл вакансій у дифузійній зоні залежить не тільки від величин часів релаксації вакансій, але також і від τ_{vb}/τ_{vg} , то можливо в цьому криється причина немонотонного характеру отриманої залежності (Рис.5).

4. Висновки

Результати комп'ютерного моделювання показують, що на кінетику процесу пороутворення суттєво впливає ефективність роботи джерел/стоків вакансій. Чим краще вони працюють (чим меншими є значення параметрів τ_{vb} , τ_{vg}), тим швидше ростуть пори, при цьому існує лінійна залежність між кубом радіусу пори і часом, протягом якого триває її ріст. Максимальний розмір, якого досягає пора протягом часу свого існування (від початку її появи і до зникнення) також залежить від параметрів, які визначають роботу джерел/стоків вакансій в дифузійній системі.

Список використаної літератури:

1. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects / K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – P. 5451 – 5473.
2. Choi W. J., Yeh E. C. C., Tu K. N. Mean-time-to-failure study of flip chip solder joints on Cu/Ni(V)/Al thin-film under bump metallization / W. J. Choi, E. C. C. Yeh, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – № 90. – P. 5665 – 5671.
3. Gan H., Tu K. N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples / H. Gan, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – P. 063514.
4. Huang M., Zhou S., and Chen L. Stress relaxation and failure of Cu-3.0Ag-0.5Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration / M. Huang, S. Zhou, and L. Chen // J.Mater.Res.– 2014.– Vol.29.– №.21.– P. 2556-2564.
5. An R. Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints/ R. An, Y. Tian, R. Zhang, C. Wang // J Mater Sci: Mater. Electron – 2015. – Vol.26. – P. 2674-2681.

6. Гуров К.П., Гусак А.М. Описание взаимной диффузии в сплавах с произвольной мощностью стоков вакансий / К. П. Гуров, А. М. Гусак // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т.59, № 6. – С.1062-1066.
7. Гусак А. М. Линейный рост фаз и неравновесные вакансии / А. М. Гусак // Металлофизика (НАНУ). – 1992. – Т.14, № 9. – С.3-6.
8. Корнієнко С. В. Вплив джерел та стоків вакансій у материнській фазі на кінетику реакційної дифузії у бінарній системі / С. В. Корнієнко // Вісник Черкаського університету, серія фізико – математичні науки. – 2010. – № 185. – С.39 - 47.
9. Корниенко С. В. Модель реакционной диффузии в бинарной системе, учитывающая действие источников и стоков вакансий в материнских фазах / С. В. Корниенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т.35, №12. – С.1685-1696
10. Корниенко С. В., Гусак А. М. Влияние источников и стоков вакансий на кинетику реакционной диффузии в бинарной системе / С. В. Корниенко, А. М.Гусак // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т.37, №10, – С.1001-1016
11. Сторожук Н. В., Гусак А. М. Конкуренция эффектов Киркендалла и Френкеля при взаимной диффузии / Н. В. Сторожук, А. М. Гусак // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. –Т. 36, № 3. – С. 367-374.
12. Zaporozhets T. V., Storozhuk N. V., Gusak A. M. Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models / T. V. Zaporozhets, N. V. Storozhuk, A. M. Gusak // Металлофизика и новейшие технологии. – 2016. – Т. 38, № 10. – С. 1279-1292.

References:

1. Tu K. N. (2003). Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects. *Journal of Applied Physics*. 94, 5451-5473.
2. Choi W. J., Yeh E. C. C., Tu K. N. (2003). Mean-time-to-failure study of flip chip solder joints on Cu/Ni(V)/Al thin-film under bump metallization. *Journal of Applied Physics*. 90, 5665-5671.
3. Gan H., Tu K. N. (2005). Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples. *Journal of Applied Physics*. 97, 063514.
4. Huang M., Zhou S., and Chen L. (2014). Stress relaxation and failure of Cu-3.0Ag-0.5Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration. *J.Mater.Res.* 29(21), 2556-2564.
5. An R. (2015). Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints. *J Mater Sci:Mater.Electron.* 26, 2674 – 2681.
6. Hurov K. P., Husak A. M. (1985). Description of mutual diffusion in alloys with arbitrary power of vacancy sinks. *Fyzyka metallov y metallovedenye (Physics of metals and Metallography)*. 59(6), 1062-1066.
7. Husak A. M. (1992). Linear phase growth and non-equilibrium vacancies. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*. 14(9), 3-6.
8. Kornienko S. V. (2010) Vplyv dzherel ta stokiv vakansii u materynskii fazi na kinytyku reaktsiinoi dyfuzii u binarnii systemi. *Visnyk Cherkaskoho universytetu, seriia fizyko – matematychni nauky. (Bulletin of Cherkasy University)*, 185, 39-47.
9. Kornienko S. V. (2013). Model of reaction diffusion in a binary system, taking into account the effect of sources and sinks of vacancies in the mother phases. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)* 35(12), 1685-1696.
10. Kornienko S. V., Husak A. M. (2015). Influence of sources and sinks of vacancies on the kinetics of reaction diffusion in a binary system. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 37(10), 1001-1016.
11. Storozhuk N. V., Husak A. M. (2014). Competition of Kirkendall and Fraenkel effects during mutual diffusion. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* 36(3), 367-374.

12. Zaporozhets T. V., Storozhuk N. V., Gusak A. M. (2016). Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)* 38(10), 1279-1292.

L. I. Kolisnyk

Master of Physics,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

S. V. Kornienko

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor,
associate professor of the Department of Physics of Educational-Scientific Institute of Informational
and Educational Technologies,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

semen@phys.cdu.edu.ua

MODELING OF VOID FORMATION DURING THE PROCESS OF REACTION DIFFUSION IN A BINARY SYSTEM

Summary. *Numerous experiments demonstrate that processes of reaction diffusion are followed by void formation quite often. At the interdiffusion and reaction diffusion which happens on the vacancy atomic diffusion mechanism, the inequality of atoms fluxes is caused by their differential mobility, give rise to a directional flux of vacancies. This flux of vacancies causes an appearance of areas in a diffusion zone with supersaturation and deficiency in vacancies, where sinks / sources of non-equilibrium vacancies act. Dislocations, interphase and grain borders, microvoids may be sinks / sources of non-equilibrium vacancies. Therefore voids may be considered as a sinks of non-equilibrium vacancies that act in the area of a diffusion zone where there is vacancy supersaturation during modeling of reaction diffusion. The model of void formation for a binary system during the process of reaction diffusion is suggested. This model allows to investigate the kinetics of void growth, and their motion in a volume of sample. The model takes into account the effect of sources / sinks of non-equilibrium vacancies on void formation in different parts of diffusion zone. The numerical modeling has shown that the better work effectivity of vacancies sources/sinks, the more rapid growth of voids. At the same time the cube of void radius has linear dependence on time. Maximal size of void also depends on efficiency of vacancies sources / sinks.*

Keywords: reaction diffusion, binary system, nonequilibrium vacancies, sources/sinks of vacancies, void formation.

Одержано редакцією 20.08.2018

Прийнято до друку 21.12.2018