

ISSN 2076-5851

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія
ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

Науковий журнал
Виходить раз на рік
Заснований у березні 1997 року

№ 16 (309). 2014

Черкаси - 2014

Засновник, редакція, видавець і виготовлювач –
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 16161-4633ПР від 11.12.2009 р.

Журнал розрахований на фізиків, математиків - науковців, викладачів, аспірантів, студентів та пошукачів.

Випуск № 16 (309) наукового журналу Вісник Черкаського університету, серія фізико-математичні науки рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 3 від 26.03.2014 р.)

Журнал реферується Українським реферативним журналом «Джерело» (засновники: Інститут проблем реєстрації інформації НАН України та Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського), та Реферативним журналом Всеросійського інституту наукової і технічної інформації РАН (ВІНІТІ РАН).

Головна редакційна колегія:

Кузьмінський А.І., чл.-кор. НАПН України, д.пед.н., проф. (головний редактор); Боєчко Ф.Ф. чл.-кор. НАПН України, д.б.н., проф. (заступник головного редактора); Тарасенкова Н.А., д.пед.н., проф. (заступник головного редактора); Луценко Гр.В., д.пед.н., доц. (відповідальний секретар); Архипова С.П., к.пед.н., проф.; Біда О.А., д.пед.н., проф.; Головня Б.П., д.т.н., доц.; Гусак А.М., д.ф.-м.н., проф.; Драч О.О., д.і.н., проф.; Жаботинська С.А., д.філол.н., проф.; Кукурудза І.І., д.е.н., проф.; Лизогуб В.С., д.б.н., проф.; Марченко О.В., д.філос.н., проф.; Мігус І.П., д.е.н., доц.; Мінаєв Б.П., д.х.н., проф.; Перехрест О.Г., д.і.н., проф.; Поліщук В.Г., д.філол.н., проф.; Савченко О.П., д.пед.н., проф.; Селіванова О.О., д.філол.н., проф.; Чабан А.Ю., д.і.н., проф., Шпак В.П., д.пед.н., проф.

Редакційна колегія серії:

*Гусак А.М., д.ф.-м.н., проф. (відповідальний редактор); Ковальчук А.О., к.ф.-м.н. доц. (заступник відповідального редактора); Сторожук Н.В., к.ф.-м.н. (відповідальний секретар); Головня Б.П., д.т.н., доц.; Мазанко В.Ф., д.т.н., проф.; Мінаєв Б.П., д.х.н., проф.; Надутів В.М., д.ф.-м.н., проф.; Парицька Л.Н., д.ф.м.н., проф.; Соловійов В.М., д.ф.-м.н., проф.; Стеблянко П.О., д.ф.-м.н., проф.; Угасте Ю.Е., д.ф.-м.н., проф. (Естонія); Dr. A. Kodentsov (Нідерланди); Prof. F. Hodaaj (Франція); **Prof. M. Danielewski (Poland)**; Prof. B.B. Khina (Belarus); **Prof. R. Kozubski (Poland)**; Гладка Л.І., к.ф.-м.н., доц.; Запорожець Т.В., д.ф.-м.н., доц.; Корнієнко С.В., к.ф.-м.н., доц.; Ляшенко Ю.О., д.ф.-м.н., доц.; Пасічний М.О., к.ф.-м.н., доц.*

Адреса редакційної колегії:

18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 81,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
кафедра фізики. Тел.(0472) 37-12-20

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

УДК 538.9

PACS 05.70.Ln

Andriy Gusak

MODEL OF POROUS Cu_3Sn FORMATION BY THE FLUX-DRIVEN
CELLULAR PRECIPITATION

Just discovered new morphology formation (porous Cu_3Sn with lamellar structure) is discussed. Several possible explanations are compared. The most reasonable seems to be an explanation by the new-developed theory of Flux-Driven Precipitation in open system. Simple formulae for prediction of the lamellar structure parameters and of the propagation velocity are obtained and compared with experiment. Comparison seems to be quite reasonable.

Keywords: solid state reaction, diffusion, void, phase competition, soldering.

Introduction

Phase transformations in materials are very well studied by now for the case of closed systems. In closed system any phase transformation is a part of evolution path to equilibrium. Closed system means homogeneous stationary external conditions. Standard examples are:

1. Isolated system - constant energy E and no diffusion contacts. Then evolution means entropy S tending to maximum.
2. System within thermal bath with fixed temperature T and volume V . Then evolution means Helmholtz free energy $F=E-TS$ tending to minimum.
3. System within thermal bath with fixed temperature and pressure. Then evolution means Gibbs free energy $G=E+pV-TS$ tending to minimum.

Yet, very often the phase transformations proceed in open systems. We call a system open if it exists in inhomogeneous external conditions. Such conditions (for example, external gradient of temperature or gradient of chemical potential) just make it impossible for system to reach any equilibrium. Open systems usually stay under in-going and/or outgoing fluxes of matter or/and energy and entropy.

List of open systems is long. We will concentrate here on the phase transformations under external fluxes of matter. The most known example is contact zone of diffusion couple during reactive diffusion. Chemists treat reactive diffusion as a chain of chemical reactions at moving interfaces of growing compounds layers, which (layers) serve as the diffusion barriers while providing atoms to interfaces [1]. For physicists reactive diffusion is actually the chain of phase transformations in the open system under gradients of chemical potentials and corresponding concentrations inside, and under in-going and out-going fluxes through the boundaries of this open system [2]. Typically, phase transformations in closed system consist of three main stages of nucleation, growth and coarsening (ripening) [3]. It is very intriguing how can the "openness" of the system influence (in our case – external fluxes) the mentioned three stages. In 2002 the theory of Flux-Driven Ripening (FDR) was proposed ([4]), based on the case of Cu_6Sn_5 -scallop growth during solid Cu - molten solder reaction. One of the interesting issues of this process appeared to be the simultaneous growth and ripening of scallops. Another interesting issue was the time behavior of interface area in such open system – instead of decreasing it tends to constant value. Instead, the total volume of the new phase does not tend to constant but grows unlimitedly. In 2003 the idea of

FDR was generalized on the theory of Flux-Driven Grain Growth (FDGG) – [5]. Here also the total area of all grain boundaries remains constant during the bamboo-structured thin-film growth due to lateral grain growth. In 2011 the theory of Flux-Driven Nucleation (FDN) of the intermediate phases and of voids at the moving interphase interfaces was formulated [6]. In this theory, the drift term in Fokker-Planck equation for the random walk of nuclei in the size space contains two terms – first term is traditional and proportional to the derivative of Gibbs free energy over nucleus size; second term is determined by the divergence of in- and out-going fluxes at the nucleation site. This second term may lead to kinetic suppression of some intermediate phases.

The above mentioned stages of phase transformations, both for closed and for open systems, are typical for the process controlled by bulk diffusion. It is well-known that at relatively low temperatures, when the bulk diffusion is frozen and grain boundary or interface diffusion is not frozen, nature finds the way to decompose the thermodynamically unstable system. This low-temperature process is usually called cellular decomposition (if initial and resulting phases are solid solutions) or eutectoid transformation (if initial and resulting phases are compounds or pure materials). The understanding and theory of this process, as alternative to bulk diffusion mechanism, was developed by Turnbull [7], Hillert [8] and John Cahn [9]. Recently, it was discovered that similar process can proceed in open system under condition of outgoing fluxes [10]. Namely, as we will see below, the components in this process are not just redistributed along the moving interface (as in normal cellular precipitation in closed system), but one of components is “sucked out” outside from the moving interface through the just formed lamellar structure. Therefore, it seems natural to develop the Cahn’s theory into the Theory of Flux-Driven Cellular Precipitation (or Flux-Driven Eutectoid Transformation).

Let “i” be a binary compound with narrow range of homogeneity. Let by some reason (selective oxidation, surface diffusion to external sink, radiation influence,...) some number of atoms of one of the components (B) is extracted leaving vacancies behind. Let the vacancy sinks at dislocations be not too efficient – it means that the time of relaxation of the vacancy concentration to the equilibrium level may be longer than the time of new structure nucleation. As a result, compound will find itself simultaneously (1) supersaturated with vacancies and (2) depleted with B (or supersaturated with A) – deviated from stoichiometry. First reason should lead to void nucleation. Second reason should lead to precipitation (nucleation) of the phase “j”, “next” in direction of decreasing B (richer in A). For example, let us consider compound Cu_6Sn_5 , from which some part of Sn atoms is sucked out by fast surface diffusion of tin to react with copper. If compound Cu_6Sn_5 loses Sn, it becomes supersaturated by copper, therefore it should precipitate the particles of the phase nearest at the phase diagram from the copper side. This phase is Cu_3Sn – so, the Cu_3Sn particles should precipitate. On the other hand, if extraction of tin is related to formation of extra vacancies, they should gather into voids. Thus, compound Cu_6Sn_5 should simultaneously demonstrate the precipitation of Cu_3Sn phase and of voids. If the sucking out of B continues, then both voids and precipitates of new phase should grow along the outgoing flux of B.

So, on one hand, our work is just some modification of the classical Turnbull’s and Cahn’s approach to eutectoid transformation for the case of open decomposing system. Main difference is the change of boundary conditions due to existence of outgoing flux. The other peculiarity is that one of the emerging phases is just “emptiness” (hollow channels). Actually, we observe decomposition of the pseudoternary system copper-tin-vacancies under external outflux of tin. On the other hand, this paper has practical aim - to understand and describe the recently discovered new morphology of the intermetallic Cu_3Sn .

At first (in Section II), we will review shortly the main experimental observations. Then, in (Section III) we will present the discussion of possible reasons of newly discovered morphology, then follow the basic equations and boundary conditions of the Flux-Driven Precipitation theory (Section IV). In Section V we will discuss the results.

Main experimental observations

It is well-known that the growth of Cu₃Sn₁ phase layer in the process of reactive diffusion between Cu and Sn or between copper and Cu₆Sn₅-phase leads to formation of Kirkendall voids in the vicinity of Cu/Cu₃Sn₁ moving interface [11]. It happens (1) because copper is the main diffusant across growing Cu₃Sn₁ phase layer, generating the back flux of vacancies to the Cu₃Sn₁/Cu interface and (2) because the vacancy sinks at dislocations near interface work not properly, enabling supersaturation by vacancies and voids formation. Recently, nanotwinned copper was used to form the contact with solder [11]. In this case voiding can be almost suppressed, due to numerous vacancy sinks at the twin boundaries. Our present paper is NOT about the Kirkendall voids formation at the interface Cu/Cu₃Sn during reactive growth of Cu₃Sn phase. This effect is known and, in principle, its nature and kinetics are clear. Instead, our paper is about the process which starts LATER: Imagine the layer of tin-based solder (with thickness 15-30 microns) between two copper rods. If solder is molten, its reaction with copper goes very fast and in about one minute all solder is consumed by the fast growing phase Cu₆Sn₅. If annealing continues, after this the solid state aging of the sandwich Cu-Cu₆Sn₅-Cu leads to the growth of two thin Cu₃Sn₁ layers. They grow normally up to several microns thickness each. If copper is not nanotwinned, simultaneously with growth the chain of Kirkendall voids along both Cu/Cu₃Sn₁ interfaces appears. After this the new phenomenon starts: one can observe formation of much more porous Cu₃Sn₁ with different morphology. This morphology resembles the picture of cellular precipitation, or, even more, eutectoid decomposition with essential difference – the second phase in lamellar structure is here just “emptiness” (net of interconnected voids – empty channels).

According to experimental data [10], region of such porous structure inside starts from the sides and propagates in almost steady-state regime until full disappearance of Cu₆Sn₅. Clearly, tin is going out due to some driving force. Most probably, it is a driving force of Cu₃Sn₁ formation at the SIDES of sample due to surface diffusion of tin to the side walls of copper rods. It looks like the presence of underfill somehow (for example, by wetting) helps tin to approach the side walls of copper rods, but the full picture is not yet clear in this respect. One thing is clear – some reason is sucking out tin via the sides of remaining Cu₆Sn₅ layer.

First, we consider shortly the list of possible explanations of the above described phenomenon.

Analysis of possible reasons of new morphology

In this Section we analyze three explanations of the porous compound formation and demonstrate that only one of them (the last one) has chances to be reasonable.

Is it possible that Cu₆Sn₅ is, first, decomposed into Cu₃Sn₁ and Sn which later diffuses out leaving the empty channels?

Here we shortly analyze the possibility of decomposition reaction



Figures 1a and 1b below show the Gibbs free energies (from left to right) of (1) pure copper, (2) Cu₃Sn₁ phase, (3) Cu₆Sn₅ phase and (4a) liquid solution of copper in tin or (4b) just pure solid tin (in which copper is almost insoluble).

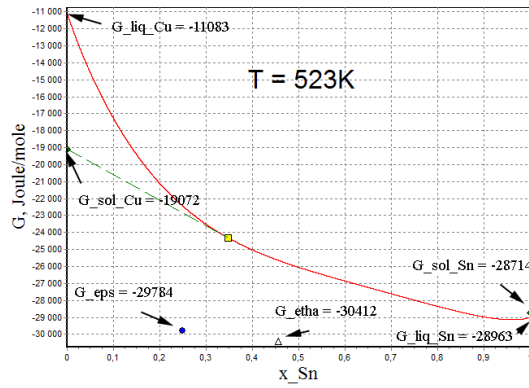


Fig. 1a. Gibbs free energies for for phases at 523 K (liquid tin).

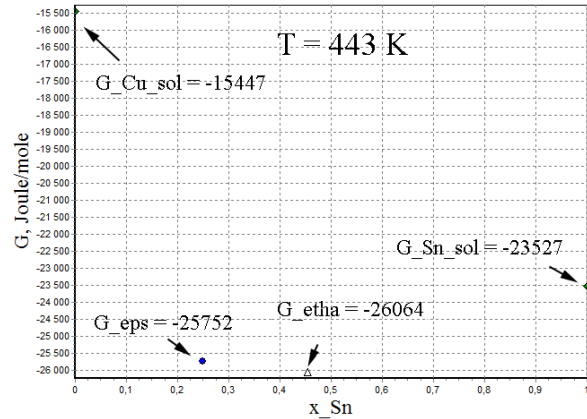


Fig. 1b. Gibbs free energies of initial components and of two intermediate phases at 423 K (solid tin).

We can see that in both cases (523 K and 423 K) the decomposition of Cu_6Sn_5 into Cu_3Sn_1 and tin is thermodynamically unfavorable – point of Cu_6Sn_5 is situated BELOW the common tangent of Cu_3Sn_1 and Sn. The EXTENT of this “unfavorableness” is rather small, especially at 523 K (Fig. 1a). Indeed, the driving force of Cu_6Sn_5 formation (instead of decomposition) from Cu_3Sn_1 plus Sn is

$$\begin{aligned} \Delta g_{\text{Cu}_3\text{Sn}_1 + \text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5} &= \\ &= \frac{1}{6.02 \cdot 10^{23}} \left(\frac{(-29784) \cdot (1 - 5/11) + (-28963) \cdot (5/11 - 1/4)}{1 - 1/4} - (-30412) \right) = \quad (2) \\ &= 1.42 \cdot 10^{-21} \text{ J / atom}, \end{aligned}$$

which is indeed rather small. For example, such driving force can change sign (making the decomposition favorable) under compression with pressure larger than

$$p > \frac{\Delta g}{\Omega(\eta)} \approx \frac{1.42 \cdot 10^{-21} \text{ J / atom}}{1.80 \cdot 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{atom}}} = 0.79 \cdot 10^8 \text{ Pa} \approx 780 \text{ atm}.$$

So far we can not see the physical reason for such compressive stress, since the change of molar volumes seems to lead to tension instead of compression. So, most probably, direct decomposition of Cu_6Sn_5 into Cu_3Sn_1 plus pure Sn is not favorable.

Yet, one can imagine the reaction



as consisting of the following two steps:



During the first step 3 moles of tin atoms may be deducted from one mole of Cu_6Sn_5 -phase not in the form of bulk tin phase (which is thermodynamically unfavorable, as we have just demonstrated above), but in the form of surface atoms at the free surface of Cu_3Sn_1 phase in the hollow channels. This possibility will be treated in subsection III-3.

Tensile stresses accumulation during the growth of continuous Cu₃Sn₁ layer in reaction of Cu with Cu₆Sn₅.

Another typical argument in discussing voiding or other morphological changes (well known since discussions around Kirkendall experimental study of interdiffusion), is a non-conservation of volume during reaction or/and diffusion.

Indeed, let us evaluate the change of volume in reaction $9\text{Cu} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow 5\text{Cu}_3\text{Sn}_1$.

Molar volume of Cu₃Sn₁ phase is $V^{\text{molar}}(\varepsilon \equiv \text{Cu}_3\text{Sn}_1) = 35.01 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$.

Atomic volume of Cu₃Sn₁ is

$$\Omega(\varepsilon \equiv \text{Cu}_3\text{Sn}_1) = \frac{35.01 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mole}}{4 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ atoms} / \text{mole}} \cong 1.46 \cdot 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{atom}}$$

Molar volume of Cu₆Sn₅ phase is $V^{\text{molar}}(\eta \equiv \text{Cu}_6\text{Sn}_5) = 118.72 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$.

Atomic volume of Cu₆Sn₅ is

$$\Omega(\eta \equiv \text{Cu}_6\text{Sn}_5) = \frac{118.72 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mole}}{11 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ atoms} / \text{mole}} \cong 1.80 \cdot 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{atom}}$$

Molar volume of Cu is $V^{\text{molar}}(\text{Cu}) = 7.16 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$.

Atomic volume of Cu is $\Omega(\text{Cu}) = \frac{7.16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mole}}{1 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ atoms} / \text{mole}} \cong 1.19 \cdot 10^{-29} \frac{\text{m}^3}{\text{atom}}$

Reaction of Cu₃Sn₁ formation from Cu reaction with Cu₆Sn₅ is:



Total volume of the Left-Hand Side is

$$9 \cdot \Omega(\text{Cu}) + 11 \cdot \Omega(\eta) = 9 \cdot 1.19 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 + 11 \cdot 1.80 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \cong 30.51 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Total volume of the Right-Hand Side is

$$5 \cdot 4 \cdot \Omega(\varepsilon) = 5 \cdot 4 \cdot 1.46 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \cong 29.20 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Change of volume per atom is negative and equal to

$$\Delta\Omega(\text{per atom}) = \frac{29.20 - 30.51}{20} \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 = -0.655 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3.$$

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega(\varepsilon)} = \frac{-0.655 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3}{1.46 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} \approx -0.045.$$

Even if all this volume change would go to void formation, the void fraction would not exceed 4.5 percents, which is clearly much less than we observe in the porous zone. Thus, the volume change cannot explain the observed amount of voids in porous Cu₃Sn₁. (Instead, voids formation can be explained by the extraction of tin atoms from Cu₆Sn₅ – see next section)

In case of rigidly constrained sides of the sample or in case of spherical (closed) geometry the volume change of minus 4.5 percents would mean significant tensile stresses – of a few gigapascals. As mentioned above, such tensile stresses cannot provide the observed amount of porosity but they can make initial nucleation of voids much easier.

Flux-driven simultaneous precipitation of Cu₃Sn₁ and voids

Currently we can see only one reasonable explanation of the two morphologies of Cu₃Sn₁ – (1) continuous layer of Cu₃Sn₁ with Kirkendall voids near the interface with copper, and (2) porous Cu₃Sn₁ with set of elongated voids everywhere. (We believe that this set of voids forms the percolating cluster making possible the migration of tin along the surfaces of voids to react with copper sides.)

Our main assumption is that in the bulk the main diffusant is copper, but at the free surface of intermetallics (and may be as well as on Cu₆Sn₅/Cu₃Sn₁ interface) the main diffusant is tin. For simplicity we will assume that the surface diffusion of tin not just faster but much faster than the surface diffusion of copper. Tin, of course, is not lost - it goes rapidly to the external (side) surface of copper inducing the reaction with copper and formation of additional side layer of intermetallic.

Due to the side out-diffusion of tin the phase Cu₆Sn₅ is gradually converted into two-phase zone – colonies of the lamellar structures – Cu₃Sn₁ layer of some width a is followed by empty channel of width b and this $a+b$ structure is periodically repeated.

We can evaluate the volume fractions $a/(a+b)$ and $b/(a+b)$ of crystalline Cu₃Sn₁ and of voids as follows: Cu₆Sn₅ – 3Sn → 2Cu₃Sn₁.

If 3 moles of tin go away by side surface diffusion, then molar volume 118.72 cm³ of Cu₆Sn₅ converts into two molar volumes of Cu₃Sn₁: $2 \cdot 35.01 \text{ cm}^3 = 70.02 \text{ cm}^3$.

The rest is empty (void): $118.72 - 2 \cdot 35.01$.

Thus, void fraction should be (if one neglects the relaxation effects)

$b/(a+b) = 1 - 70.02/118.72 = 0.41$. Respectively, $a/(a+b) = 0.59$.

So, if the volume of tin which has gone, is not relaxed, then the porous Cu₃Sn₁ should contain about 40 percents voids.

Note that if all atomic volumes would be equal, then the ratio b/a would be different – it would be 3/8: Cu₆Sn₅ has 11 atoms, 3 atoms of Sn go and are replaced by 3 vacancies, 8 atoms go for construction of 2 molecules of Cu₃Sn₁. So, void is a place of 3 atoms which had been sucked out, 2Cu₃Sn₁ is a new phase volume, containing 8 atoms. If all atomic volumes are assumed the same, then the ratio must be

$$b/a = 3/8. \quad (7)$$

Everywhere below we will use THIS approximation.

Kinetic model of the eutectoid-like porous zone formation in open system

In the following, we will concentrate on the behavior and conservation of tin, but it is impossible to describe the growth inside layer of empty channel without account of copper diffusion along the moving interface, “leaving place” for empty channels

So far we will treat the channels as planar and interface as planar as well – we will take it as a constraint. Later we will think about, say, sinusoidal planar shape, introducing at least one additional parameter of optimization.

Let V be the velocity, with which the interface between Cu₆Sn₅ and lamellar structure “Cu₃Sn₁ + lamellar voids” moves from the initial side inside the remaining phase Cu₆Sn₅.

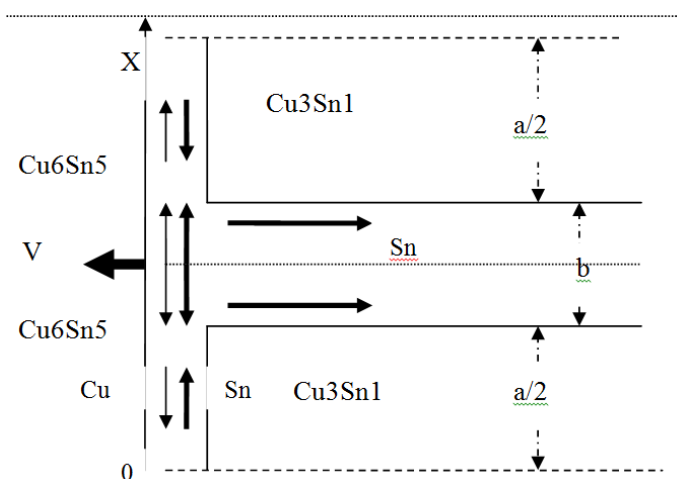


Fig.2. Scheme of lamellar zone formation by out-diffusion of tin.

In our model tin at first migrates to the surfaces of hollow channels (“corridors”) (I) via interface of length a between Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn₁ phases, and also (II) via interface of length b between Cu₆Sn₅ and a hollow “corridor”. After this tin migrates along the walls of corridor to react with copper. Nucleation of such kind of structure will be considered elsewhere. Here we make a model only for the growth stage.

It is important to understand what are the directions and magnitudes of Cu interface fluxes, in respect to Sn fluxes. Let us make the simple calculation (assuming all atomic volumes the same): One mole of Cu₆Sn₅ loses 3 moles of Sn and is converted into 2 moles of Cu₃Sn₁ and void (“3 moles of vacancies”). Let us divide one mole of Cu₆Sn₅ into two parts: “left” contains 8/11 mole of Cu₆Sn₅ and is followed by two moles of Cu₃Sn₁. “Right” part contains 3/11 mole of Cu₆Sn₅ and is followed by Void (empty channel). (See Fig.3)

It means that $8/11 \cdot 6 = 48/11$ moles of Cu atoms are converted into 6 moles of Cu atoms, and for this the left side should get (by interface diffusion) $6 - 48/11 = 18/11$ moles of copper atoms. To the opposite, $8/11 \cdot 5 = 40/11$ moles of tin atoms are converted into 2 moles of Sn atoms, and for this the same left part should give out $40/11 - 2 = 18/11$ moles of Sn atoms. Thus, the “left” part just exchanges $18/11$ moles of Sn atoms to the same quantity of Cu atoms.

The “right” part gives out both copper and tin – $18/11$ moles of copper and $15/11$ moles of tin, which fully corresponds to the stoichiometry of Cu₆Sn₅ phase. Thus, in the “right” part of interface the fluxes of copper and tin are not opposite, but instead codirected, and their ratio corresponds to the ratio of molar fractions. (Fig.3)

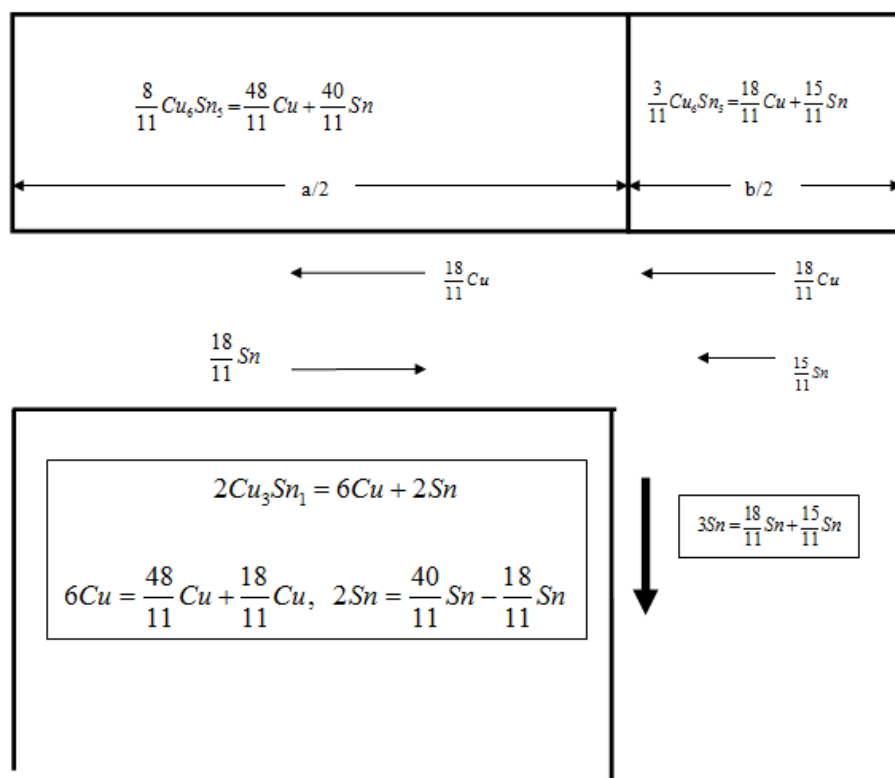
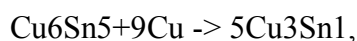


Fig.3. Scheme of components redistribution along the interface in FDP.

Now we should understand what are the driving forces generating the flux directions shown at Fig. 5. For tin the driving force seems evident – it is a low tin chemical potential after interaction with side copper - in other words, it is the driving force of already mentioned reaction



which in this case is realized by interface and then by surface diffusion of tin. In the “left” part of Fig.4 the copper flux along interface just must be opposite and equal by absolute value

to the tin flux along the same interface (to provide conservation of volume, if one neglects the difference of atomic volumes). Equality of absolute magnitudes and opposite directions of Cu and tin interface fluxes in the “left” part - along the η/ε interphase interface can be realized by various mechanisms (interface Kirkendall effect, interfacial backstress (“osmotic pressure”), but here we will not go into details.

In the “right” part the fluxes should be co-directed and proportional to stoichiometric fractions, to provide the full disappearance of material ahead of the propagating void channel. Thermodynamic reason is following: sucking out of tin from Cu₆Sn₅ decreases its concentration in this compound and, simultaneously, increases the concentration of copper, which means also increase of copper chemical potential. So, copper migrates along the slope of its chemical potential, to the edge of void channel.

We will formulate and solve equations of tin diffusion along the two interfaces – Cu₆Sn₅/Cu₃Sn₁ (“left” part) and Cu₆Sn₅/void (“right” part)

I. $|y| < a/2$. Diffusion of tin along interface Cu₆Sn₅/Cu₃Sn₁ – “left” part

Diffusion of tin along the moving interface in its own reference frame with account of side fluxes is described very similar to the diffusion at the moving front of cellular precipitation.

$$\frac{\partial n_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial t} = D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \frac{\partial^2 n_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial y^2} + \frac{V}{\delta} (n^\eta C_{Sn}^\eta - n_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}(y)). \quad (8)$$

As usual, further we assume the steady-state approximation:

$$D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \frac{\partial^2 n_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial y^2} \approx \frac{V}{\delta} (n_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}(y) - n^\eta C_{Sn}^\eta). \quad (9)$$

If y is counted from the center of interval a , then the solution should be symmetric:

$$n_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}(y) = A_L \cdot \cosh\left(\frac{y}{\lambda_L}\right) + B_L \quad (10)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \delta}{V}}$$

Constant A_L can be found from the conservation condition for tin in an a - band:

$$-D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \frac{\partial n_{Sn}^{int\eta/\varepsilon}}{\partial y} \Big|_{y=a/2} \cdot \delta \cdot W \cdot t = (n^\eta C_{Sn}^\eta - n^\varepsilon C_{Sn}^\varepsilon) V t \frac{a}{2} W, \quad (11)$$

Or

$$-\frac{A_L}{\lambda_L} \cdot \sinh \frac{a}{2\lambda_L} = \frac{Va}{2D_{Sn}^{int\eta/\varepsilon} \delta} (n^\eta C_{Sn}^\eta - n^\varepsilon C_{Sn}^\varepsilon),$$

so that

$$A_L = -\frac{(a/2\lambda_L)}{\sinh(a/2\lambda_L)} (n^\eta C_{Sn}^\eta - n^\varepsilon C_{Sn}^\varepsilon). \quad (12)$$

It is also natural to suppose that at the center of the future Cu₃Sn ($y=0$) the concentration should coincide with concentration of Cu₆Sn₅. This condition gives us the second constant B_L :

$$n^\eta C_{Sn}^\eta = A_L \cdot \cosh\left(\frac{0}{\lambda_L}\right) + B_L = A_L + B_L \Rightarrow B_L = n^\eta C_{Sn}^\eta - A_L \quad (13)$$

II. $a/2 < |y| < a/2 + b$, $\left| y - \frac{a+b}{2} \right| < \frac{b}{2}$. Diffusion of tin along Cu₆Sn₅/void interface.

Diffusion of tin along the moving interface in its own reference frame with account of side fluxes is described very similar to the diffusion at the moving front of cellular precipitation.

$$\frac{\partial n_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial t} = D_{Sn}^{int\eta/void} \frac{\partial^2 n_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial y^2} + \frac{V}{\delta} (n^\eta C_{Sn}^\eta - n_{Sn}^{int\eta/void}(y)). \quad (14)$$

Steady-state approximation:

$$D_{Sn}^{int\eta/void} \frac{\partial^2 n_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial y^2} \approx \frac{V}{\delta} (n_{Sn}^{int\eta/void}(y) - n^\eta C_{Sn}^\eta). \quad (15)$$

If y is counted from the center of interval b , then the solution should be symmetric:

$$n_{Sn}^{int\eta/void}(y) = A_R \cdot \cosh\left(\frac{y}{\lambda_R}\right) + B_R, \quad (16)$$

$$\lambda_R = \sqrt{\frac{D_{Sn}^{int\eta/void} \delta}{V}}$$

Constant A_R can be found from the conservation condition for tin in a b -band:

$$-D_{Sn}^{int\eta/void} \frac{\partial n_{Sn}^{int\eta/void}}{\partial y} \bigg|_{y=(a+b)/2+b/2} \cdot \delta \cdot W \cdot t = (n^\eta C_{Sn}^\eta - 0) V t \frac{b}{2} W, \quad (17)$$

so that

$$A_R = -\frac{(b/2\lambda_R)}{\sinh(b/2\lambda_R)} (n^\eta C_{Sn}^\eta). \quad (18)$$

It is also natural to suppose that at the center of the future void ($y=(a+b)/2$) the concentration should coincide with concentration of Cu₆Sn₅. This condition gives us the second constant B_R :

$$n^\eta C_{Sn}^\eta = A_R \cdot \cosh\left(\frac{0}{\lambda}\right) + B_R = A_R + B_R \Rightarrow B_R = n^\eta C_{Sn}^\eta - A_R \quad (19)$$

One more natural condition should be the continuity of tin concentration along interface, including the border between “left” and “right” parts:

$$A_L \cdot \cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) + B_L = A_R \cdot \cosh\left(\frac{b}{2\lambda_R}\right) + B_R$$

or

$$A_L \cdot \left(\cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) - 1 \right) = A_R \cdot \left(\cosh\left(\frac{b}{2\lambda_R}\right) - 1 \right), \quad (20)$$

or

$$\frac{(a/2\lambda_L)}{\sinh(a/2\lambda_L)} (n^\eta C_{Sn}^\eta - n^\varepsilon C_{Sn}^\varepsilon) \cdot \left(\cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) - 1 \right) =$$

$$= \frac{(b/2\lambda_R)}{\sinh(b/2\lambda_R)} (n^\eta C_{Sn}^\eta) \cdot \left(\cosh\left(\frac{b}{2\lambda_R}\right) - 1 \right). \quad (21)$$

We already know that, assuming approximately all atomic volumes be the same, the ration b/a in our case should be equal $3/8$, we can express b in terms of a in eq. (21) and get one transcendent algebraic equation for one unknown a :

$$\frac{\sinh\left(\frac{3}{8}a/2\lambda_R\right) \cosh\left(\frac{a}{2\lambda_L}\right) - 1}{\sinh(a/2\lambda_L) \cosh\left(\frac{3}{8}\frac{a}{2\lambda_R}\right) - 1} = \frac{n^\eta C_{Sn}^\eta}{n^\eta C_{Sn}^\eta - n^\varepsilon C_{Sn}^\varepsilon}. \quad (22)$$

Taking approximately $n^\eta \approx n^\varepsilon$ (since in this Section we already assumed all atomic volumes the same) and introducing nondimensional unknown and nondimensional parameter

$$x \equiv \frac{a}{2\lambda_L}, \quad p \equiv \frac{3}{8} \frac{\lambda_L}{\lambda_R} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{D^{\text{int}\eta/\varepsilon}}{D^{\text{int}\eta/\text{vacuum}}}}, \quad (23)$$

one gets the final equation

$$\frac{\sinh(px) \cosh(x) - 1}{\sinh(x) \cosh(px) - 1} = \frac{C_{Sn}^\eta}{C_{Sn}^\eta - C_{Sn}^\varepsilon} = \frac{20}{9}. \quad (24)$$

In case $p \equiv \frac{3}{8}$, $\left(\frac{D^{\text{int}\eta/\varepsilon}}{D^{\text{int}\eta/\text{vacuum}}} = 1\right)$ eq. (24) has numerical solution $x \approx 1.9$,

so that

$$a \approx 2 \cdot 1.9 \lambda_L = 3.8 \sqrt{\frac{D^{\text{int}\eta/\varepsilon} \delta}{V}} \approx 3.8 \sqrt{\frac{10^{-13} \frac{m^2}{s} 10^{-9} m}{10^{-9} \frac{m}{s}}} \approx 1.3 \cdot 10^{-6} m, \quad (25)$$

$$b = \frac{3}{8} a \approx 0.43 \cdot 10^{-6} m.$$

Here we took (so far) the velocity from experimental observations, but very soon below we will be able to estimate it theoretically (and it will indeed match this order of magnitude).

If one looks at the experimental pictures, our rough estimations look very reasonable.

Now comes the main question – how to find the velocity V of moving transformation front?

In the classic works on cellular precipitation in closed system this question (conjugate with question of optimal period of lamellar structure) is difficult and leads to using of semiempirical principle of the maximum release rate of Gibbs free energy or to similar hypotheses. In our case of open system it is much easier to answer this question than in the classic discontinuous precipitation theory. Reason is that in our case the transformation is complete. And velocity is not chosen by the system among a variety of possibilities, but instead is determined unambiguously by the external driving force, sucking out tin and generating the precipitation process.

The total out-flux of tin from the square area $W \cdot W$ is equal to

$$\begin{aligned} J_{Sn}^{total} &\approx \frac{W}{a+b} \cdot W \cdot \delta \cdot \left(-D_{Sn}^{\text{int}\eta/\varepsilon} \frac{\partial n_{Sn}^{\text{int}\eta/\varepsilon}}{\partial y} \Big|_{y=a/2} - D_{Sn}^{\text{int}\eta/\text{void}} \frac{\partial n_{Sn}^{\text{int}\eta/\text{void}}}{\partial y} \Big|_{y=(a+b)/2+b/2} \right) = \\ &\approx \frac{W^2 V}{a+b} \cdot \left(a(n^\eta C_{Sn}^\eta - n^\varepsilon C_{Sn}^\varepsilon) + b(n^\eta C_{Sn}^\eta - 0) \right) = \\ &= W^2 V \cdot \left(n^\eta C_{Sn}^\eta - \frac{a}{a+b} n^\varepsilon C_{Sn}^\varepsilon \right) \approx n W^2 V \cdot \left(\frac{5}{11} - \frac{8}{11} \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{11} n W^2 V. \end{aligned} \quad (26)$$

To estimate the velocity of transformation front, one should equalize the just evaluated total flux through some square area $W \cdot W$ of the side surface of decomposing alloy to the total diffusion side flux through both sides of each of $W/(a+b)$ lamellae. Total flux has the structure

of product of the mobility D/kT , thermodynamic driving force, effective area of the easy diffusion paths via the net of free surfaces of the lamellar structure:

$$J_{Sn}^{total} \sim 2 \frac{W}{a+b} n W \delta \frac{(D_{Sn}^{surf})^*}{l} \frac{\Delta g}{kT} \sim \frac{3}{11} n W^2 V. \quad (27)$$

Thus,

$$V \sim \frac{22}{3} \frac{\delta (D_{Sn}^{surf})^*}{l(a+b)} \frac{\Delta g}{kT} \sim 7 \frac{\delta}{l(a+b)} (D_{Sn}^{surf})^* \frac{\Delta g}{kT}. \quad (28)$$

Eq.(28) so far cannot be used for direct estimation of velocity V since lamellar sizes a and b also depend on V . Therefore let us substitute eq. (25) into eq. (28):

$$V \sim 7 \frac{\delta}{l \cdot 3.8 \sqrt{\frac{D^{int\eta/\varepsilon} \delta}{V} \frac{11}{8}}} (D_{Sn}^{surf})^* \frac{\Delta g}{kT} \approx \sqrt{V} \cdot \frac{1.4}{l} \sqrt{\frac{\delta}{D^{int\eta/\varepsilon}}} (D_{Sn}^{surf})^* \frac{\Delta g}{kT},$$

so that

$$V \sim 2 \frac{\delta (D_{Sn}^{surf})^*}{l^2 D^{int\eta/\varepsilon}} \left(\frac{\Delta g}{kT} \right)^2. \quad (29)$$

Eq. (29) is our theoretical prediction of the precipitation front velocity V .

Driving force per atom of Cu_3Sn formation from Cu and Cu_6Sn_5 (see Fig.1) is about $\Delta g \approx 0.75 \cdot 10^{-20} J$, $\frac{\Delta g}{kT} \approx 1$ at $T = 523 K$

We take characteristic width of porous zone and distance from it to Cu as about 50 microns.

Let us try to evaluate the surface diffusivity of tin at the surface of Cu_3Sn using the empirical rule $(D^{surf})^* \sim 10^{-4} \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(-8.9 \frac{T^{melt}}{T}\right)$.

According to equilibrium phase diagram, phase Cu_3Sn decomposes before reaching melting but not far from it at temperature about 950K

Thus, $(D^{surf})^* \sim 10^{-4} \frac{m^2}{s} \cdot \exp\left(-8.9 \frac{950}{523}\right) \sim 10^{-11} \frac{m^2}{s}$. It is 100 times less than for diffusion in melt but ten times larger than the bulk diffusion before melting.

If one takes $(D_{Sn}^{surf})^* \sim 10^{-11} \frac{m^2}{s}$, then $V \sim 2 \frac{10^{-9} (10^{-11})^2}{(5 \cdot 10^{-5})^2 10^{-13}} \cdot 1 \sim 0.8 \cdot 10^{-9} \frac{m}{s}$

15 hours of annealing after start of pores formation may give the thickness of porous layer about $L = Vt \sim 8 \cdot 10^{-10} \frac{m}{s} \cdot 0.5 \cdot 10^5 s = 40 \cdot 10^{-6} m = 40 \text{ microns}$

That is also very reasonable correspondence to experimental picture.

Summary

We suggest the new mechanism of the recently discovered new morphology – porous Cu_3Sn compound with lamellar structure of crystalline and void phases. We treat this process as flux-driven discontinuous decomposition $Cu_6Sn_5 - 3Cu \rightarrow 2Cu_3Sn + \text{Voids}$, generated by the outflux of tin from the system by surface diffusion along external surface and along the percolating net of new-born empty channels. New theory gives the reasonable predictions of lamellar structure sizes (eq. (25)) and of propagation velocity (eq. (29)).

The nucleation of porous zone and corresponding delay of formation will be discussed elsewhere.

Acknowledgements

Author acknowledges the hospitality of Professor King Ning Tu at Department of Materials Science UCLA. Prof. Tu was also the main driving force of this study. Author also acknowledges support of Ministry of Education and Science of Ukraine.

References

1. Thin Films-Interdiffusion and Reactions / eds. : J. M. Poate, K. N. Tu, J. W. Mayer. – New York : Wiley, 1978. – P. 305–358.
2. Gusak A. M. Diffusion-controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan. – Berlin : Wiley-VCH, 2010.
3. Slezov V. V. Kinetics of First-order Phase Transitions / V. V. Slezov. – Berlin-Weinheim : Wiley-VCH, 2009.
4. Gusak A. M. Kinetic theory of flux-driven ripening / A. M. Gusak, K. N. Tu // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66. – P. 15403–16.
5. Tu K. N. Linear rate of grain growth in thin films during deposition / K. N. Tu, A. M. Gusak, I. Sobchenko // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – P. 45408–15.
6. Gusak A. M. Flux-driven nucleation at interfaces during reactive diffusion / Andriy M. Gusak, Fiqiri Hodaj, Guido Schmitz // Philosophical Magazine Letters. – 2011. – Vol. 91, №10. – P. 610–620.
7. Turnbull D. Theory of cellular precipitation / D. Turnbull // Acta Met. – 1955. – Vol. 3. – P. 55.
8. Hillert M. On theories of growth during discontinuous precipitation / M. Hillert // Metal. Trans. – 1972. – Vol. 3. – P. 2729–2741. – (doi:10.1007/BF02652840).
9. Cahn J. W. The kinetics of cellular segregation reactions / J. W. Cahn. – Acta Met. – 1959. – Vol. 7. – P. 18.
10. Panchenko I. Degradation of Cu₆Sn₅ intermetallic compound by pore formation in solid–liquid interdiffusion Cu/Sn microbump interconnects / I. Panchenko, K. Croes, I De Wolf et al. // Microelectronic Engineering. – 2014. – Vol. 117. – P. 26–34.
11. Chiu W. L. Formation of nearly void-free Cu₃Sn intermetallic joints using nanotwinned Cu metallization / W. L. Chiu, C. M. Liu, Y. S. Haung, C. Chen // Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 104. – P. 171902–12.

Анотація. Обговорюється нещодавно відкрита нова морфологія (пориста фаза Cu₃Sn з ламелярною структурою). Порівнюються кілька можливих пояснень. Найбільш правдоподібним здається пояснення через спеціально розвинуту теорію індукованого потоками виділення у відкритих системах. Отримані і порівняні з експериментом прості формули для параметрів ламелярної структури і швидкості поширення ламелярної структури в період її росту. Порівняння з експериментом видається цілком задовільним.

Ключові слова: твердофазна реакція, дифузія, пора, конкуренція фаз, пайка.

Аннотация. Обсуждается недавно открытая новая морфология (пористая фаза Cu₃Sn с ламелярной структурой). Сравниваются несколько возможных объяснений. Наиболее правдоподобным кажется объяснение через специально развитую теорию индуцированного потоками выделения в открытых системах. Получены и сравниваются с экспериментом простые формулы для параметров ламелярной

структуры и скорости распространения ламинарного структуры в период роста. Сравнение с экспериментом представляется вполне удовлетворительным.

Ключевые слова: твердофазная реакция, диффузия, пора, конкуренция фаз, пайка.

Одержано редакцією 28/09/2014

Прийнято до друку 20/11/2014

УДК 539.219.3

PACS 05.10.Ln, 61.72.-y

O.Yu. Liashenko

PECULIARITIES OF THE NUCLEATION AND GROWTH OF THE INTERMETALLIC PHASES AT SOLDERING: AMBIGUOUS EXPERIMENTAL RESULTS AND RECENT DEVELOPMENTS IN MODELLING

The interactions between tin or tin-based alloys (in the solid or liquid state) with a copper substrate are reviewed. The majority of studies show that the η -Cu₆Sn₅ phase is a first to grow rapidly during reflow. The nucleation sequence of the intermetallics and their growth kinetics depend on the supersaturation of copper in the liquid tin droplet and on the rate of the removal of this supersaturation in the solder ball. The η phase grows by the well-known law of growth with time exponent 1/3 (interface controlled regime) or law of growth with time exponent 1/2 (volume diffusion control) but also obeys to other laws of the growth kinetics during reflow. The successful models that describe the suppression and growth of the intermetallics are reviewed. During solid-state ageing, the experimental results show that the intermetallic growth kinetics, their competition as well as voiding at the interfaces depend on the kind of the Cu substrate, namely its structure.

Keywords: soldering, nucleation, growth, phase competition, reliability.

Introduction

Soldering is the key technological way to join the separate metallic parts with use of the filler metallic alloy or pure metal in the medium. Known for thousands of years the technique is still in the great interest being the one mostly used in microelectronic industry to join the under-bump metallization layers (UBM), namely the Cu thin films on the printed boards, Cu wires, etc. The Cu-Sn system is the most in demand system in the soldering technology and the Sn-based solder are used in all the packaging techniques. The solders are basically the pure tin or tin-based eutectic alloys in the form of the ball. The permanent trend of miniaturization produces the new challenges. The most crucial are the reliability issues. The

significant decrease of the solder size obeys the following tendency [1]: 1) the modern flip-chip technology operates with solder balls with diameter of 100 μm ; 2) the transition to 3D-integrated circuits lowers the size to 20 μm ; 3) the forecast is that the solder joint diameter could be reduced to 1 μm .

The conventional solder reaction that develops during so-called reflow process incorporates reactive wetting of the copper substrate with instantaneous growth of common intermetallic compounds (IMC) at the solid substrate/liquid solder interface [2]. Reflow operation is the heating cycle, during which the temperature exceeds the melting eutectic temperature of solder by two-three tens of degrees and the allotted time of reaction is fixed to be couple of minutes (typically 2-3 minutes).

As it was mentioned above, the copper is commonly used as the UBM and interacts with tin. Usually the soldering reactions proceed at the temperatures below 350°C. As can be seen from the phase diagram, the reaction on the Cu/Sn interface leads to formation of ϵ -Cu₃Sn and η -Cu₆Sn₅ compounds [3] at such temperature (see Figure 1). There are two allotropic forms of the Cu₆Sn: η' with monoclinic structure, which is stable for the temperatures less than 187,5 °C and η with hexagonal structure, which is stable for the temperatures above 187,5 °C.

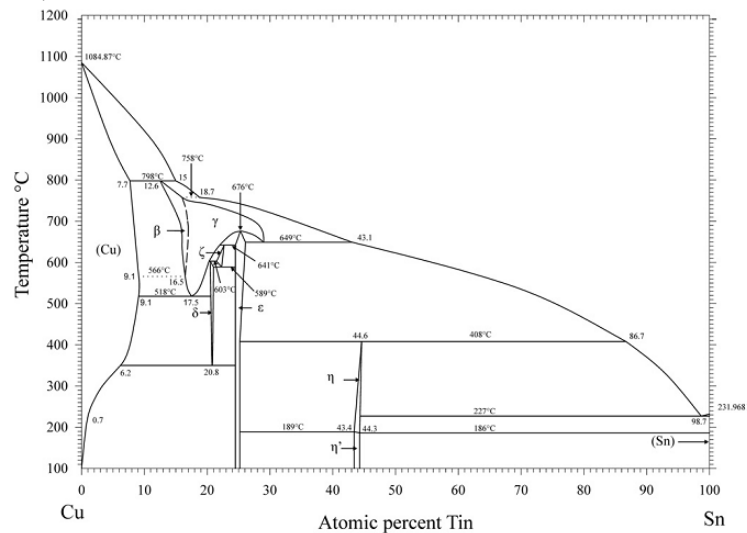


Figure 1. The Cu-Sn phase diagram [3].

No matter of the size of the solder joint, the prolonged heating of the joint during operation of the device results in the solid-state aging of the joint with slow but constant growth of the IMC layers. The reliability issues connected with voiding and subsequent mechanical weakening of the solder joint due to the thickening of the IMC's are emerging during long-term solid-state annealing [2, 4].

The aim of this review is to demonstrate the recent developments and ambiguous results of the study of growth kinetics of the IMC phases during solid-state aging of solder joints and during reflow.

Reflow of the solder joint

General issues

The interaction between solid copper and liquid tin or tin-based solder starts with rapid dissolution of copper till the metastable solubility of tin by copper is reached [5]. The metastable solubility is always higher than the stable one, so even during reaction of copper with pre-saturated tin-based solder the dissolution should happen. The copper diffusion in liquid tin is a very rapid process, as it is well known that the magnitude of the diffusion coefficient in liquids can be as high as $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. As a result, the copper concentration profile

of the “diffusion profile” type emerges rapidly in the liquid tin or tin-based solder. The conventional solder balls of size of 100 μm can be saturated in Cu at time less than 10 s [6].

As it was emphasized before, the formation of the reaction layers proceeds in the metastable state. It is generally accepted that the growth of the $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ crystallites is dominant for the initial stages of the reaction [5, 7-8]. As it will be shown below the growth the thickness of $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ layer exceeds drastically the thickness of the $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ phase at any moment of the reaction between liquid tin and solid copper.

Experimental studies of the reflow process and reaction between solid copper and liquid tin

R.A. Gagliano et al. [5] have dipped the Cu foils in the tin bath (heated up in the range of temperatures of 240-300 $^{\circ}\text{C}$) for the very short time of 1s. The foils were quenched subsequently in the cold water. It was shown that the copper substrate is completely covered by $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ crystallites even after such short time of reaction whatever the temperature of the tin bath (see Figure 2).

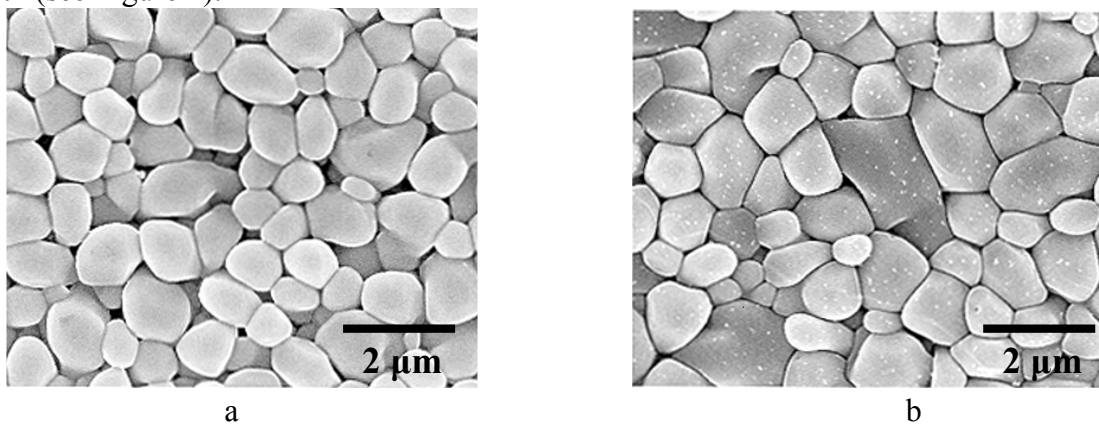


Figure 2. The top-view SEM images showing the microstructure of the Cu_6Sn_5 after dipping in the molten tin for 1s at a – 240 $^{\circ}\text{C}$ and b – 300 $^{\circ}\text{C}$ [7].

The morphology of the η grains can be very different, depending on the temperature [9], Cu or Ni UBM crystallographic orientation [10-13], solder composition [14]. The variety of the η grains growing during reaction between Cu and liquid tin includes: scallop-like [9], faceted [14] or longitudinal [15].

One example of the morphology evolution can be given on the basis of the work of R.A. Gagliano et al. [15]. The study of the reaction layers of the Sn/Cu couple revealed the formation of the longitudinal η phase grains (see Figure 3 and Figure 4). It was found that the aspect ratio (namely ratio between grain height and width) is growing with annealing time (Figure 3) and with annealing temperature (Figure 4).

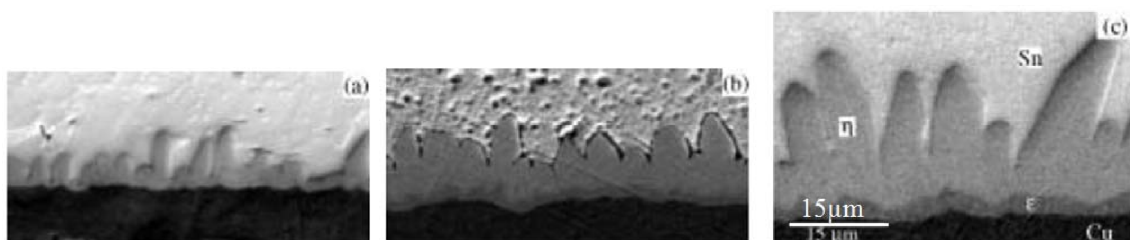


Figure 3. Morphology evolution of the η -phase grains during solid Cu/liquid tin reaction at 275 $^{\circ}\text{C}$ for a – 3 min, b – 45 min and c – 180 min (the same magnification is given for three images) [15].

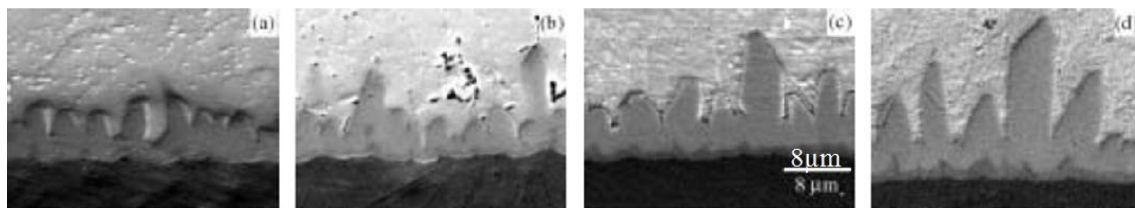


Figure 4. Morphology evolution of the η -phase grains during solid Cu/liquid tin reaction at different temperature. for a – 3 min, b – 45 min and c – 180 min (the same magnification is given for three images) [15].

In their work J.O. Suh et al. [14] have shown that faceted dendrites of the η -phase are formed at the interface between Cu and pure Sn (see Figure 5a) at 250°C after 2 min reaction. The clearly different morphology, namely round scallop-like η -phase scallops, was observed by M. Yang et al. [9] after reaction at almost identical temperature of 240°C after 2 min reaction (see Figure 5b). In both studies it was found that the mean size of dendrites grows with time and temperature following the Ostwald ripening mechanism.

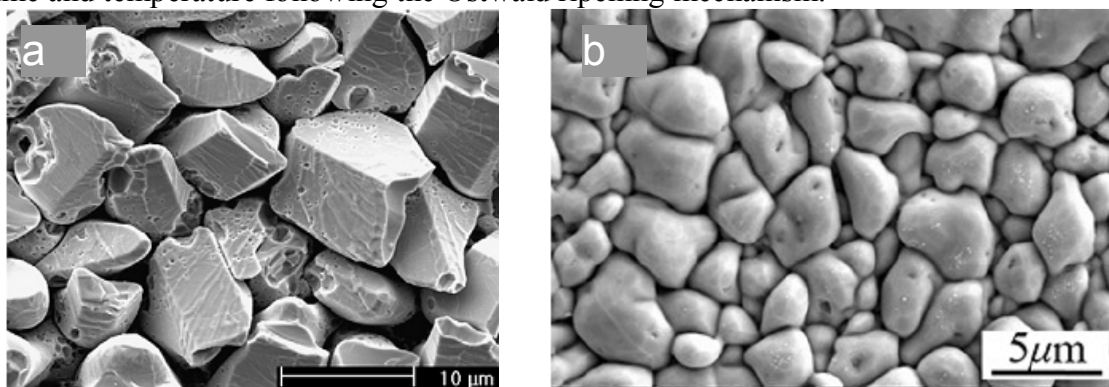


Figure 5. Top view SEM image on the η -phase after 2 min reaction between solid Cu and pure liquid Sn: formation of the faceted dendrites at 250°C [14] (a) and formation of round the scallop-like dendrites at 240°C [9] (b).

Recently, a couple of studies implemented synchrotron radiation to track the different stages of the η -phase growth *in situ* [16-17]. M.L. Huang et al. [16] implemented synchrotron radiation *in situ* observation technique for pre-annealed Cu/pure Sn couple at 260°C for 2h. The heating cycle during observation was as following: start from the room temperature → heating up to 280°C with a heating rate 15°C/min → dwelling for 226s at 280°C → cooling down with a cooling rate 10°C/min. Authors succeed to detect the decrease of the single grain aspect ratio (see Figure 6a) as well as average IMC thickness (see Figure 6b) during heating stage. The change in aspect ratio values indicates the transition from the longitudinal to the scallop-like shape during the heating stage. During dwelling stage both aspect ratio and average thickness stayed almost constant. During cooling stage the Cu_6Sn_5 compound re-precipitated on the existing Cu_6Sn_5 grains resulting in the significant increase of the aspect ratio of individual scallops as well as the average thickness of the IMC. The proposed model fitted well the experimental data on the basis of the suggested parameters (see Figure 6b).

The initial stage of the soldering reaction was studied by M.A.A. Mohd Salleh et al. [17]. The growth of the IMC was tracked from the very beginning of the reaction between Cu and Sn-0.7wt%Cu solder at the melting temperature of the solder (~227°C) and subsequent cooling. Authors detected the formation of the planar (within resolution of the imaging) layer of the IMC. The IMC layer develops to the scallop-like morphology subsequently. The voids were also detected in the vicinity of the IMC. The reaction kinetics was also studied at higher temperature of 244°C after placing the liquid droplet of solder on the substrate at this

temperature. Authors measure the IMC thickness versus time (see Figure 7a) as well as logarithmic dependence of the layer thickness with time (see Figure 7b) in order to identify the growth constants. The planar IMC layer precipitates at the very beginning (~ 1 s) of the wetting reaction. As can be seen, the growth of the IMC is not monotonic, three different regimes were distinguished: 1) the initial slow growth with time exponent 0,07 within first 10 s of reaction at 244°C ; 2) the rapid growth with time exponent 0,31 at 10-50 s of reaction time; 3) slow growth during cooling to 213°C (unfortunately, the cooling rate is not specified) the growth exponent decreased significantly to 0,03. Cooling stage took approximately 110 s.

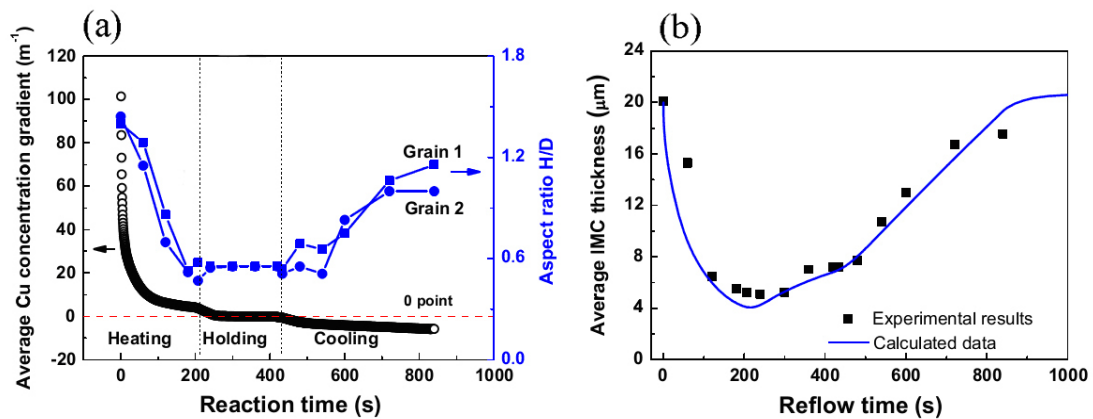


Figure 6. The aspect ratio of two individual grains and the average Cu concentration gradient – a and the average IMC thickness – b as a function of a reaction (reflow) time [16].

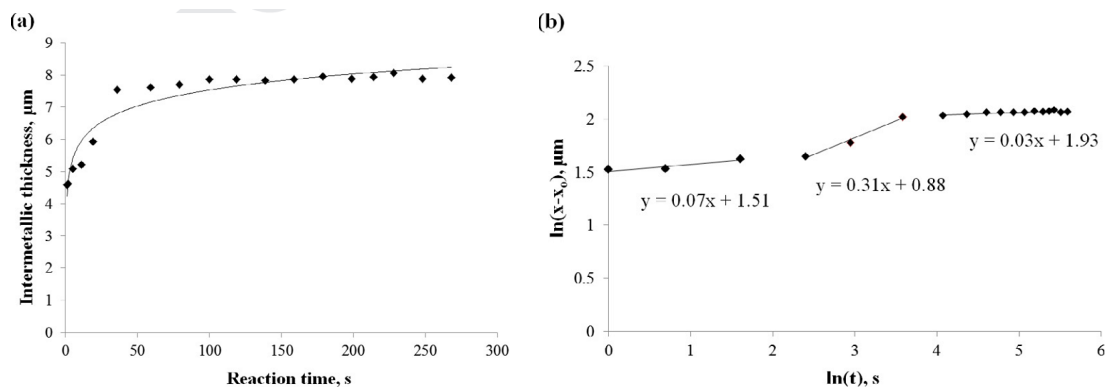


Figure 7. a – the mean IMC thickness versus time; b – $\ln$ - $\ln$ dependence between IMC thickness and time indicating three stages of the IMC growth during reflow process (temperature range 213 – 244°C) [17].

It is believed in majority of studies that the formation of the ε -phase is suppressed initially for some period time ranging from 8-10 s [8, 18-19] to 80 s [15]. Normally, after reflow process that lasts few minutes the ε -phase is formed in the form of the continuous and relatively uniform layer. Therefore, during reaction between solid copper and liquid tin the interfacial system consists of two intermetallic layers η - Cu_6Sn_5 and ε - Cu_3Sn organized in the following way: $\text{Cu}/\varepsilon/\eta/\text{Sn}$. The interfacial layers formed after prolonged reaction of copper with liquid tin are shown on the Figure 8. Normally, during soldering reaction, when the peak temperature exceeds the melting temperature of the solder by some tens of degrees the ε -phase is much thinner than η -phase.

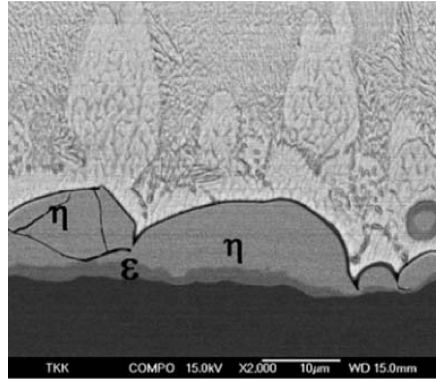


Figure 8. SEM micrographs showing the interfacial zone after Cu-Sn reaction for 64 minutes at 250°C [5].

The average thickness of the η -Cu₆Sn₅ phase above which ε -Cu₃Sn phase starts to grow as a continuous layer at Cu/Cu₆Sn₅ interface during liquid Sn/solid Cu interaction has been evaluated from thermodynamic and kinetic considerations [20]. The model predicts that ε -Cu₃Sn phase layer can overcome suppression by η -Cu₆Sn₅ phase after mean size of scallops exceeds about 1 micron.

The growth kinetics of the IMC layer has been studied extensively up to the day (see for example [9, 15, 18, 21]). The systematic study of the reaction between solid Cu and liquid Sn is presented by S. Bader et al [18]. The authors have studied the reaction at the initial stage starting from 5 s to 2.5 minutes. Such duration of reaction is corresponding to the reaction time during conventional soldering procedure. In their study [18] authors studied the reaction between micrometric layers of copper and tin deposited by physical vapor deposition (or PVD). The reaction temperature was 240°C and 330°C and whatever the temperature the authors found the linear variation of the thickness of both IMC phases: ($l_\eta < 3 \mu\text{m}$) and ε ($l_\varepsilon < 1 \mu\text{m}$).

R.A. Gagliano and M.E. Fine [15] studied extensively the reaction between Cu and liquid Sn in the range of temperatures from 250°C to 325°C (Figure 9). It was found that the η phase growth is governed by cubic power law of time, whereas the evolution of the ε phase is diffusion controlled following the parabolic growth regime. The layer thickness l_i ($i = \eta$ or ε) could be described by the following relations:

$$l_i = k_i t^n \quad \text{and} \quad k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right), \quad (1)$$

where $k_\varepsilon^0 = 0,026 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$; $k_\eta^0 = 0,103 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$ and $Q_\varepsilon = 53,1 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$; $Q_\eta = 13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$.

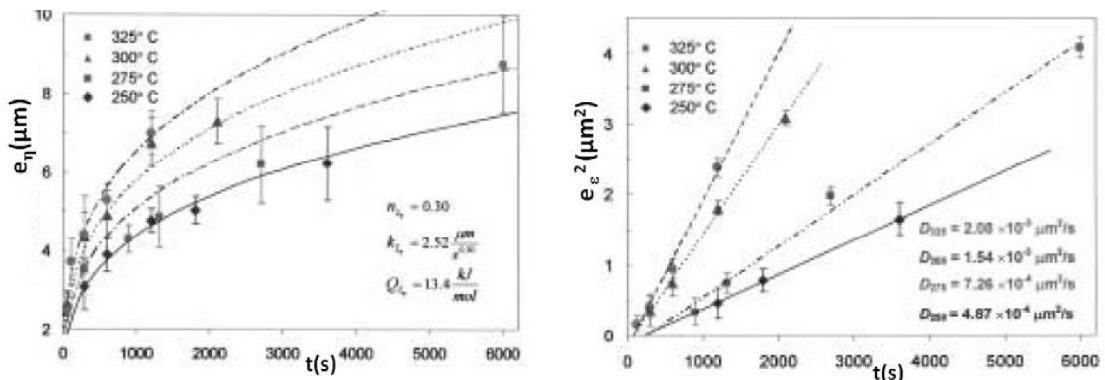


Figure 9. The growth kinetic of the a – η -Cu₆Sn₅ phase and b – ε -Cu₃Sn phase in the temperature range 250-325 °C [15].

The parabolic growth of the ε -Cu₃Sn phase and cubic law of growth of the η -Cu₆Sn₅ phase were also detected by M. Yang [9] at $T = 240^\circ\text{C}$ and $T = 280^\circ\text{C}$. Nevertheless, the transition from cubic with $n \approx 1/3$ to parabolic regime $n \approx 1/2$ of growth was detected for η -Cu₆Sn₅ phase at later stages of reaction, namely after reaching 30 min of reaction at both experimental temperatures. The ε -Cu₃Sn phase was growing following the parabolic regime with $n \approx 1/2$ whatever the time and temperature. The growth constants of the η -Cu₆Sn₅ phase at the initial stages of reaction ($t < 30$ min) could be determined as $k_\eta = 0,139 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$ and $k_\eta = 0,179 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$ for $T = 240^\circ\text{C}$ and $T = 280^\circ\text{C}$ respectively. The growth constants of the η -Cu₆Sn₅ phase at the initial stages of reaction ($t < 30$ min) were determined to be $k_\varepsilon = 0,021 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$ and $k_\varepsilon = 0,032 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{1/2}$ for $T = 240^\circ\text{C}$ and $T = 280^\circ\text{C}$ respectively. These values were calculated on the basis of the growth exponents measured by authors.

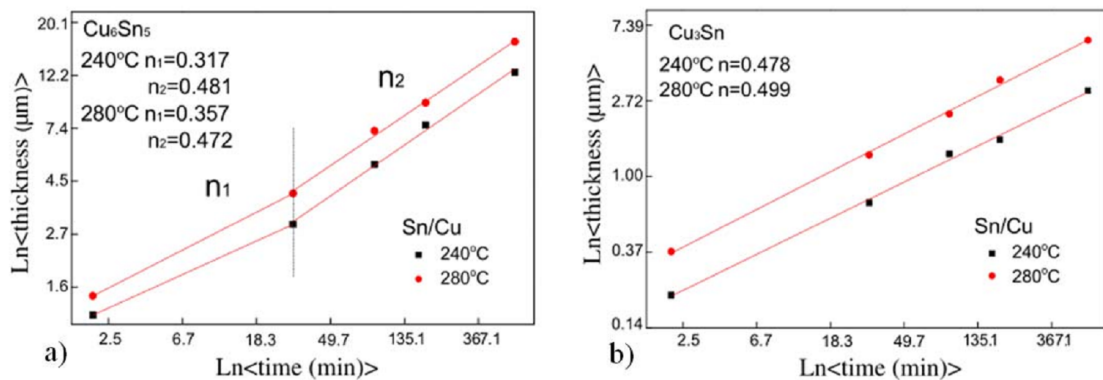


Figure 10. The growth kinetic of the a – η -Cu₆Sn₅ phase and b – ε -Cu₃Sn phase at $T = 240$ and $T = 280^\circ\text{C}$ [9].

M.L. Huang and F. Yang [22] have conducted the experiments with Sn-xAg-yCu solder balls of different size varying from 200 to 500 μm and demonstrated that the growth kinetics depends on the size of the solder balls. The Figure 11 gives the variation of the IMC layer thickness with time during reaction between Cu and Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy (Figure 11a) and Cu and Sn-3.5Ag solder (Figure 11b). Authors have also proposed the model of growth called the concentration gradient controlled (CGC) model but as can be seen from Figure 11 in some cases it overestimates or underestimates the IMC growth rates in comparison with experimentally measured values.

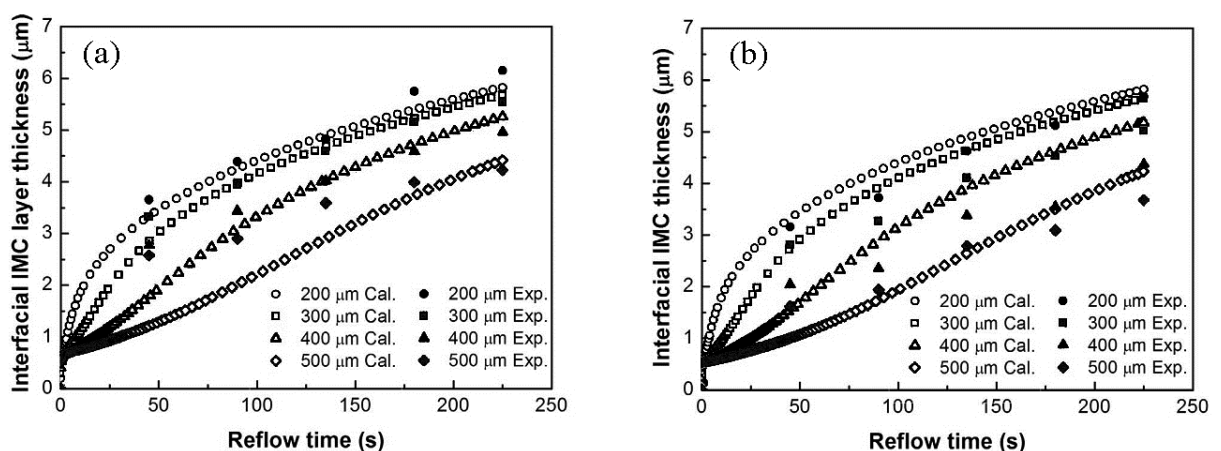


Figure 11. Variation of the IMC thickness with time during a – Cu/Sn-3.0Ag-0.5Cu reaction, b – Cu/Sn-3.5Ag reaction at $T = 250^\circ\text{C}$ [22].

Modeling of the phase growth and competition during reflow

In their work A.M. Gusak and K.N.Tu [23] established a theory called Flux-Driven Ripening (FDR) theory that was called to model the growth of the IMC layer during the soldering reaction. Two important constraints were used in modeling the system:

1) The *geometrical* constraint is that the interface of the reaction stays constant. By assuming that the scallops have hemispherical shape (Figure 12a), it means that the total surface of the growing scallops is equal to the double surface between scallops and copper substrate (in their model [23] neglected the formation of the ϵ -Cu₃Sn phase). In fact, authors were considering the ripening process at which the growth of one scallop is happening at expense of other. As can be seen from Figure 12a the existence of the nanometric liquid channels between scallops was suggested, but the fracture of the channels total cross-section was considered to be negligible, so the total interface are between scallops and melt can be expressed as:

$$S^{\text{scallop/melt}} = \sum_{i=1}^N 2\pi R_i^2 = 2 \times \sum \pi R_i^2 = 2S^{\text{total}} = \text{const}. \quad (2)$$

2) The second constraint is the *conservation of mass* which determines that all the in-flux of Cu atoms is used for the scallop construction. In algebraic representation it means that:

$$n_i C_i \frac{dV_i}{dt} = J^{\text{in}} S^{\text{free}}, \quad (3)$$

where n_i and C_i are atomic density and mole fraction of copper in the intermetallic respectively. The in-flux is found by applying Fick's law and knowing the average gradient equal to the ratio between equilibrium supersaturation $\Delta C = C^b - C^e$ and mean size of the scallops

$$J^{\text{in}} \cong -nD \frac{C^e - C^b}{\langle R \rangle}, \quad (4)$$

where $\langle R \rangle$ is the average size of a grain, D is the diffusion coefficient of Cu in the melt and the supersaturation corresponds to the difference between equilibrium concentration of Cu in the liquid alloy near the substrate C^b and equilibrium concentration of Cu in the liquid alloy near the top of the IMC C^e . Both equilibrium concentrations can be found by constructing the common tangents if the thermodynamic assessment of the system is known (see Figure 12b).

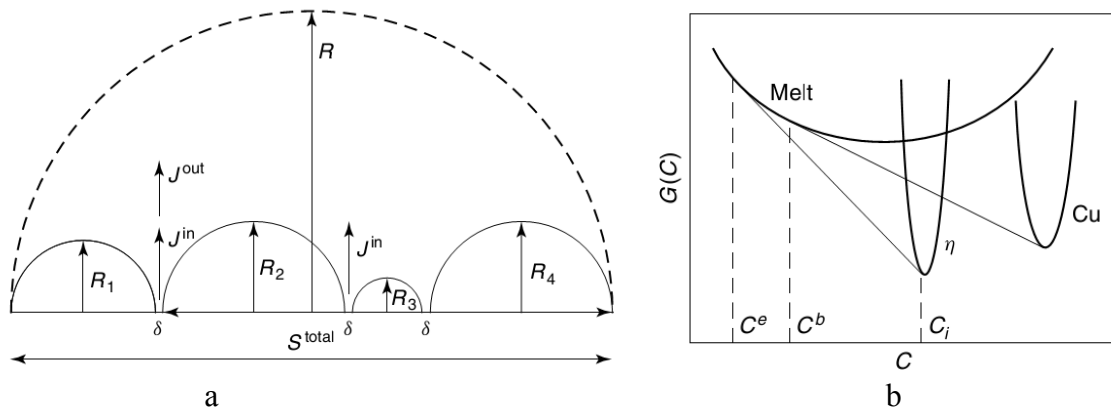


Figure 12. a – Schematic diagram of the cross section of an array of scallops on Cu [23]. There J_{in} is an input flux of copper from substrate, which is supplied by liquid channels of width δ , J_{out} is a flux of “unused” Cu atoms which haven’t been incorporated in building IMC phase; b – Schematic dependence of Gibbs free energy on composition.

The final result of the model is derivation of the well-known interface controlled regime of the growth with power 1/3 dependence:

$$\langle R^3 \rangle = kt, \quad (5)$$

where the growth rate k is determined as:

$$k = \frac{9}{2} \frac{n}{n_i} \frac{D(C^b - C^e)\delta}{C_i}. \quad (6)$$

The FDR theory was tested in various studies and proved its efficiency. For example, J.O. Suh et al. [14] compared the experimentally measured distributions of scallop sizes obtained by reaction of Cu with 55Sn45Pb solder with theoretical curves from the FDR theory and obtained nice correspondence for reaction times varying from 30s to 8 min (see Figure 13). After fixing $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ and $C^b - C^e \approx 0.001$ the width of the liquid channels was determined to be $\delta = 2.54 \text{ nm}$.

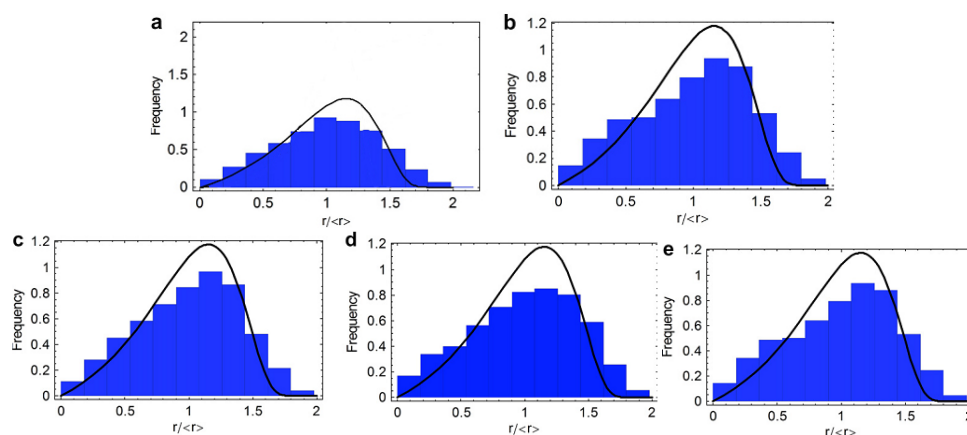


Figure 13. Size distribution of Cu_6Sn_5 scallops after a – 30s, b – 1 min, c – 2 min, d – 4 min and e – 8 min reflow at $T = 200^\circ\text{C}$. The solid curve corresponds to theoretical calculations from FDR theory [14].

The nature of the path of the fast transport of Cu to the IMC surface is still under discussion. The alternative opinion is that there are no liquid channels between Cu_6Sn_5 scallops but instead there are grooves [19]. In the vicinity of the substrate the existence of the prewetted grain boundaries (with permittivity of Cu comparable to the high one in the liquid solder) is suggested. Alternative idea [14] is that there agglomerates of the preferentially oriented Cu_6Sn_5 scallops staying on the separate Cu grains of the substrate. The idea is that the quantity of the liquid channels can be related not to the amount of the scallops itself but the amount of the agglomerates.

Reactions during solid state

General issues

The interfacial reactions between copper and solid tin were studied extensively for the moment but stay in the area of the great interest for industry and researchers. Nevertheless, some results of research are not always similar, describing principally different morphology evolution or giving different theoretical explanation of the growth rate limiting processes. The data on the growth kinetics of phases and their competition is ambiguous: there is no clear answer on the question, what phase grows faster within the temperature range $125\text{--}220^\circ\text{C}$. It still under discussion, what is the most mobile specie during reaction: Cu or Sn.

Experimental studies of the reaction between solid copper and solid tin

The early stages of solid-state reaction Cu and Sn were extensively studied in the works K.N. Tu [24-25], K. N. Tu and R. D. Thompson [26], R. Chopra et al. [27]. The formation of the IMC starts even during deposition of the basic materials. The η -Cu₆Sn₅ phase is first to be formed, whereas ε -Cu₆Sn₅ phase appears after certain incubation time or increase of the temperature of reaction. As an example, during reaction in thin film (deposited by e-gun under vacuum) the Cu₆Sn₅ phase forms even after annealing at -2°C during the period of one year. It was checked by the transmission electron microscopy (TEM) that Cu₃Sn phase starts accompanying the growth of Cu₆Sn₅ only after temperature reaches 60°C [24-26]. Modern soldering technology incorporates electroplating as effective and cheap method of the material deposition. In the works of W.M. Tang [28] et al. it was shown that Cu₆Sn₅ phase is formed at the Cu/Sn interface even during deposition. Besides, the electronic microscope analysis with energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX) of the specimen aged for 76 days at ambient temperature (Figure 14) revealed very clearly the Cu₆Sn₅ layer with thickness less than 1 μ m.

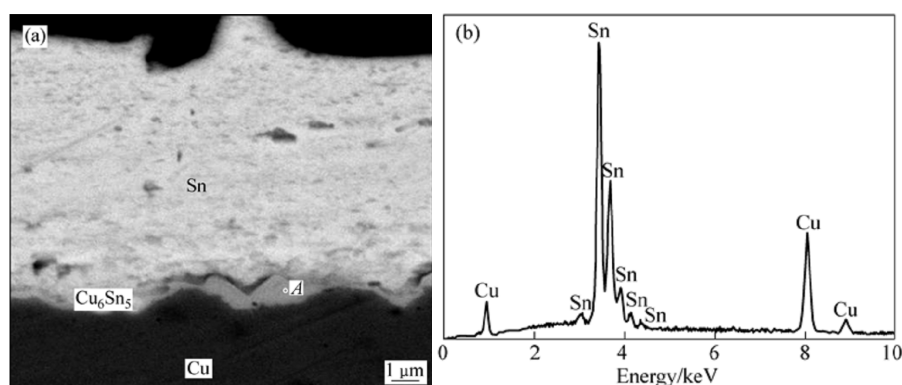


Figure 14. a – SEM image and b – EDX spectrum taken from point A of Cu/Sn couple after solid state aging at room temperature for 76 days [28].

The reactions at the Cu/Sn interfaces in the solid state at the range of temperatures 70-220°C were studied in literature in details. Two types of experiments could be distinguished: the one based on the diffusion couple Cu/Sn or Cu/Sn-based alloys. Such kind of experiments need: 1) to incorporate accurate metallographic preparation of the surface of two solids; 2) to be performed either under secondary vacuum, either under the air but with use of the acidic flux to exclude the oxidation of the surfaces. The initial contact can be also realized by fast dipping of a copper into the flux and then into the bath with melted tin and subsequent cooling to room temperature. After the couple Cu/Sn-based alloy is isothermally aged for the certain time (up to 170 days [5]). The main number of the studies reports the presence of two phases, namely Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn at the interface.

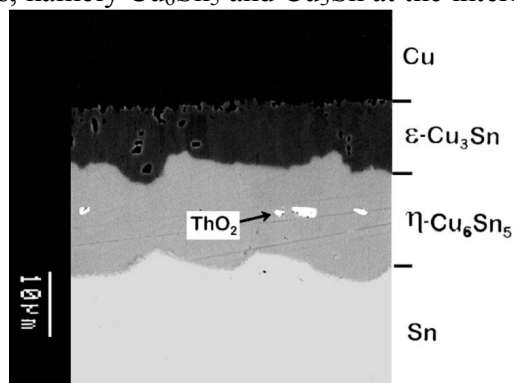


Figure 15. SEM image of the Cu/Sn interfacial zone developed after reaction at 215°C in vacuum for 225 hours [29].

The Figure 15 shows the scanning electron microscopy (SEM) image of the interfacial zone of the Cu/Sn diffusion couple after aging at 215⁰C for 225h under the vacuum [29]. The micrometric inert ThO₂ particles were placed as markers at the initial interface. Two phases Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn with the thickness 10-15μm and 7-10μm respectively are seen. As can be seen, the Cu/ε interface is relatively plane in comparison with irregular ε/η and η/Sn interfaces. The marker ThO₂ particles moved in the middle of the Cu₆Sn₅ layer.

In their study M. Onishi et al [30] measured the average thickness of each phases (ε and η) as a function of reaction time up to 900h in the range of temperatures between 190⁰C and 220⁰C. The growth kinetics of both phases obeys parabolic, what means that the growth of reaction layers is limited by diffusion. Authors report that the growth rate of the η phase was higher than the one of the ε phase whatever the annealing time in the range of temperatures between 190⁰C and 220⁰C (Figure 16a).

The same trend in the phase competition is supported by the results of T.Y. Lee et al. [31]. Authors performed experiments with electroplated Cu UBM with thickness of 15 μm. The solder balls used in this study with diameter of approx. 100 μm were reflowed for 1 min above the melting temperature of the used solder with a peak temperature 240⁰C. Solders used in the study were eutectic SnPb, Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.7Cu and Sn-0.7Cu. The annealing time varied from 0 (just reflow) to 1500 hours and the annealing temperatures were 125, 150 and 170⁰C. In all cases the growth rate of the η-Cu₆Sn₅ phase was higher than the one of the ε-Cu₃Sn phase.

Nevertheless, R. Labie et al. [32] report the faster growth of the Cu₃Sn phase at late stage of reaction (annealing time more then 70 hours) at 125⁰C (see Figure 16b). The principal difference from experiment held in [30] are the use of the thin electroplated Cu UBM (5 μm) as well as thin layer of the Sn-bump (40 μm height). It should be noticed that to reach bonding before solid state annealing [32], the Cu/Sn couple was reflowed for 40s at 260⁰C. This results in the thick initial IMC layer of η-Cu₆Sn₅ phase (Figure 16b). Basically, the total thickness of the IMCs layers increase due to the increase of the ε-Cu₃Sn phase thickness that obeys square root law and, evidentially, growth by the diffusion controlled mechanism.

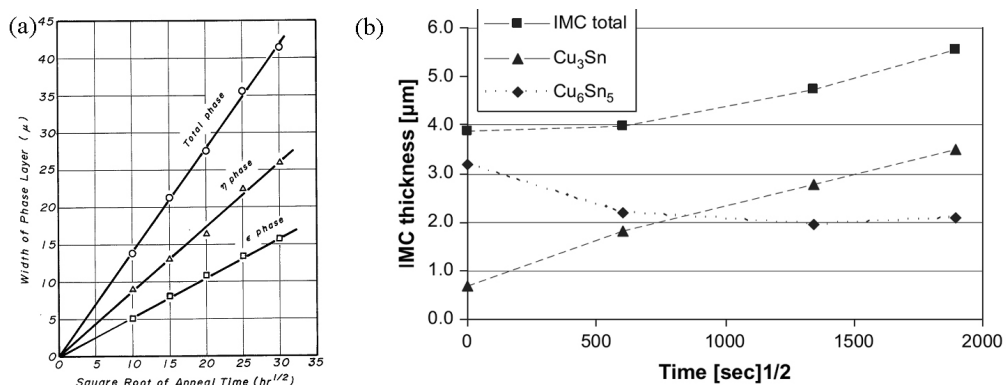


Figure 16. a – change of the intermetallic layer thickness with a time of reaction during reaction in Cu/Sn couple at 220⁰C [30]; b – change of the thickness for each individual IMC phase and total IMC change with time in Cu-Sn couple annealed at 125⁰C [32].

In their experiments with electroplated Cu and Sn film W.M. Tang et al. [28] measured the thickening kinetics of the individual IMC. Annealing was held at 150, 200 and 225⁰C. Authors report that the η-Cu₆Sn₅ phase grows faster only at 150⁰C. Reported growth constants are higher for the Cu₃Sn phase at 200 and 225⁰C (see Figure 17).

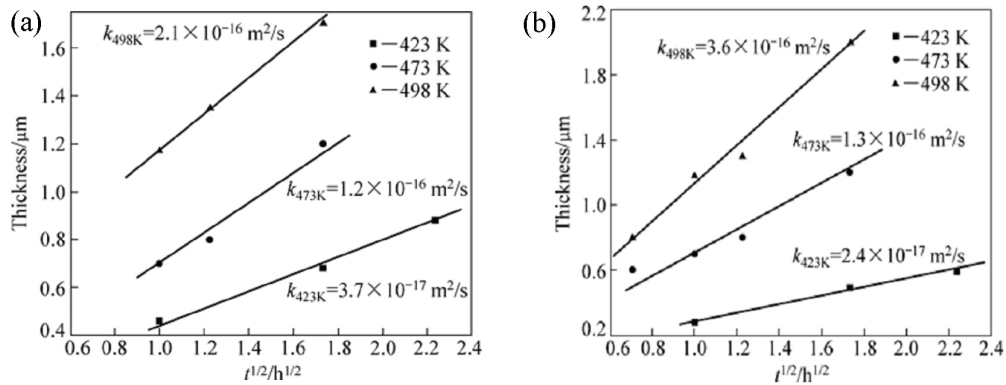


Figure 17. Average thickness of the η -Cu₆Sn₅ phase (a) and ϵ -Cu₃Sn phase (b) versus square root of time for Cu-Sn couple annealed at 150, 200 and 225°C [28].

P. T. Vianco et al. [33] also measured the total mean thickness of the reaction layers formed between copper and tin or between copper and alloy as a function of the temperature of the solid state aging. The experiments were performed at various temperatures from 70°C to 250°C with aging time up to 400 days. It should be noticed that in the case of Cu/Sn couple the growth is slightly more expressive than in the case of Cu/SnAg couple. Like in previous cases, the growth kinetics obeys parabolic law. The activation energy of the reaction layer growth ($\epsilon + \eta$) was determined: $Q_{\epsilon+\eta}(\text{Cu/Sn}) = 43 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$; $Q_{\epsilon+\eta}(\text{Cu/SnAg}) = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. The growth rates of both IMC in Cu/Sn couple were almost equal at 135, 170 and 205°C, the Cu₃Sn layer comprised 0.4-0.6 fraction of the total IMC thicknesses.

In their experiments C. Yu et al. [34] were investigating solid state reaction between Cu foils (thickness 0.1 mm) with three types of the solders: pure Sn, Sn-0.7Cu and Sn-3.5Ag. The isothermal ageing was held at 150°C and 180°C. The initial contact was realized by reflow at 260°C for 60s. Such relatively high reflow temperature resulted in thick η -Cu₆Sn₅ layer with thickness of 2-3 μ m. Only in the case of Cu/Sn-3.5Ag and Cu/Sn-0.7Cu couples the η -Cu₆Sn₅ continued to grow during isothermal annealing at 150°C and 180°C up to 700 hours surpassing the growth of the ϵ -Cu₃Sn layer. In the case of Cu/pure Sn couple the growth of the η -Cu₆Sn₅ layer was frozen, only the initial scallop-like interface was flattened. The parabolic growth of the ϵ -Cu₃Sn layer proceeded up to the thickness comparable with one of the η -Cu₆Sn₅ layer at 150°C and 180°C (see Figure 18).

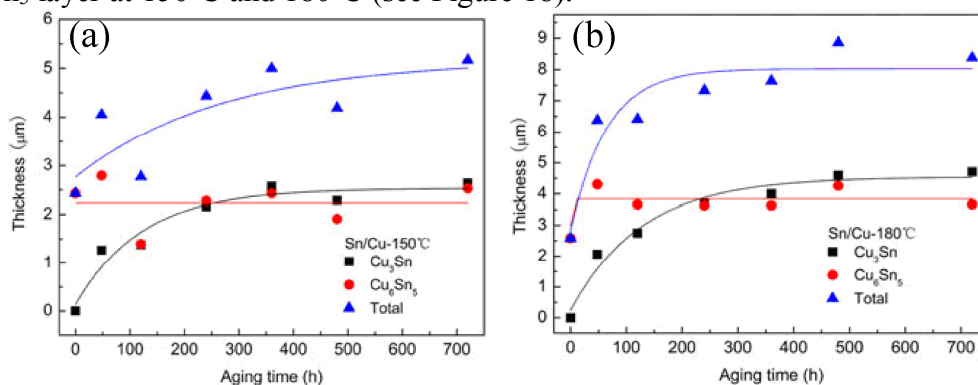


Figure 18. η -Cu₆Sn₅ phase, ϵ -Cu₃Sn phase and total IMC average thickness versus time for Cu-Sn couple annealed at a – 150°C and b – 180°C [34].

Kirkendall voids during solid-state reactions

The reason of voiding is the difference of diffusion fluxes of Cu and Sn atoms during solid-state aging or operation heating [2]. The formation of voids is strongly connected with formation of the ϵ -Cu₃Sn layer during reaction between Cu and Sn. As the Cu₃Sn forms the flux of vacancies emerges in the direction of the Cu substrate and the lack of the sinks results

in the voids formation. It should be emphasized that in common soldering reaction the formation of voids is strongly linked with formation or later stages of growth of the ε - Cu_3Sn layer. Therefore, the factors that can influence the formation, suppression or growth of the ε - Cu_3Sn layer are of great interest.

It is still under discussion how to choose correctly the proper substrate or electrolyte for the electroplating of the Cu pads in order to eliminate the formation of the Frenkel voids. For example, in literature there is a discussion whether the Frenkel voids are formed on the bulky polycrystalline Cu substrates or electroplated foils.

W. Yang et al [35] report the formation of the Frenkel voids in the Cu_3Sn layer during reaction in the electrodeposited Cu/Sn-Ag solder couple for 3 days at 190°C (Figure 19a). It is important to notice that when the Cu pad was rolled no voids were detected even after 12 days of annealing at the same temperature (Figure 19b). It means that mechanical treatment of the UBM can influence the important reliability issue.

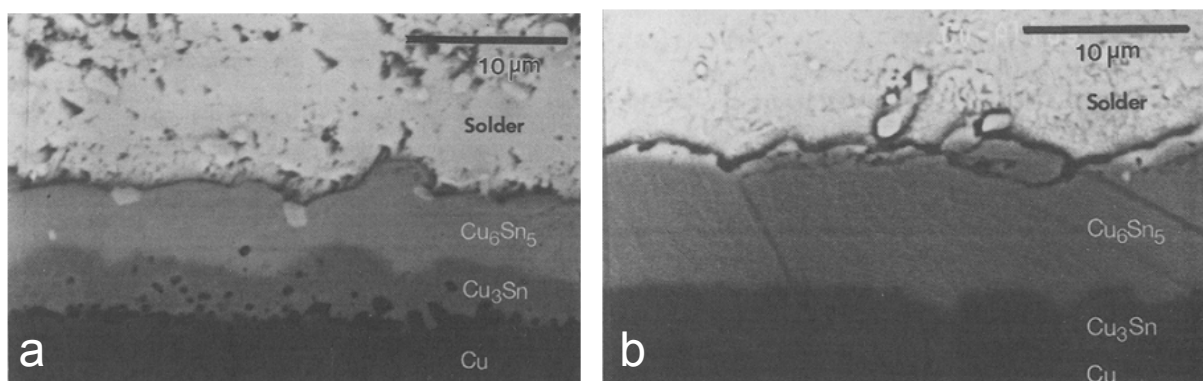


Figure 19. SEM images of electroplated Cu/Sn-Ag couple after 3 days annealing at 190°C (a) and rolled Cu/Sn-Ag after 12 days annealing at 190°C (b) [35].

A. Paul reports the formation [29] of the Kirkendall voids after reaction in the polycrystalline Cu/Sn couple at relatively high temperature of 215°C as for the solid-state aging. The annealing time was 225 hours (see Figure 15).

K. Zeng et al. [36] reports the formation of the Kirkendall voids just after reflow between electroplated Cu and Sn-Pb solder (see Figure 20a). The reflow peak temperature was given to be 220°C but the reflow time wasn't specified. The density of voids increases drastically after 3 days annealing at 150°C (see Figure 20b).

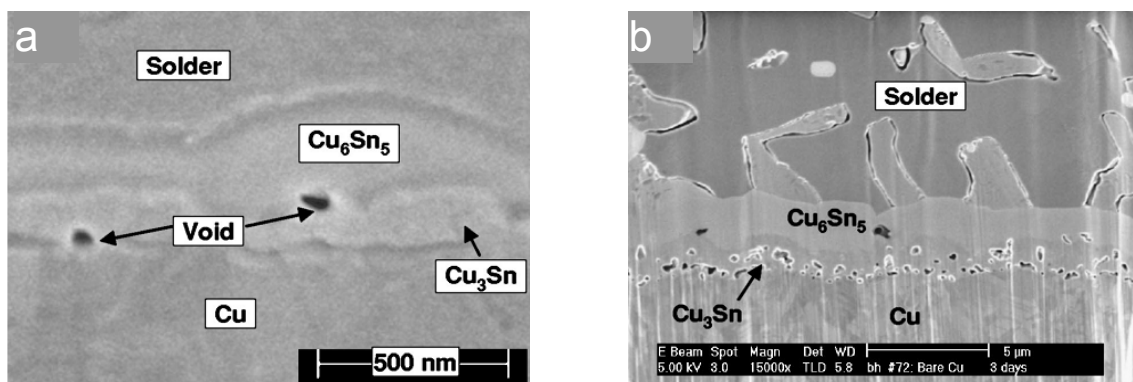


Figure 20. FIB images of the: a – just reflowed electroplated Cu/SnPb joint; b – annealed at 150°C for 3 days [36].

V. Vuorinen et al. have studied the influence of the Cu purity on the voiding [37]. He demonstrated the absence of the voids for the case when the very pure polycrystalline Cu was

used (99.99%) for reaction with Sn (99.95%) at 125°C for 3500 hours (Figure 21a). The excessive voiding appeared when the Cu was substituted by Cu(Ni) alloy with a composition 99.0Cu1.0Ni and annealed under the same conditions (Figure 21b). The important result was achieved when the composition of the Ni in the Cu(Ni) alloy was increased to 10% and no voids were detected (Figure 21c).

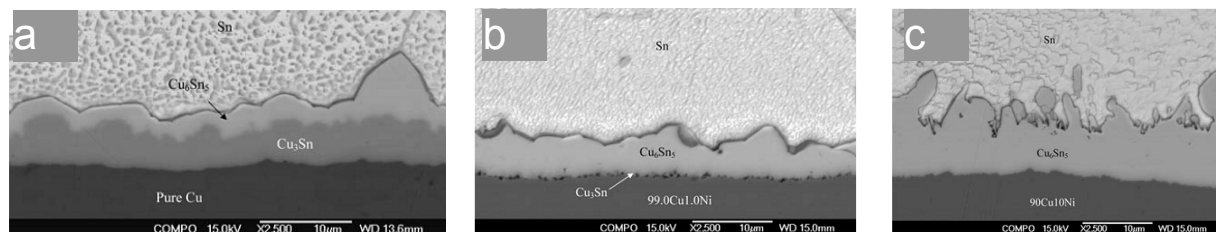


Figure 21. SEM images of the samples annealed for 3500 hours at 125°C. The samples were: a – pure Cu/Sn couple; b – 99.0Cu1.0Ni/Sn couple; c – 90.0Cu10.0Ni/Sn couple [37].

The use of the nano-twinned Cu as UBM is believed to eliminate the formation of the Kirkendall voids. The H.Y. Hsiao et al. [38] have tested the densely packed [111] nanotwined Cu for UBM. The thickness of the Cu layer was 20 µm and it was annealed in the sandwich structure with Sn3.5Ag at 150°C for 1000 hours. No Kirkendall voids were detected (see Figure 22a), what is believed to happen because of the existence of the numerous vacancy sinks between nano-twinned Cu grains. The same kind of the substrate material was tested by W.L. Chiu et al. [39] in the reaction with pure molten Sn at 260°C. The authors also investigated the sandwich structure and achieved the complete transformation of the solder bulk to the Cu₃Sn IMC in 24 hours (Figure 22b). No voids were detected as well.

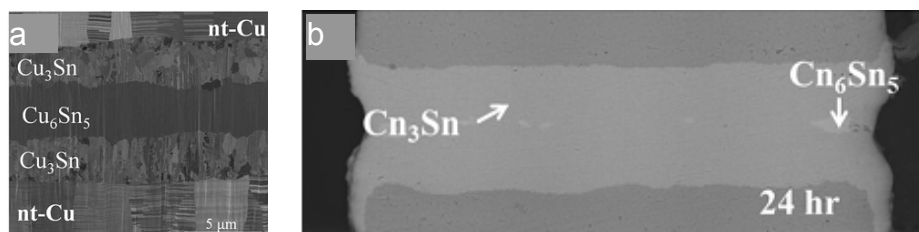


Figure 22. a – nt-Cu/Sn3.5Ag couple annealed for 1000 hours at 150°C; b – nt-Cu/Sn couple annealed for 24 hours at 260°C [38].

Modeling of the phase growth and competition during solid-state reactions

Nowadays, the standard model of the phase growth kinetics is well established [6]. For the late stages of the solid state reaction, when the sufficient amount of reagents is present, the phase layer growth obeys well-known parabolic law. Nevertheless, from 1970's the microelectronic industry provided new problems by operating with thin films. It was found that the intermediate phases could be suppressed partially or completely. Most successful theories of this type belong to U.Gesele and K.N.Tu [40] and A. M. Gusak and K.P. Gurov [41]. Nucleation issues, in terms of standard nucleation approach, but in application to solid state reactions, have been discussed by F.d'Heurle in 1986 [42].

Let's review the general case of the growth of two phases between two insoluble components. It can be done by considering the flux balance at three emerging interfaces (see Figure 23a). The concentration profile of such system is given on Figure 23b.

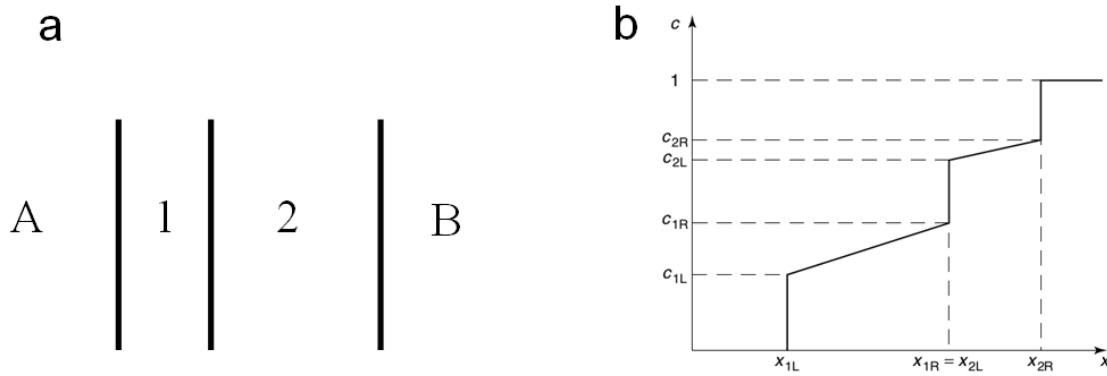


Figure 23. a – the principal scheme of the reaction couple A/B with formation of two intermediate phases 1 and 2 and b – the concentration profile of the system.

Let us consider the case when the growth of the phases is controlled by the bulk diffusion through the growing intermediate phases. The equations of flux balance at the interfaces can be written as:

$$\begin{aligned} (1 - c_{2R}) \frac{dx_{2R}}{dt} &= \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2}, \\ (c_{2L} - c_{2R}) \frac{dx_{2L}}{dt} &= -\frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2} + \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1}, \\ (c_{1L} - 0) \frac{dx_{1L}}{dt} &= -\frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1}, \end{aligned} \quad (7)$$

where c_{1L} , c_{2L} , c_{1R} and c_{2R} are equilibrium concentration at different interfaces; x_{1L} , x_{2L} , x_{1R} and x_{2R} are interface positions; $D_1 \Delta c_1$ and $D_2 \Delta c_2$ are Wagner's integrated coefficient [43] in intermediate phases.

The system of differential equations for phase thicknesses could be obtained easily as:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta x_1}{dt} &= a_{11} \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} + a_{12} \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2}, \\ \frac{d\Delta x_2}{dt} &= a_{21} \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1} + a_{22} \frac{D_2 \Delta c_2}{\Delta x_2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Here

$$a_{ik} = \begin{pmatrix} \frac{c_2}{c_1} & -1 \\ -1 & \frac{1-c_1}{1-c_2} \end{pmatrix} \frac{1}{c_2 - c_1}.$$

It can be found by direct substitution that that system has parabolic solutions

$$\Delta x_1 = k_1 t^{1/2} \text{ and } \Delta x_2 = k_2 t^{1/2}, \quad (9)$$

where k_1 and k_2 are growth constants.

In fact, there a lot of real systems in which the one phase can have much lower diffusion permeability than another one. Mathematical condition reads as $D_2 \Delta c_2 \ll D_1 \Delta c_1$ in this case. The system controls the necessary flux of atoms to build the fast growing phase 1 by keeping the thickness of the phase 2 very small. It means that $\frac{d\Delta x_2}{dt} \approx 0$ and that the thickness of that thin phase can be derived from (2) as:

$$\Delta x_2 \approx \Delta x_1 \frac{1-c_1}{1-c_2} \frac{D_2 \Delta c_2}{D_1 \Delta c_1} \quad (10)$$

Hence, the growth of the fast growing phase can be derived as:

$$\frac{d\Delta x_1}{dt} = \frac{1}{c_1(1-c_1)} \frac{D_1 \Delta c_1}{\Delta x_1}. \quad (11)$$

Therefore, Eq.(5) shows that the growth rate of the dominant phase 1 is not depending on the thickness of the suppressed phase 2. The η -phase grows like the single phase to be present in the interfacial zone. Its growth kinetics follows the parabolic regime.

Summary

The growth of the intermetallic phases is well studied experimentally during the late stages of reaction between solid copper and tin-based solder. The FDR model can be used for the description of the growth during conventional reflow process when the time of reaction with liquid solder is not exceeding couple of minutes. Nevertheless, the recent results show that the growth kinetics models should be reviewed for the initial stage of reaction (time of reaction is less than 10 s) as well as during the late stages of reaction (time > 30 min). The suppression criterion of the ε -phase growth is well defined and says that the phase starts to grow simultaneously with η -phase when the average thickness of the later exceeds 1 micrometer.

During solid-state reaction the intermetallic phases grow following parabolic law of growth. The growth process can be described well by existing models of phase during solid state reactions. However, the ambiguity of experimental results in the growth competition during the late stages of the solid state ageing, when the dominant phase is not clearly identified should be studied in details. The special effort should be made to reveal factors affecting voiding at the interface as far as this problem affects significantly the reliability of the solder joints.

Acknowledgments

The valuable discussions with Prof. A.M.Gusak and Prof. Fiqiri Hodaj are highly appreciated along with the grant support from the Ministry of Education and Science of Ukraine.

References

1. Tu K. N. Transition from flip chip solder joint to 3D IC microbump: Its effect on microstructure anisotropy / K. N. Tu, H. Y. Hsiao, C. Chen // *Microelectronics Reliability*. – 2013. – Vol. 53, № 1. – P. 2–6.
2. Tu K. N. *Solder Joint Technology: Materials, Properties and Reliability* / K. N. Tu. – New York : Springer, 2007 – 368 p.
3. Fürtauer S. The Cu–Sn phase diagram, Part I: new experimental results / S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 34. – P. 142–147.
4. Tu K. N. *Electronic Thin-Film Reliability* / K. N. Tu. – New York : Cambridge University Press, 2011 – 396 p.
5. Laurila T. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials / T. Laurila, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti // *Materials Science and Engineering : R: Reports*. – 2005. – Vol. 49. – № 1. – P. 1–60.
6. Gusak A. M. *Diffusion-controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems* / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan. – Berlin : Wiley-VCH, 2010 – 476 p.

7. Gagliano R. A. Nucleation kinetics of Cu_6Sn_5 by reaction of molten tin with a copper substrate / R. A. Gagliano, G. Ghosh, M. E. Fine // *Journal of Electronic Materials*. – 2002. – Vol. 31. – № 11. – P. 1195–1202.
8. Park M. S. Concurrent nucleation, formation and growth of two intermetallic compounds (Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn) during the early stages of lead-free soldering / M. S. Park, R. Arróyave // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – № 3. – P. 923–934.
9. Yang M. Interfacial reactions of eutectic $\text{Sn}_{3.5}\text{Ag}$ and pure tin solders with Cu substrates during liquid-state soldering / M. Yang, M. Li, C. Wang // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 25. – P. 86–94.
10. Zou H. F. Morphologies, orientation relationships and evolution of Cu_6Sn_5 grains formed between molten Sn and Cu single crystals / H. F. Zou, H. J. Yang, Z. F. Zhang // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – № 11. – P. 2649–2662.
11. Suh J. O. Dramatic morphological change of scallop-type Cu_6Sn_5 formed on (001) single crystal copper in reaction between molten SnPb solder and Cu / J. O. Suh, K. N. Tu, N. Tamura // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91. – № 5. – P. 051907.
12. Suh J. O. Preferred orientation relationship between Cu_6Sn_5 scallop-type grains and Cu substrate in reactions between molten Sn-based solders and Cu / J. O. Suh, K. N. Tu, N. Tamura // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 102. – № 6. – P. 063511.
13. Chen W. M. The orientation relationship between Ni and Cu_6Sn_5 formed during the soldering reaction / W. M. Chen, T. L. Yang, C. K., Chung C. R. Kao // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65. – P. 331–334.
14. Suh J. O. Size distribution and morphology of Cu_6Sn_5 scallops in wetting reaction between molten solder and copper / J. O. Suh, K. N. Tu, G. V. Lutsenko, A. M. Gusak // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56. – P. 1075–1083.
15. Gagliano R. A. Thickening kinetics of interfacial Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn layers during reaction of liquid tin with solid copper / R. A. Gagliano, M. E. Fine // *Journal of Electronic Materials*. – 2003. – Vol. 32. – № 12. – P. 1441–1447.
16. Huang M. L. In situ study on dissolution and growth mechanism of interfacial Cu_6Sn_5 in wetting reaction / M. L. Huang, F. Yang, N. Zhao, Z. J. Zhang // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 139. – P. 42–45.
17. Mohd Salleh M. A. A. Rapid Cu_6Sn_5 growth at liquid Sn/solid Cu interfaces / M. A. A. Mohd Salleh, S. D. McDonald, H. Yasuda, A. Sugiyama, K. Nogita // *Scripta Materialia*. – 2015. – Vol. 100. – P. 17–20.
18. Bader S. Rapid formation of intermetallic compounds by interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems / S. Bader, W. Gust, H. Hieber // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – Vol. 43. – P. 329–337.
19. Görlich J. On the mechanism of the binary Cu/Sn solder reaction / J. Görlich, G. Schmitz // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86. – № 5. – P. 053106.
20. Hodaj F. Cu_3Sn suppression criterion for solid copper/molten tin reaction / F. Hodaj, O. Liashenko, A. M. Gusak // *Philosophical Magazine Letters*. – 2014. – Vol. 94. – № 4. – P. 217–224.
21. Su L. H. Interfacial reactions in molten Sn/Cu and molten In/Cu Couples / L. H. Su, Y. W. Yen, C. C. Lin, S. W. Chen // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 1997. – Vol. 28. – P. 927–934.
22. Huang M. L. Size effect model on kinetics of interfacial reaction between Sn-xAg-yCu solders and Cu substrate / M. L. Huang, F. Yang // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 7117.
23. Gusak A. M. Kinetic theory of flux-driven ripening / A. M. Gusak, K. N. Tu // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – P. 115403-16.

24. Tu K. N. Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu-Sn thin films / K. N. Tu // *Acta Metallurgica*. – 1973. – Vol. 21. – P. 347–354.
25. Tu K. N. Cu/Sn interfacial reactions: thin-film case versus bulk case / K. N. Tu // *Materials Chemistry and Physics*. – 1996. – Vol. 46. – P. 217–223.
26. Tu K. N. Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin Films / K. N. Tu, R. D. Thompson // *Acta Metallurgica*. – 1982. – Vol. 30. – P. 947–952.
27. Chopra R. Low temperature compound formation in Cu/Sn thin films / R. Chopra, M. Ohring // *Thin Solid Films*. – 1982. – Vol. 94. – P. 279–288.
28. Tang W. M. Solid state interfacial reactions in electrodeposited Cu/Sn couples / W. M. Tang, A. Q. He, Q. Liu, D. G. Ivey // *Transactions of nonferrous metals society of China*. – 2010. – Vol. 20. – P. 90–96.
29. Paul A. Intermetallic growth and Kirkendall effect manifestations in Cu/Sn and Au/Sn diffusion couples / A. Paul, A. A. Kodentsov, F. J. van Loo // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. – 2004. – Vol. 95. – № 10. – P. 913–920.
30. Onishi M. Reaction diffusion in the Cu - Sn system / M. Onishi, H. Fujibuchi // *The Japan Institute of Metals*. – 1975. – Vol. 16. – P. 539–548.
31. Lee T. Y. Morphology, kinetics, and thermodynamics of solid-state aging of eutectic SnPb and Pb-free solders (Sn–3.5Ag, Sn–3.8Ag–0.7Cu and Sn–0.7Cu) on Cu / T. Y. Lee, W. J. Choi, K. N. Tu, J. W. Jang, S. M. Kuo, J. K. Lin, D. R. Frear, K. Zeng, J. K. Kivilahti // *Journal of Materials Research*. – 2002. – Vol. 17. – № 2. – P. 291–301.
32. Labie R. Solid state diffusion in Cu-Sn and Ni-Sn diffusion couples with flip-chip scale dimensions / R. Labie, W. Ruythooren, J. Van Humbeeck // *Intermetallics*. – 2007. – Vol. 15. – P. 396–403.
33. Vianco P. T. Solid state intermetallic compound growth between copper and high temperature, tin-rich solders part I: experimental analysis / P. T. Vianco, J. A. Rejent, P. F. Hlava // *Journal of Electronic Materials*. – 1994. – Vol. 23. – № 9. – P. 721–727.
34. Yu C. Suppression effect of Cu and Ag on Cu₃Sn layer in solder joints / C. Yu, J. S. Chen, K. Y. Wang, J. Q. Chen, H. Lu // *Journal of Material Science: Materials in Electronics*. – 2013. – Vol. 24. – № 11. – P. 4630–4635.
35. Yang W. Microstructure evolution of eutectic Sn-Ag solder joints / W. Yang, R. W. Messler, L. E. Felton // *Journal of Electronic Materials*. – 1994. – Vol. 23. – № 8. – P. 765–772.
36. Zeng K. Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability / K. Zeng // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – № 2. – P. 024508.
37. Vuorinen V. Solid-state reactions between Cu (Ni) alloys and Sn / V. Vuorinen, T. Laurila, T. Mattila, E. Heikinheimo, J. K. Kivilahti // *Journal of Electronic Materials*. – 2007. – Vol. 36. – № 10. – P. 1355–1362.
38. Hsiao H. Y. Unidirectional Growth of Microbumps on (111)-Oriented and Nanotwinned Copper / H. Y. Hsiao, C. M. Liu, H. W. Lin, T. C. Liu, C. L. Lu, Y. S. Huang, C. Chen, K. N. Tu // *Science*. – 2012. – Vol. 336. – № 6084. – P. 1007–1010.
39. Chiu W. L. Formation of nearly void-free Cu₃Sn intermetallic joints using nanotwinned Cu metallization / W. L. Chiu, C. M. Liu, Y. S. Huang, C. Chen // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – № 17. – P. 171902.
40. Gösele U. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: Thin-film case versus bulk cases / U. Gösele, K. N. Tu // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 53. – № 4. – P. 3252–3260.
41. Gusak A. M. Kynetyka fazoobrazovanyia v dyffuzyonnoi zone pry vzaymnoi dyffuzyi. Obshchaia teoriia / A. M. Gusak, K. P. Gurov // *Fyzyka metalliv y metallovedenye*. – 1982. – V. 53. – № 5. – P. 842–847.

42. d'Heurle F. M. Kinetics of formation of silicides : A review / F. M. d'Heurle, P. Gas // Journal of materials research. – 1986. – Vol. 1. – № 1. – P. 205–221.

43. Wagner C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems / C. Wagner // Acta Metallurgica. – 1969. – Vol. 17. – № 2. – P. 99–107.

Анотація. О.Ю. Ляшенко. Особливості зародкоутворення і росту проміжних фаз при паянні: протиречиві експериментальні дані і останні досягнення в моделюванні. В даній роботі приведено огляд робіт по дослідженню процесу реакційної взаємодії між оловом чи люттєю на основі олова (як в твердому так і в рідкому стані) і твердою міддю. В більшості робіт показано, що під час оплавлення (англ. reflow) проміжна η -фаза (Cu_6Sn_5) утворюється першою і росте швидко. Порядок зародкоутворення і кінетика росту проміжних фаз залежать від пересичення міддю рідкої краплини олова. Швидкість зняття цього пересичення може також впливати на кінетику росту фаз. Під час оплавлення, η -фаза (Cu_6Sn_5) росте відповідно до відомого закону з показником росту $1/3$ (режим росту контрольований інтерфейсом), або відповідно до закону з показником росту $1/2$ (режим росту контрольований об'ємною дифузією), але також росте відповідно і до інших законів росту. Приведено огляд робіт, що описують ефективні моделі пригнічення і росту фаз. Кінетика росту, морфологія проміжних фаз під час старіння в твердому стані, а також пороутворення в об'ємі проміжних фаз залежить від структури мідної підкладки.

Ключові слова: пайка, зародкоутворення, ріст, конкуренція фаз, надійність.

Аннотация. А.Ю. Ляшенко. Особенности зародышеобразования и роста промежуточных фаз при пайке: противоречивые экспериментальные данные и последние достижения в моделировании. В работе приведено обзор работ по исследованию процесса реакционного взаимодействия между оловом или пропоем на основании олова (как в твердом, так и в жидком состоянии) и твердой медью. В большинстве работ показано, что во время оплавления (англ. reflow) промежуточная η -фаза (Cu_6Sn_5) возникает первой и быстро растет. Порядок зародышеобразования и кинетика роста промежуточных фаз зависит от перенасыщения медью жидкой капли олова. Скорость снятия этого перенасыщения может также влиять на кинетику роста фаз. Во время оплавления η -фаза (Cu_6Sn_5) растет согласно известному закону с показателем роста $1/3$ (режим роста контролируемый интерфейсом), или согласно закону роста с показателем роста $1/2$ (режим роста, контролируемый объемной диффузией), но также растет согласно и другим законам роста. Приведено обзор работ, которые описывают эффективные модели подавления и роста фаз. Кинетика роста, морфология промежуточных фаз во время твердотельного старения, а также порообразование в объеме промежуточных фаз зависит от структуры медной подложки.

Ключевые слова: пайка, зародышеобразование, рост, конкуренция фаз, надежность.

Одержано редакцією 30/09/2014

Прийнято до друку 10/11/2014

В.Й. Бондар, В.Ю. Данільченко, В.Є. Яковлев

ВПЛИВ ЦИКЛІЧНИХ МАРТЕНСИТНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ НА СТАБІЛІЗАЦІЮ РЕВЕРТОВАНОГО АУСТЕНІТУ В СПЛАВАХ H32 ТА Г18С2

В роботі проведено дослідження повноти прямих γ - α - та γ - ε - мартенситних перетворень у сплавах H32 та Г18С2 відповідно залежно від кількості циклів γ - α - γ - та γ - ε - γ - перетворень. Показано, що в сплавах H32 і Г18С2 за умов нагрівання сплавів в інтервалі зворотних α - γ - та ε - γ - перетворень зі швидкістю (50-70) град/с кількість мартенситної фази сплавів майже не зменшувалася.

Ключові слова: аустеніт, мартенсит, фазове нагартування, ступінь стабілізації, безвуглецевий сплав.

Вступ

Метод фазового нагартування заснований на послідовній реалізації мартенситних γ - α - та α - γ - перетворень в залізонікелевих сплавах [1] та мартенситних γ - ε - та ε - γ - перетворень у залізомарганцевих сплавах [2,3]. Цей метод поряд із зміцнення пластичною деформацією і старінням використовували раніше виключно для зміцнення аустенітних сплавів. Проте додаткові дослідження механізму фазового нагартування внаслідок γ - α - γ - та γ - ε - γ - мартенситних перетворень відкрили нові можливості впливу на комплекс фізичних властивостей фазонагартованих сплавів.

У роботах [4,5] показано, що зворотне α - γ - перетворення, реалізоване за дифузійним механізмом, можна ефективно використовувати для поліпшення магнітних властивостей.

В результаті циклічних мартенситних перетворень (ЦМП) у метастабільних сплавах генеруються лінійні і площинні дефекти кристалічної будови (дислокації, дефекти пакування, межі субзерен і нанозерен). В області таких дефектів дифузійна рухливість атомів заміщення і впровадження за низьких температур (нижче 0,5 температури плавлення) може підвищуватися на порядки. Таким чином, у метастабільних сплавах на основі заліза ідею підвищення інтенсифікації низькотемпературної дифузійної рухливості з метою керування дифузійними процесами, що формують корисні властивості, можна реалізувати за рахунок внутрішнього чинника МП без використання будь-яких високоенергетичних впливів. Можливість прискорення дифузії атомів заміщення і втілення на кілька порядків за рахунок γ - α - γ -(ГЦК-ОЦК-ГЦК) та γ - ε - γ -(ГЦК-ГЦУ-ГЦК) мартенситних перетворень було показано експериментально [6,7].

Для подальшого розвитку робіт [4-7] необхідно знайти можливість багаторазової реалізації циклічних γ - α - γ - та γ - ε - γ - мартенситних перетворень, необхідних для досягнення високого ступеню фазового нагартування у метастабільних залізонікелевих і залізомарганцевих сплавах відповідно.

Постановка задачі

В цій роботі проведено дослідження повноти прямих γ - α - та γ - ε - мартенситних перетворень у сплавах H32 та Г18С2 відповідно залежно від кількості циклів γ - α - γ - та γ - ε - γ - перетворень.

З метою дослідження впливу ЦМП на дифузійні процеси у фазонагартованих сплавах об'єктом дослідження доцільно вибирати такі сплави, в яких значна об'ємна

частка бере участь у перетвореннях. За умови збереження високої повноти прямого МП (незначної стабілізації ревертованого аустеніту стосовно наступного прямого перетворення) за повторних циклів може досягатися висока густина дефектів кристалічної будови, а, отже, і високий ступінь фазового нагартування. Такі фазонагартовані сплави є зручними для дослідження впливу дефектів будови на дифузійні характеристики легівних елементів. У зв'язку з цим дослідили вплив кількості ЦМП на об'ємну частку мартенситних α - і ε -фаз відповідно у сплавах Н32(31,7 мас. % Ni; 0,06 мас. % C, решта - залізо) і Г18С2(17,5 мас. % Mn; 2 мас. % Si, решта - залізо).

Матеріали і методика досліджень

Для вимірювання кількості мартенситу, визначення M_s , A_s та A_f , а також для дослідження кінетики МП використовували магнітометричний метод. Вивчення фазових перетворень магнітним методом ґрунтоване на відмінності магнітних властивостей аустенітної та мартенситної фаз. Чутливість і точність магнітометричних досліджень значно підвищується за використання диференційного методу вимірювань в полі насичення. Досліджуваний і еталонний циліндричні зразки, строго однакові за діаметром та масою, закріплювали в утримувачі та поміщали в магнітне поле. Положення зразка в магнітному полі характеризувалося кутом між віссю досліджуваного зразка та напрямом магнітного поля: величина кута прямо пропорційна кількості феромагнітної фази зразка. Така залежність дозволяла визначити кут повороту зразка за відхиленням лазерного променя, який відбивався від дзеркала рухомої державки. Магнітометр зібрано на базі установки БУ-3. Похибка вимірювання феромагнітної фази не перевищувала 0,2-0,5%.

Магнітометричний метод для визначення об'ємної частини ε -мартенситу із ГЦУ структурою в сплаві Г18С2 не може бути використаний, позаяк аустенітна і мартенситна фази цього сплаву є парамагнітними. У зв'язку з цим об'ємну частку ε -мартенситу визначали рентгенівським методом по співвідношенню дифракційних рефлексів (111) γ і (0001) ε .

Мікроструктуру сплавів вивчали на оптичному мікроскопі МИМ-7, обладнаному цифровою камерою із обробленням зображень з використанням стандартної редакційної програми.

Експеримент та результати

Магнітометричні дослідження сплаву Н32 показали, що хід прямого γ - α -перетворення в процесі охолодження в рідкому азоті після першого γ - α - γ -циклу змінився мало – температура початку перетворення знизилася на 8°C, а кількість мартенситної фази зменшилася на 5%. При цьому кількість α - фази вимірювали рентгенівським методом, оскільки аустеніт сплаву за кімнатної температури був феромагнітним. Після 50 γ - α - γ -циклів кількість α -мартенситу зменшилася на 8 % (рис. 1). Ці результати отримали за умов нагрівання сплаву в інтервалі зворотного α - γ -перетворення зі швидкістю (50-70) град/с. Зниження швидкості нагрівання нижче 40 град/с приводило до невеликого додаткового зменшення повноти прямого перетворення. Результати цієї роботи дещо відрізняються від результатів [8], де в аналогічному сплаві після 50 γ - α - γ -циклів кількість α -фази зменшилася лише на 5%. Це пов'язане із тим, що в нашій роботі використовували зразки, виготовлені для дослідження параметрів дифузії, більшої ваги (4 г), ніж зразки для магнітометричних вимірів в [8] (0,04 г), для яких швидкість охолодження була вищою, а через те стабілізація аустеніту меншою. Аналогічні закономірності зміни кількості мартенситної фази спостерігали на сплавах Н30 і Н28Т2Ю2. Слід зауважити, що залежність ступеня

стабілізації аустеніту у вуглецевих залізонікелевих сплавах була значнішою з-за розпаду вуглецевого γ -твердого розчину за нагрівання в інтервалі зворотного перетворення [9].

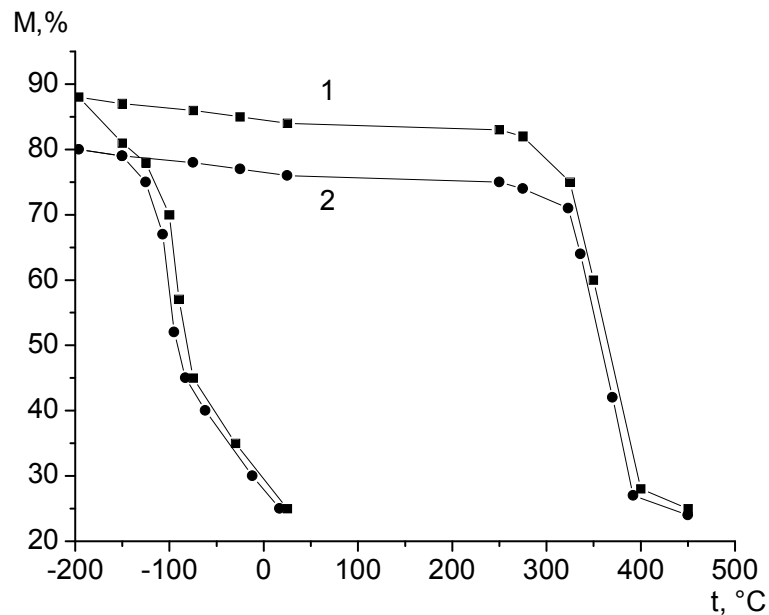


Рис. 1. Магнітометричні криві охолодження і нагрівання сплаву Н32 у вихідному стані (1) та після п'ятдесяти (2) γ - α - γ -переходів

Висока здатність безвуглецевих залізонікелевих сплавів до повторних циклів γ - α - γ -перетворень без суттєвого зменшення кількості α -фази дає можливість дослідити вплив накопичених дефектів будови на властивості фазонагартованих сплавів, в тому числі на параметри дифузії.

Дослідження впливу кількості ЦМП на повноту γ - ε -перетворення у сплаві Г18С2 провели рентгенівським методом. Сплав Г18С2 мав температуру прямого γ - ε -перетворення вище кімнатної температури, внаслідок чого у вихідному стані він містив 53% мартенситної ε -фази. Після зворотніх ε - γ -перетворень і наступних охолоджень в рідкому азоті кількість ε -мартенситу зростала.

На металографічному знімку приведено мікроструктуру сплаву, фазонагартованого ста циклами $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$ -перетворень (рис. 2). Вона нагадувала відманштеттову структуру, характерну для сплаву з великою кількістю ε -фази. Видно, що ε -мартенсит займав практично все поле зображення. В літературі іноді вважають видимі у оптичному мікроскопі прямі лінії відманштеттової структури залізомарганцевих сплавів межами, що розділяють аустеніт і ε -мартенсит [10].

В результаті підвищення ступеня фазового нагартування за збільшення кількості γ - ε - γ -перетворень не спостерігали стабілізації ревертованого аустеніту, як це мало місце для низки інших залізомарганцевих сплавів [10, 11].

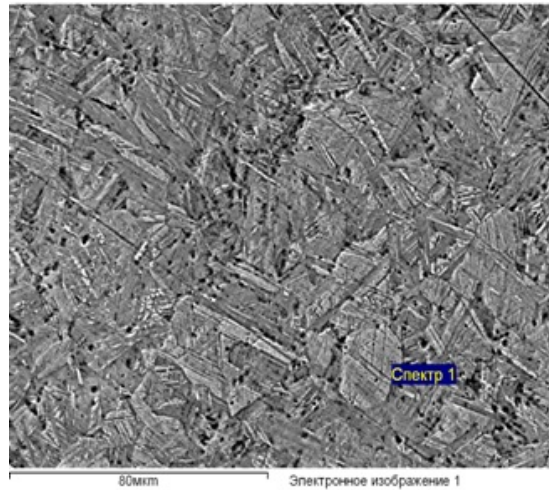


Рис. 2. Мікроструктура сплаву Г18С2 після ста $\gamma \leftrightarrow \alpha$ –циклів.

Таким чином, здатність безвуглецевих залізонікелевих та залізомарганцевих сплавів до повторних ЦМП зі збереженням високої повноти прямих відповідно $\gamma \rightarrow \alpha$ – і $\gamma \rightarrow \varepsilon$ –перетворень дає можливість досягти високого ступеню фазового нагартування і внаслідок цього дослідити вплив накопичених дефектів будови на характеристики дифузійних процесів.

Висновки

Ступінь стабілізації аустеніту залізонікелевих сплавів, фазонагартуваних $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ –перетвореннями, по відношенню до наступного прямого $\gamma \rightarrow \alpha$ –перетворення визначив і ступінь фазового нагартування ревертованих аустенітної і мартенситної фаз. В сплавах Н30, Н32 і Н28Т2Ю2 за умов нагрівання сплаву в інтервалі зворотного $\alpha \rightarrow \gamma$ –перетворення зі швидкістю (50–70) град/с кількість мартенситної α –фази зменшувалася лише на 8 %. Для сплаву Г18С2 після ста $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \gamma$ –циклів кількість мартенситної ε –фази склала 95 %. Зазначені закономірності зміни повноти прямих $\gamma \rightarrow \alpha$ – і $\gamma \rightarrow \varepsilon$ –перетворень у процесі багаторазового повторного термоцикування дозволили досягти високого ступеня фазового нагартування відповідно залізонікелевих і залізомарганцевих сплавів. Це в свою чергу дозволило вперше поставити задачу дослідження впливу накопичених дефектів кристалічної будови на дифузійні процеси у фазонагартуваних сплавах.

Література

1. Малишев К. А. Фазовый наклеп аустенитных сплавов на железо-никелевой основе / К. А. Малишев, В. Д. Садовский – М. : Наука, 1982. – 260 с.
2. Богачев И. Н. Структура и свойства железомарганцевых сплавов / И. Н. Богачев, В. Ф. Еголаев. – М : Металлургия, 1973. – 295 с.
3. Лысак Л. И. Физические основы термической обработки стали / Л. И. Лысак, Б. И. Николин. – К. : Техника, 1975. – 304 с.
4. The structure and properties of Fe-Ni alloys with a nanocrystalline austenite formed under different conditions of gamma-alpha-gamma transformations / [V. V. Sagaradze, V. E. Danilchenko, Ph. L'Heritier, V. A. Shabashov] // Materials Science and Engineering. – 2002. – A337. – P. 146–159.

5. Iron alloys with new functional properties obtained during reverse martensitic transformation / [V. V. Sagaradze, V. E. Danilchenko, P. L'Heritier and I. V. Sagaradze] // Journal de Physique IV. – 2003. – Vol. 112. – P. 441–444.
6. Danilchenko V. E. The effect of multiple martensitic transformations on diffusion of Fe and Ni atoms in Fe-31.7%Ni-0.06%C alloy / V. E. Danilchenko, V. F. Mazanko, V. E. Iakovlev // Nanoscale Research Letters, 2014. – № 9. – P. 322.
7. Danilchenko V. Effect of Multiple Martensitic Transformations on Structure of Fe–Ni Alloys / V. Danilchenko, Ie. Dzevin, V. Sagaradze // Journal of Materials Science and Technology, 2013. – № 29. – P. 279–282.
8. Бондар В.І. Закономірності формування субмікросталічного стану залізникелевих сплавів при циклічних мартенситних перетвореннях / В. І. Бондар // Металофізика та новітні технології. – 2004. – Т. 26. – № 8. – С. 1089–1102.
9. Бондарь В.И. Влияние термоциклирования на мартенситное превращение в железникелевых сплавах. / В. И. Бондарь, В. В. Гиржон, В. Е. Данильченко // ФММ. – 1991. – № 1. – С. 159–164.
10. Печковский Е. П. Влияние структуры аустенита на развитие мартенситного превращения в сплавах на основе железа / Е.П. Печковский, В. И. Трефилов // УФЖ – 1971. – № 16. – С. 133–142.
11. Богачева Г. Н. О стабилизации аустенита по отношению к мартенситному превращению / Г. Н. Богачева, В.Д. Садовский // ДАН СССР. – 1952. – № 83. – С. 569–571.

Аннотация. *В.И. Бондарь, В.Е. Данильченко, В.Е. Яковлев. Влияние циклических мартенситных превращений на стабилизацию ревертированного аустенита в сплавах N32 и G18C2. В работе проведено исследование полноты прямых γ - α - и γ - ϵ - мартенситных превращений в сплавах N32 и G18C2 соответственно в зависимости от количества циклов γ - α - γ - и γ - ϵ - γ - превращений. Показано, что в сплавах N32 и G18C2 в условиях нагрева в интервале обратных α - γ - и ϵ - γ - превращений со скоростью (50-70) град/с количество мартенситной фазы сплавов уменьшалась незначительно.*

Ключевые слова: аустенит, мартенсит, фазовый наклеп, степень стабилизации, безуглеродный сплав.

Summary. *V.I. Bondar, V.E. Danilchenko, V.E. Iakovlev. Influence of cyclic martensitic transformations on stabilization of reverted austenite in N32 and G18C2 alloys. A completeness of the direct γ - α - and γ - ϵ - martensitic transformations in N32 and G18C2 alloys respectively was investigated in this paper depending on the number of the cycles of γ - α - γ - and γ - ϵ - γ - transformations. It was shown that in N30, N32 and N28T2U2 alloys in the conditions of alloys heating within the limits of α - γ - reverse transformation with the speed of (50-70) deg/sec the amount of martensitic α -phase has decreased by only 8%. As for G18C2 alloy after a hundred of γ - ϵ - γ - cycles the amount of martensitic ϵ -phase was 95%. These laws of completeness changing under the conditions of the direct γ - α - and γ - ϵ - transformations allowed achieving a high degree of phase hardening in iron and ferromanganese alloys.*

As a result of rising of the degree of phase hardening by increasing the number of γ - ϵ - γ - transformations the stabilization of the reverted austenite was not observed, as it was in the case of a number of other iron alloys.

Thus, the ability of carbon-free iron and ferromanganese alloys for carrying of cyclic martensitic transformations with high completeness under the direct γ - α - and γ - ϵ - transformations makes it possible to achieve a high degree of phase hardening and therefore

to investigate the effect of defects accumulation on the characteristics of the diffusion processes in crystal structure.

Keywords: austenite, martensite, phase hardening, the degree of stabilization, carbon-free alloy.

Одержано редакцією 02/10/2014

Прийнято до друку 05/11/2014

УДК 538.9

PACS 61.66.Dk, 82.30.Lp

Я.Д. Король, Н.В. Сторожук

КРИСТАЛІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НАПИЛЕНИХ ШАРІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Досліджено тонкі шари важких металів (Pb, Sn, Bi), нанесені термовакuumним осадженням на підложки з монокристалічного кремнію з різними параметрами шорсткості поверхні. Методами рентгенівської дифрактометрії та фотометодом з коливанням монокристалу детально досліджено кристалоструктурні особливості свинцевих шарів в залежності від ряду параметрів. Показано, що при напиленні на поліровану поверхню кремнію свинцевий шар формує дуже гостру текстуру в напрямку $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно до поверхні підложки – своєрідний «плоский монокристал». При цьому інтенсивність дифракційного піку (111) має аномально високу величину, співставиму з інтенсивністю монокристалічного кварцу. Напилення на шліфовану поверхню підложки приводить до формування плівки, близької до полікристалічного стану. Зроблено висновок про важливу роль топології поверхні у формуванні «плоского монокристалу» при напиленні свинцю у вакуумі.

Досліджено залежність «монокристалльності» свинцевого осаду від його товщини. Отримано немонотонний характер зміни інтенсивності основної дифракційної лінії (111) осаду із збільшенням товщини, запропоновано пояснення такої залежності.

Ключові слова: рентгеноструктурний аналіз, дифрактограма, термовакuumне напилення, тонка плівка, інтенсивність дифракційних максимумів, текстура.

Вступ

В даний час тонкі шари металів і їх сполук широко використовуються в багатьох галузях промисловості – у виробництві оптичних приладів (просвітлюючі покриття і багат шарові інтерференційні системи), в мікроелектроніці (плівкові пасивні та активні

елементи) та ін.[1, 2]. Відповідно дослідженню властивостей металевих плівок на різних підложках, в тому числі плівок важких металів, присвячено ряд робіт [3-6]. Об'єктами досліджень переважно були субмікронні шари, а основними методами дослідження – локальні методи АСМ, електронна растрова мікроскопія, фотоелектронна спектроскопія.

В той же час в ряді задач практичне значення мають покриття з товщиною шару 0,5-5 мікрон, в яких спостерігається ряд особливостей кристалічної будови.

В даній роботі експериментально досліджувались тонкі металеві шари свинцю, олова та вісмуту. Було встановлено кристалографічні закономірності їх будови в залежності від товщини напиленого шару. Основним методом дослідження є рентгеноструктурний аналіз як інтегральний метод, добре розроблений для застосування до тонких плівок [7].

Постановка експерименту та результати

Зразки для подальшого аналізу було отримано на вакуумному посту ВУП-4 шляхом термічного вакуумного випаровування з танталових нагрівачів і осадження на діелектричні підкладки з шліфованого та полірованого кремнію, скла та слюди (мусковіту). Глибина вакууму відповідала технічним даним системи ВУП-4, швидкість осадження металу складала близько 10 нм/с.

Дослідження проводились в дискретному режимі на рентгенівському дифрактометрі ДРОН у характеристичному випромінюванні залізної трубки. На рис.1 представлено фрагмент дифрактограми напиленого шару Pb на полірованій площині (400) монокрис-талічної Si – пластини та відповідна ділянка дифрактограми масивного свинцю марки СЗ.

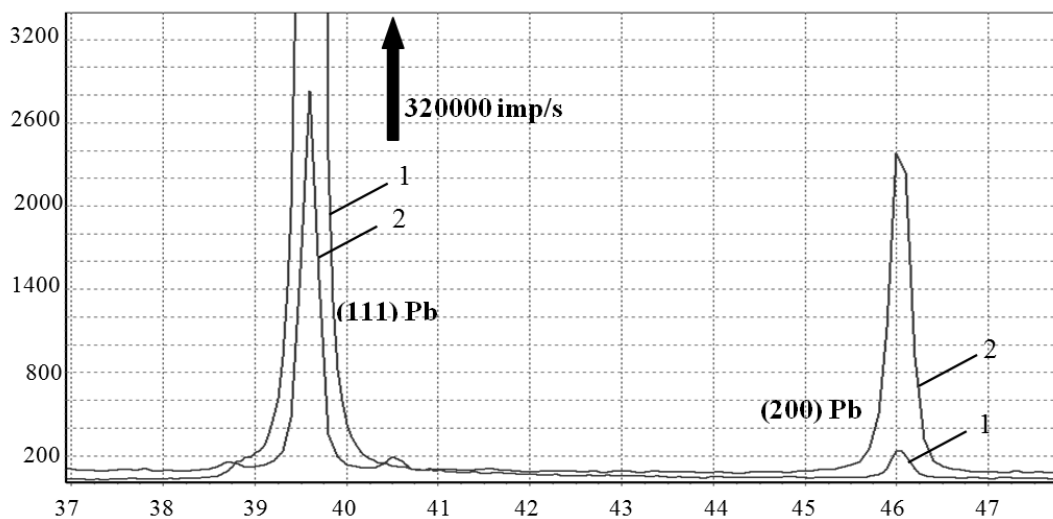


Рис.1. Ділянка дифрактограми з лініями (111) та (200) свинцю.

FeK α -випромінювання 1 – напилений шар Pb, 2 – масивний свинець.

Особливістю дифрактограми плівки свинцю є аномально висока інтенсивність лінії (111), яка на два порядки перевищує інтенсивність піку полікристалічного зразка та майже повна відсутність інших піків, які згідно з [8] повинні мати інтенсивність 60-20 відсотків інтенсивності піку (111). Такий характер дифрактограми якісно свідчить про утворення в плівці гострої текстури в напрямку [111], перпендикулярному до поверхні підложки. З літературних джерел [9, 10] добре відоме утворення текстурованих плівок металів при електролітичному осадженні, давно відомо про появу текстур при термовакуумному осадженні [11, 12], але така висока інтенсивність

рентгенівського рефлексу, співставима з інтенсивністю від кварцевого монохроматора, спостерігається *вперше?*.

Для дослідження кристалічних і орієнтаційних особливостей напилених свинцевих плівок в рентгенівській камері РКВ-86 були отримані їх рентгенограми коливання з фіксацією двовимірної дифракційної картини на фотоплівку. Плоскі зразки кремнію з покриттям, розміром 4x10мм, встановлювалися в камері на гоніометричній голівці вертикально і коливалися на ± 3 градуси відносно брегтівського положення для рефлекса (222). Характерна рентгенограма (рис. 2) показує, що покриття являє собою майже монокристалічний, з невеликою мозаїчністю, масив. Рефлекс (222) лежить на екваторі (поряд з рефлексом (400) кремнієвої підложки), що свідчить про орієнтацію плівки щільноупакованими атомними шарами (111) паралельно підложці. Ці факти пояснюють аномально високу (відносно полікристалічного зразка) інтенсивність лінії (111) на дифрактограмі.

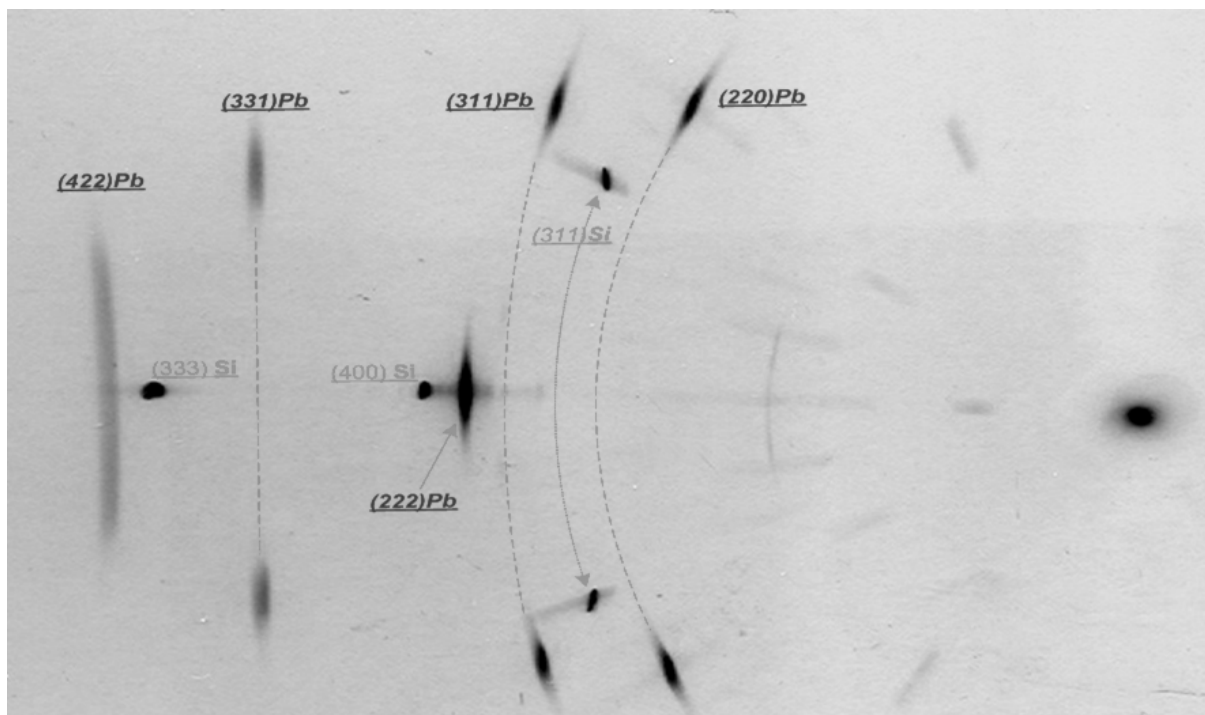


Рис.2. Рентгенограма коливання напиленого шару Pb на монокристалічній підложці Ss. CuK α -випромінювання. І нтервал коливання 6°.

Відомо [13], що характеристики підложки мають суттєвий вплив на формування металевого шару, що напиляється на неї. В даній роботі в якості підложок було використано скло та кремнієві пластини з полірованою і шліфованою поверхнею. Для кількісної оцінки стану поверхні двох останніх було проведено їх дослідження зондовим методом за допомогою атомно-силового мікроскопу NT-206. Було отримано розподіли мікронерівностей та латеральних сил (сил тертя) на кількох ділянках поверхні 13x13 мкм. Отримані зображення поверхні та характерні профілограми наведені на рис. 3, 4.

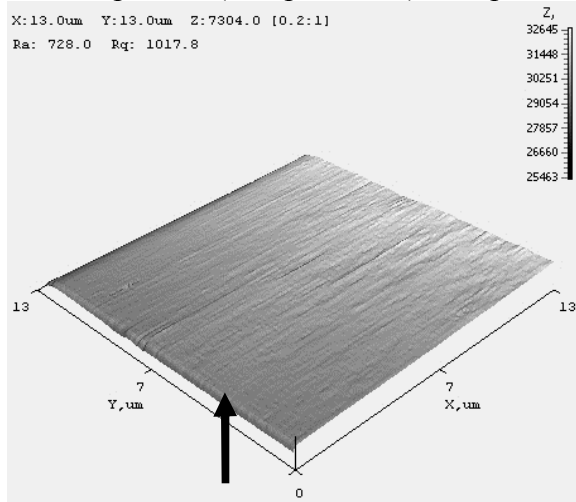
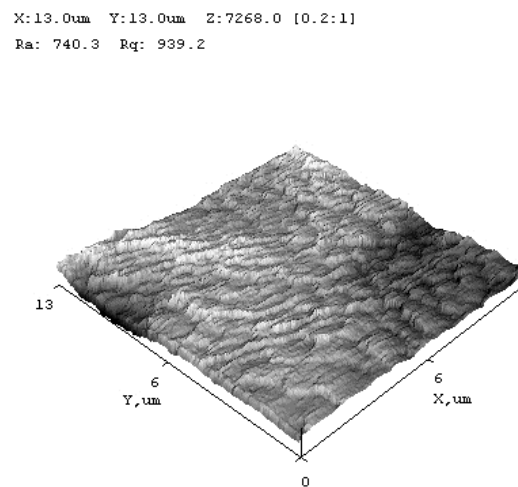
АСМ-дослідження поверхонь кремнієвої пластини з різною обробкою**Полірована («дзеркальна») поверхня****Шліфована («матова») поверхня**

Рис. 3. Аксонометричні зображення ділянок 13x13 мкм зразків з різною поверхнею.

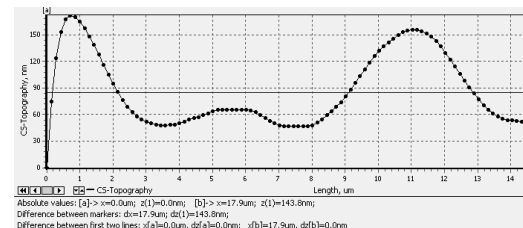
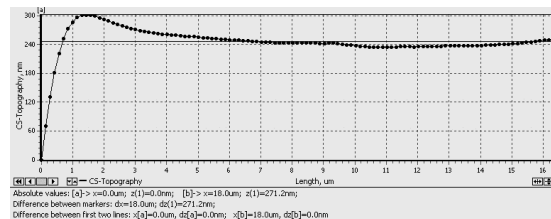


Рис. 4. Поперечні профілограми ділянок відповідних зразків (рис. 3).

З рисунків 3 та 4 видно, що середня висота нерівностей шліфованих поверхонь кремнієвих пластин суттєво більша, ніж полірованих.

Розподілення мікронерівностей по поверхні дозволило встановити середньоарифметичне (Ra) та середньостатистичне (Rq) значення мікронерівностей поверхонь зразків, які складають біля 200 нм для матованої поверхні і в межах 50 нм – для дзеркальної поверхні зразка.

За розподілом латеральних сил по поверхні були встановлені середньостатистичні сили тертя вздовж поверхні зразка, які опосередковано (в умовних одиницях) дозволяють встановити максимальну механічну напруженість в поверхневому шарі (до 1,5 мкм) зразків. Встановлено, що цей показник має приблизно однакове значення для полірованої і шліфованої поверхонь зразка.

Вплив рельєфу поверхні підложки на характер кристалічного осаду вивчено на описаних вище кремнієвих пластинах та скляній підложці. Плівки свинцю формувались одночасно, в ідентичних умовах, методом термовакуумного напылення. Дослідження проведені на дифрактометрі ДРОН в описаних вище умовах. На рис. 5 у співставленні показано дифрактограми трьох зразків. Видно, що аномально висока інтенсивність піку (111) тонкого шару свинцю на полірованій поверхні кремнію не спостерігається у такого ж по товщині шару, зформованому на матовій поверхні. Це свідчить про суттєвий вплив рельєфу підложки на кристалічний стан осаженного шару Pb.

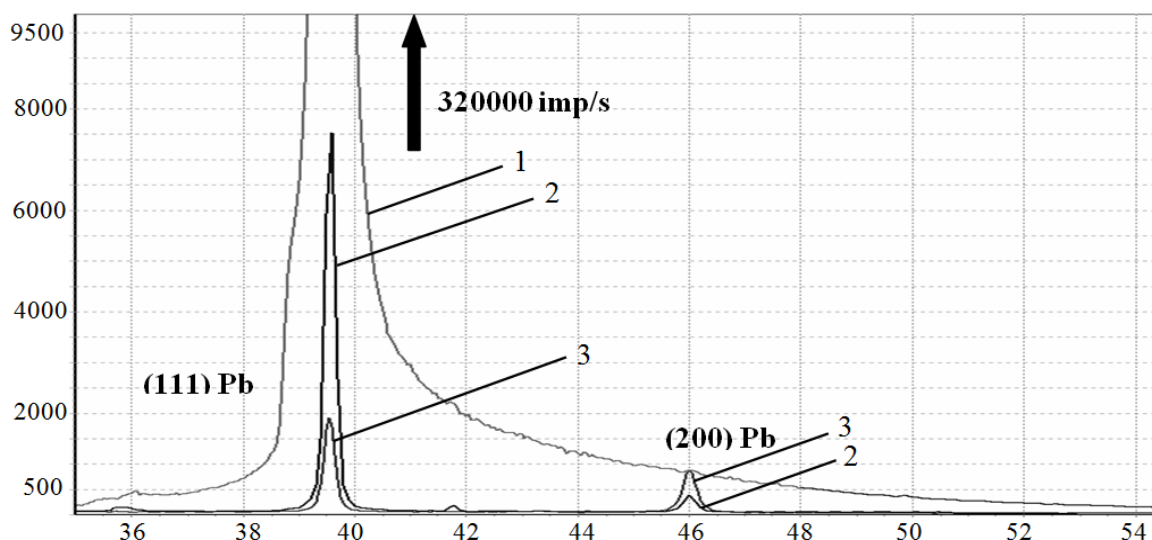


Рис.5. Ділянка дифрактограми з лініями (111) та (200) Pb, напиленого на різні підложки. 1 – полірована (дзеркальна) поверхня (400) монокристалічної Si – пластини, 2 – шліфувана (матова), 3 – полікристалічний зразок Pb. FeK α -випромінювання.

Відомо [14], що такі структурні параметри, як параметр ґратки, інтегральна інтенсивність дифракційних максимумів тонкого шару металів залежать від його товщини. Для визначення залежності досліджуваного явища аномального текстуроутворення від товщини шару було виготовлено в ідентичних умовах ряд зразків полірованих кремнієвих підложок з різною товщиною напиленої свинцевої плівки. Для контролю товщини шару при малих (0,1-0,5 мкм) значеннях було використано методику мікроінтерферометрії у варіанті, подібному до [15] та рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Останній метод є достатньо простим у реалізації, але при використанні для збудження флуоресценції плівки неперервного спектру існує невизначеність у виборі ефективної приведеної довжини хвилі первинного випромінювання [16]. Тому вимірювання товщини були проведені з використанням для збудження монохроматичного FeK α – випромінювання по формулам, наведеним у роботах [17, 18]. Вимірювання товщини проводили по інтенсивності флуоресценції від підложки (лінія К-серії Si з енергією 1,74кеВ) та лінії М-серії Pb з енергією 2,39 кеВ від нанесеного шару. Результати вимірювань наведені на рис. 6. На рис. 7, для прикладу, наведено інтерферограму тонкого свинцевого шару на кремнії в області подряпини, нанесеної спеціально для вимірювання товщини шару. Результати вимірювань обома методами співпадали в межах 5%.

Залежність аномального текстуроутворення у свинцевих тонких плівках, утворених термовакуумним осадженням на монокристалічній кремнієвій полірованій підложці була досліджена методом рентгівівської дифрактометрії на ряді зразків з різною товщиною плівки. В якості параметра «монокристалічності» свинцевої плівки було прийнято інтенсивність її дифракційного піка (111). Для зменшення похибок лічильника з-за високої інтенсивності, вимірювання проводили при зниженій потужності трубки. Результати наведені на рис. 9. Достатньо великий розкид значень інтенсивностей пояснюється значною чутливістю процесу напилення до ряду факторів, в першу чергу - від швидкості осадження, залежної від температури випаровувача.

На залежності рис. 8 виділяються дві ділянки – нелінійного швидкого зростання інтенсивності лінії приблизно до товщини осаду 0,45 мкм і повільного зменшення її величини із ростом товщини напилення. Перше, очевидно, пояснюється збільшенням об'єму свинцю, який формує інтенсивність дифракції. Зменшення інтенсивності

максимуму (111) із зростанням товщини шару Pb може бути обумовлене накопиченням різного роду дефектів і, як наслідок, поступового «розсіяння» текстури та переходу до полікристалічного стану. Детальніший опис механізму розмірної еволюції кристалічної структури напилених шарів можливий з залученням теоретичного апарату фізики металів та комп'ютерного моделювання.

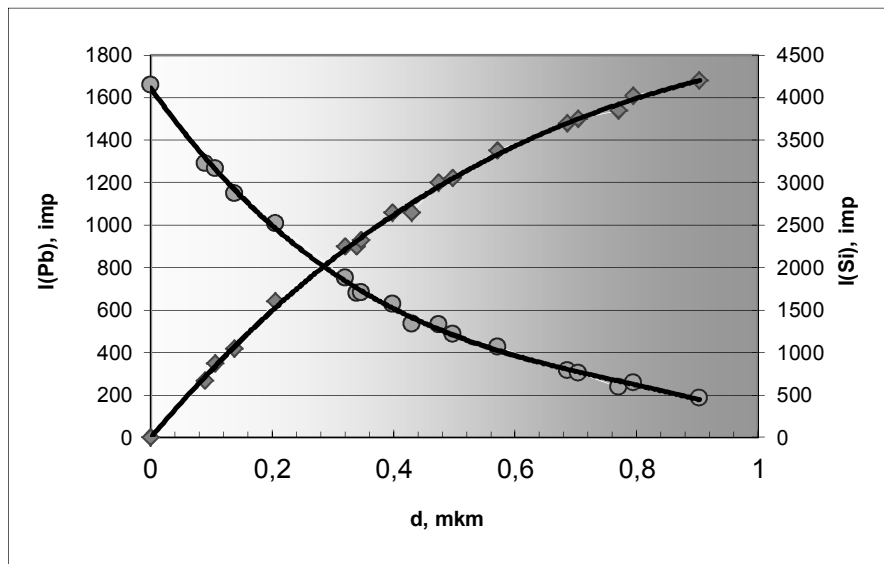


Рис. 6. Залежність інтенсивності флуоресценції Si-підложки (спадуюча крива) та Pb-покриття (зростаюча крива) від товщини шару.

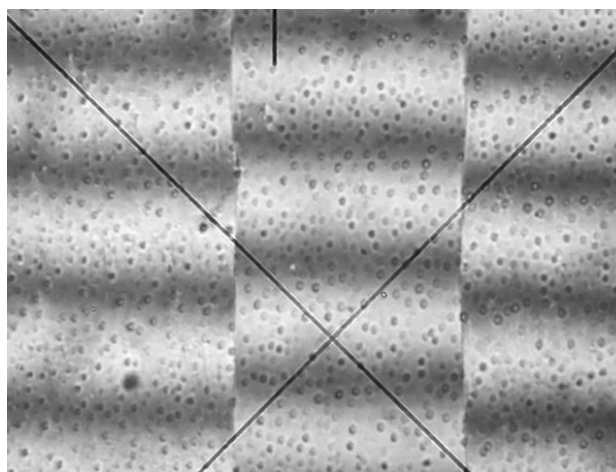


Рис. 7. Картина «товщинної» інтерференції свинцю на кремнії в області подряпини.

Цікавим є питання, наскільки загальним для групи важких металів є явище аномальної текстуризації. Для дослідження цього питання в ідентичних умовах були отримані мікронні шари вісмуту та олова. Дифрактограми шару Ві товщиною 1,6 мкм, напиленого на поліровану пластину кремнію і скло, у співставленні з штрих-діаграмою полікристалічного вісмуту, представлені на рис. 9. Очевидно, що при напиленні утворюється текстура з віссю [003]. Це явище подібне до описаного вище процесу аномального текстуроутворення у напилених плівках свинцю, хоча вісмут має ромбодричну кристалічну ґратку і суттєво відрізняється від структури свинцю.

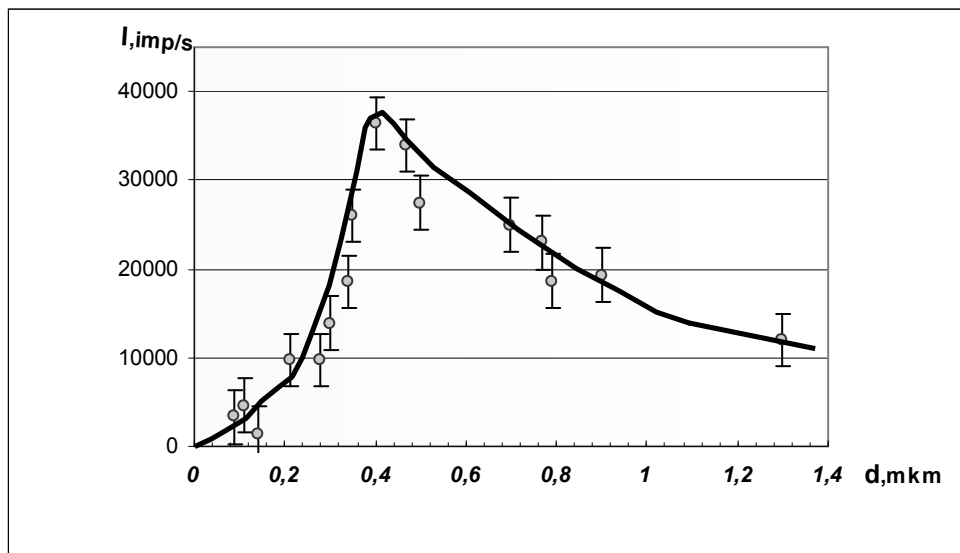


Рис. 8. Залежність інтенсивності лінії (111) напиленого шару Pb від товщини шару.

Тонкі напилені на слюду шари вісмуту вивчалися раніше [4], але авторами були використані локальні зондові методи АСМ і основна увага приділена вивченню мікрорельєфу поверхні осажденої плівки Ві. Рентгеновська дифрактометрія, як інтегральний метод, дає інформацію про макроскопічні характеристики структури плівки.

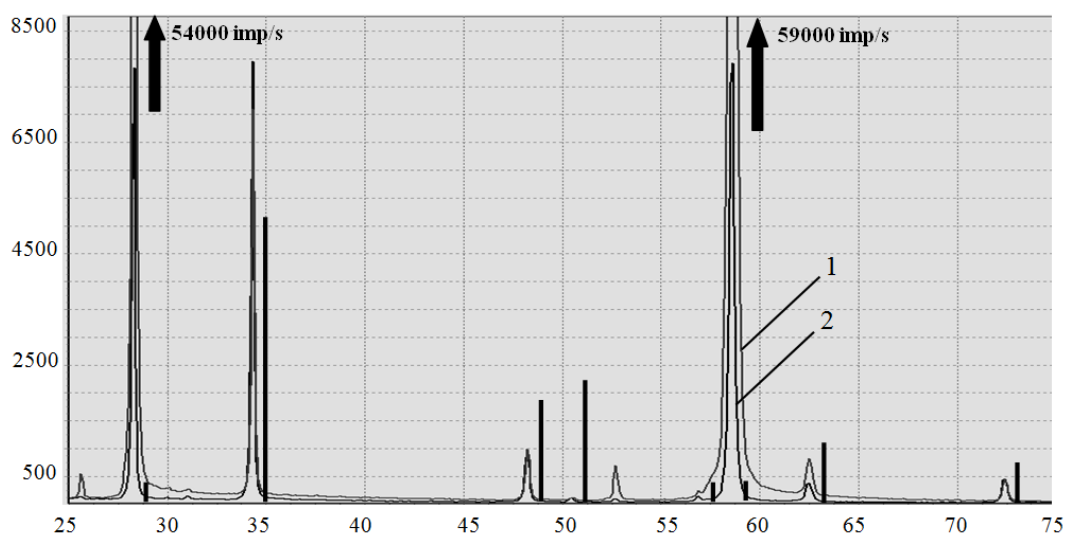


Рис. 9. Ділянка дифрактограми з лініями (003) та (006) вісмуту. FeK α -випромінювання 1 – шар вісмуту, напилений на кремній, 2 – на скло. Чорні відрізки – штрих діаграма полікристалічного вісмуту з [13].

Аналогічне вищеописаним дослідження було проведено з оловом, яке має тетрагональну ґратку. Дифрактограми шару Sn товщиною біля 2 мкм, напиленого на поліровану пластину кремнію і полікристалічного олова, представлені на рис. 10. Видно, що розподіли інтенсивності максимумів у двох зразків дещо відрізняються, але гостра тестура і дифракційні піки аномально високої інтенсивності не утворюються. Це свідчить, що фізика процесів кристалізації важких металів при термовакuumному напиленні є складним багатофакторним процесом, який має бути вичений комплексно, з використанням теоретичних та різноманітних експериментальних підходів.

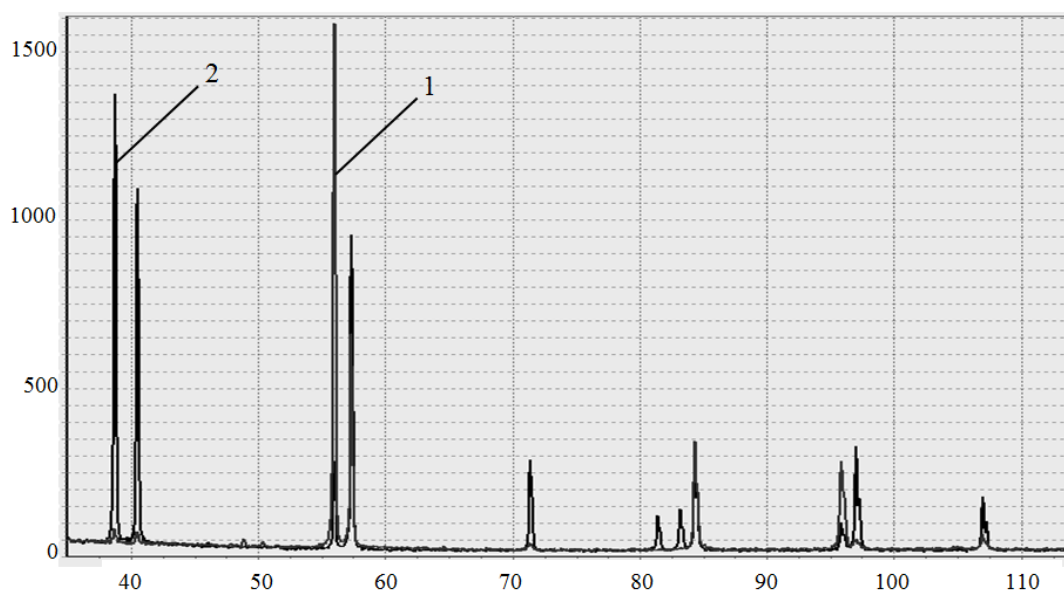


Рис.10. Дифрактограми напиленого на кремній (1) шару олова і масивний полікристалічний зразок (2). FeK α -випромінювання.

Подяки

Автори висловлюють подяку доц. кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету Бондаренку М.О. за СТМ-дослідження поверхні кремнієвих підложок, використаних в роботі.

Література

1. Pauleau Y. Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization, and Applications / Y. Pauleau, P. B. Barna. – New York : Springer Science & Business Media, 1997. – P. 664.
2. Тонкі плівки в техніці // Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок / Ю. Ф. Комник. – М. : Атомиздат, 1979. – 262 с.
3. Антонец И. В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов / И. В. Антонец, Л. Н. Котов, С. В. Некипелов, Е. А. Голубев // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, Вып. 3. – С. 24–27.
4. Грабов В. М. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме / В. М. Грабов и др. // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. – 2009. – № 95.
5. Perrone A. Comparison of the properties of Pb thin films deposited on Nb substrate using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques / A. Perrone, F. Gontad, A. Lorusso, M. Di. Giulio, Esteban Broitman, M. Ferrario // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2013. – Vol. 729. – P. 451–455.
6. Tu K.-N. Room Temperature Interaction in Bimetallic Thin Film Couples / King-Ning Tu, Robert Rosenberg // Jpn. J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 13. – P. 13 633. – (doi:10.7567/JJAPS.2S1.633)
7. Birkholz M, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering / Mario Birkholz. – Berlin : Wiley, 2006.
8. International Centre for Diffraction Data. – Access : <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>

9. Рыбковский В. Я. Влияние условия электролиза на текстуру электролитического железа / В. Я. Рыбковский, Ю. Н. Петров, Е. А. Мамонтов // Труды. – 1969. – Т. 58. – С. 136.
10. Lashmorel D. S. Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices / D. S. Lashmorel, M. P. Dariell // Journal of the Electrochemical Society. – 1988. – Vol. 135(5). – P. 1218–1221.
11. Almer J. Strain and texture analysis of coatings using high-energy x-rays / J. Almer, U. Lienert, R. L. Peng, C. Schlauer and M. Odén // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94. – P. 697.
12. Mattox D. M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing / Donald M. Mattox – Elsevier Inc., 2010. – 771 p.
13. Moutinho1 H. R. Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering / H. R. Moutinho1, F. S. Hasoon1, F. Abulfotuh1 and L. L. Kazmerski1 // J. Vac. Sci. Technol. Section A 13. – 1995. – P. 2877.
14. Табалов А. В. Особенности формирования тонких пленок меди на диэлектрических подложках / А. В. Табалов, В. М. Березин // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 3 (16). – С. 36–38.
15. Мешалкин А. Ю. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4 / А. Ю. Мешалкин, И. С. Андриеш, и др. // Электронная обработка материалов. – 2012. – Т. 48, №6. – С. 114–118.
16. Назаров В. В. Определение толщины и элементного состава покрытий рентгенфлюоресцентным методом / В. В. Назаров // Заводская лаборатория. – 1991. – № 9. – С. 27–29.
17. Блохин М. А. Определение толщин покрытий с помощью рентгеновского спектрометра КРФС-2 / М. А. Блохин, В. Ф. Волков // Заводская лаборатория. – 1961. – №9 (XXVII). – С. 1110–1111.
18. Карев В. Н. Определение толщины металлических фольг по изменению интенсивности характеристических лучей / В. Н. Карев, А. П. Ключарев, В. Н. Медяник // Заводская лаборатория. – 1962. – №12 (XXVIII). – С. 1449–1451.

Аннотация. *Я.Д. Король, Н.В. Сторожук. Кристаллические особенности напыленных слоев тяжелых металлов.* Исследованы тонкие слои тяжелых металлов (Pb, Sn, Bi), нанесенных термовакuumным осаждением на подложки из монокристаллического кремния с различными параметрами шероховатости поверхности. Методами рентгеновской дифрактометрии и фотометодом с колебанием монокристалла подробно исследовано кристаллоструктурные особенности свинцовых слоев в зависимости от ряда параметров. Показано, что при напылении на полированную поверхность кремния свинцовый слой формирует очень острую текстуру в направлении $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно к поверхности подложки – своеобразный «плоский монокристалл». При этом интенсивность дифракционного пика (111) имеет аномально высокую величину, сопоставимую с интенсивностью монокристаллического кварца. Напыление на шлифованную поверхность подложки приводит к формированию пленки, близкой к поликристаллическому состоянию. Сделан вывод о важной роли топологии поверхности в формировании «плоского монокристалла» при напылении свинца в вакууме.

Исследована зависимость «монокристалличности» свинцового осадка от толщины напыленного слоя. Получен немонотонный характер изменения интенсивности основной дифракционной линии (111) осадка с увеличением толщины, предложено объяснение такой зависимости.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, дифрактограмма, термовакuumное напыление, тонкая пленка, интенсивность дифракционных максимумов, текстура.

Summary. *Ya.D. Korol, N.V. Storozhuk. Crystalline peculiarities of heavy metals sputtering layers. Thin layers of heavy metals (Pb, Sn, Bi), deposited by thermal vacuum deposition on a substrate of monocrystalline silicon with different surface roughness parameters, are studied. The crystal structure features of lead layers were studied by X-ray diffraction method and photomethod with monocrystal oscillations. It is shown that deposition of the lead layer on the polished surface of the silicon forms a very sharp texture in the $\langle 111 \rangle$ direction perpendicular to the substrate surface – a kind of "flat monocrystal". In this case the intensity of the diffraction peak (111) has the abnormally high value which is comparable with the intensity of the monocrystal quartz. Deposition on the polished surface of the substrate leads to formation of film close to the polycrystalline state. It is concluded that role of the surface topology very important at the formation of "flat monocrystal" during the lead deposition in a vacuum.*

The "monocrystalline" of lead sediment dependence on its thickness is studied. It is shown that the character of change the main diffraction line intensity (111) of the sediment thickness is nonmonotonic, the explanation of this dependence is proposed.

Keywords: X-ray analysis, diffractogram, thermovacuum deposition, thin film, the intensity of the diffraction peaks, texture.

Одержано редакцією 20/10/2014

Прийнято до друку 25/11/2014

Ю. О. Ляшенко, С. І. Дерев'янка, О. А. Шматко

РОЗРАХУНОК ВПЛИВУ ДОДАВАННЯ ТРЕТЬОГО КОМПОНЕНТА ДО СИСТЕМИ Cu-Ti НА ЕНЕРГІЮ СЕГРЕГАЦІЇ В ПРОЦЕСАХ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ

Проаналізовано вплив додавання третього компоненту (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn та Zr) на величини енергій сегрегації в об'ємі фаз та в міжфазних межах металевих полікристалічних систем Cu-4,35 ат. % Ti, що розпадаються за комірковим механізмом. Розрахунок ентальпій сегрегації проведено за врахування енергій міжатомної та пружної взаємодії атомів різного сорту. Характерною добавкою, що прискорює швидкість коміркового розпаду сплаву Cu-4,35 ат. % Ti є добавка Ni на противагу добавки Co, яка сповільнює цю швидкість. З модельних розрахунків ентальпій змішування в об'ємі зерен та в міжфазних межах встановлено, що за добавок Ni і Co до сплаву Cu-4,35 ат. % Ti сильно відмінними є лише ентальпії змішування в об'ємі зерен фаз. Встановлені особливості важливі для побудови моделі динамічної сегрегації та її впливу на швидкість коміркового розпаду потрійних систем.

Ключові слова: сегрегація, поверхнева енергія, міграція меж зерен, дифузія, комірковий розпад.

Вступ

Одним з кардинальних питань дослідження кінетики фазо-структурних перетворень таких як рекристалізація, ріст зерен, комірковий розпад пересичених твердих розчинів [1, 2], кінетичної та термодинамічної стабілізації нанокристалічних плівок за впливу сегрегації на міжфазних межах [3-5] є аналіз впливу доданку третього компонента на рухомість меж зерен у сплавах. Важливим фактором, який впливає на термодинамічну та експлуатаційну стабільність полікристалічних структур, є сегрегація атомів на міжзеренних та міжфазних межах. Принципово відмінними є дві ситуації, а саме, існування рівноважних чи нерівноважних сегрегацій. Рівноважні сегрегації виникають на нерухомих межах та описуються з використанням термодинамічних принципів рівноваги підсистем [5-9]. Іншим способом описуються процеси динамічної сегрегації, коли процес відбувається за руху поверхонь розмежування фаз з певними швидкостями [10-15]. При цьому, якщо поверхня розмежування фаз рухається з відносно малою швидкістю, то всередині межі фаз стає можливим досягнення рівня рівноважної сегрегації компонентів. Вплив процесу притягання сегрегованих атомів висококутовою межею зерен на швидкість фазових перетворень особливо цікаво дослідити в системах, які розпадаються за комірковим механізмом [1, 10-18] за низьких гомологічних температур. В ході коміркового розпаду фронт реакції рухається у масив пересиченого твердого розчину, одержаного загартуванням від високих гомологічних температур сплаву. При цьому рухові відбувається поперечний дифузійний перерозподіл компонентів всередині області перетворення, що забезпечує розпад пересиченого сплаву на менш пересичений твердий розчин і фазу випадання. Основними параметрами коміркового росту є швидкість міграції меж зерен (v), що є фронтом з величиною міжплатівкової відстані (l). Даний параметр l є шириною шляху дифузії атомів розчиненого елементу і разом з коефіцієнтом зерномежової дифузії цих атомів рухомих фронтом коміркової реакції D_b , товщиною фронту – λ та сегрегаційним фактором – s пов'язаний з величиною v співвідношенням $v = (4s\lambda D_b) / l^2$.

У роботі [17] досліджено вплив доданків третього елементу (див. табл. 1) на ν та потрібний добуток $s\lambda D_b$ у сплаві Cu-4,35 at.%Ti за температури 873 К. Величини ν визначено методом оптичної металографії. В табл. 1 десять елементів розташовано в порядку впливу на ν . Отже, лише нікель та індій прискорюють комірковий розпад.

Стосовно прискорення або гальмування руху фронту коміркової реакції третім елементом донині немає остаточних аргументів. Окремі успіхи у поясненні прискорення або ж гальмування коміркового розпаду в окремо взятій системі, що базуються на аналізі різниці розмірів атомів, максимальної розчинності домішки в металі-основі, її температури плавлення або ж її впливу на крутизну концентраційної залежності параметра кристалічної ґратки метала-розчинювача, на інших системах не мають підтвердження як загальне правило [17]. В роботі [17] проведено аналіз припущення, що загальнішим є розгляд впливу третього елементу на ν , зауваживши його роль в утворенні фази випадання, тобто його адсорбційної активності. Так, ще в [1] результати впливу додаткового легування на швидкість росту комірок інтерпретувалися саме з точки зору наявності сегрегацій на межах зерен (у випадку гальмування даного процесу) або ж їх відсутності за підвищених значень ν , близьких до таких у нелегованому сплаві. Однак й такий підхід до проблеми не дає однозначної відповіді. Отже, швидкість руху фронту коміркової реакції має залежати від поведінки домішкових атомів на або перед тим фронтом. У роботі [17] поведінка атомів домішок (пов'язана з горофільністю або горофобністю) характеризується статистичним узагальненими моментами атомів (m_s), їх різницею між домішковим елементом та металом-основою ($m_{s3} - m_{sCu}$) (див. табл.1).

В роботі [18] проведено аналіз впливу легування на комірковий розпад у сплавах свинець-олово та показано, що горофобні (поверхнево-інертивні) домішки гальмують його, тоді як горофільні (поверхнево-активні) – можуть і гальмувати й прискорювати даний процес. До аналізу своїх результатів автори [18] залучають співвідношення, яке описує зміну швидкості міграції фронту коміркової реакції в результаті легування

$$\nu \sim (8V_m s \lambda D_b / RT)^2 (G_c - (2\sigma / l) - (k\gamma / r_c) - G_{br}), \quad (1)$$

де G_c - хімічна рушійна сила процесу; σ та γ - питома поверхнева енергія міжфазних меж та енергія меж зерен; V_m - молярний об'єм сплаву; T - температура старіння; k - співвідношення розподілу домішки у межі та об'ємі зерна; G_{br} - енергія гальмування межі зерна домішкою.

Горофобні домішки підвищують σ та γ , сприяючи тим виникнення високої $G_{br} \sim (1 - k^2)$, загальна рушійна сила буде спадати, а рух фронту коміркової реакції гальмуватися. У випадку ж горофільних домішок їхній вплив на величину ν визначатиметься конкуренцією двох факторів: пониженням σ та γ і підвищенням D_b та G_{br} .

Таблиця 1

Величини ν , $s\lambda D_b$, m_s за 873 К в сплаві Cu-4,35 at.%Ti
з додаванням третього елементу [17]

Вміст третього компонента, ат. %	$\nu \times 10^8$, м/с	$s\lambda D_b$, м ³ /с	$m_s \times 10^9$, Кл/м	$(m_{s3} - m_{sCu}) \times 10^9$, Кл/м
0,5 Ni	10,8	6,08	1,303	0,091
0,5 In	9,0	5,06	0,746	- 0,466
Cu	-	-	1,212	-
4,35 Ti	7,0	3,94	0,751	- 0,461
0,4 Ga	4,7	2,64	1,429	0,217

0,5 Mn	4,5	2,53	1,097	- 0,115
0,5 Co	3,7	2,08	1,260	0,048
0,6 Cr	3,4	1,91	1,200	- 0,012
0,5 Fe	3,1	1,74	1,267	0,055
0,3 Sn	3,1	1,74	0,928	- 0,284
0,3 Zr	1,9	1,07	0,754	- 0,458

З табл. 1 видно, що горофобні (стосовно міді) домішки, такі як галій, кобальт та залізо, гальмують ріст комірок в сплаві Cu-4,35 at.%Ti, тоді як нікель (також горофобний стосовно міді) не понижує, а навпаки, підвищує ν . В [17] це пояснюється тим, що вплив горофобної домішки на поверхневу енергію σ тісно пов'язаний з концентрацією основного легуючого елементу (в нашому випадку титану) в сплаві.

Опис моделі

В даному дослідженні проведемо модельні розрахунки ентальпій змішування в бінарних твердих розчинах та ентальпій сегрегації компонентів на межах фаз для металевих систем на основі міді та нікеля та спробуємо встановити їх зв'язок зі зміною швидкості коміркового розпаду в результаті легування сплаву Cu-4,35 at.%Ti третім компонентом.

Для розрахунку ентальпії концентрованих твердих розчинів враховуємо, що один компонент випадковим чином розчинений в кристалічній ґратці іншого, тоді можливо використати підхід Мієдеми [19]. В такому випадку ентальпія утворення твердого розчину з чистих компонентів є сумою трьох доданків: ΔH^{chem} - хімічної складової енергії взаємодії, $\Delta H^{elastic}$ - пружної енергії і ΔH^{struct} - структурної енергії, яка в свою чергу має відмінні від нуля значення тільки для твердих розчинів з перехідними металами.

$$\Delta H^{form} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{elastic} + \Delta H^{struct} \quad (2)$$

Нехай c_A і c_B концентрації елементів твердого розчину, а c_A^s , c_B^s поверхневі концентрації компонентів на їх поверхнях взаємодії. Поверхні взаємодії – поняття запропоноване Мієдемою для випадку щільного заповнення простору сферами впливу кожного компоненту в бінарному сплаві

$$c_A^s = \frac{c_A V_A^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}}, c_B^s = \frac{c_B V_B^{\frac{2}{3}}}{c_A V_A^{\frac{2}{3}} + c_B V_B^{\frac{2}{3}}}, \quad (3)$$

де V_A, V_B - молярні об'єми.

Розрахунок поверхневої ентальпії $\Delta H^{inter}(AinB)$ і $\Delta H^{inter}(BinA)$ для розчинів елемента А в В та В в А будемо здійснювати за виразом:

$$\Delta H^{chem}(ss) = c_A c_B (c_B^s \Delta H^{inter}(AinB) + c_A^s \Delta H^{inter}(BinA)). \quad (4)$$

Другим доданком є величина ентальпії пружної взаємодії компонентів, яка розраховується через пружну ентальпію розчину А в В і навпаки

$$\Delta H^{elastic}(ss) = c_A c_B (c_B \Delta H^{elastic}(AinB) + c_A \Delta H^{elastic}(BinA)). \quad (5)$$

Значення $\Delta H^{elastic}(AinB)$ і $\Delta H^{elastic}(BinA)$ ми знаходили через об'ємний модуль K_A і модуль зсуву G_B [19]:

$$\Delta H^{elastic}(AinB) = \frac{2K_A G_B (W_A - W_B)^2}{4G_B W_A + 3K_A W_B}, \quad \Delta H^{elastic}(BinA) = \frac{2K_B G_A (W_B - W_A)^2}{4G_A W_B + 3K_B W_A}. \quad (6)$$

Об'єми сфер впливу компонентів W_A , W_B розраховувались за формулами:

$$W_A = V_A + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^A}, \quad W_B = V_B + \alpha \frac{\varphi_A - \varphi_B}{n_{ws}^B}, \quad (7)$$

де n_{ws}^A, n_{ws}^B - густини відповідних елементів; φ_A, φ_B - параметри, що характеризують електронегативність металів; α - емпірична константа:

$$\alpha = 1.5 \frac{V_A^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{n_{ws}^A} + \frac{1}{n_{ws}^B}}. \quad (8)$$

Для розрахунку ентальпії зернограничної сегрегації бінарних сплавів ми використовували модель Мієдеми [19], що включає в себе як розрахунок хімічної ентальпії змішування компонентів, так і ентальпії пружної взаємодії із-за різного розміру атомів. Згідно моделі Мак-Ліна [6] рівноважна концентрація сегрегованих атомів у межі зерна визначається з рівняння:

$$\frac{x_{gb}}{1-x_{gb}} = \frac{x_c}{1-x_c} \exp\left(\frac{\Delta H^{seg}}{kT}\right), \quad (9)$$

де x_{gb} , x_c мольні частки компоненту розчиненої речовини в міжфазних межах і в об'ємі зерен, ΔH^{seg} - ентальпія сегрегації, де її позитивне значення визначає схильність межі зерен до сегрегації.

Перший доданок формули (10) відповідає за міжатомну хімічну компоненту енергії взаємодії [20]

$$\Delta H^{seg} = -0.71 \times \frac{1}{3} \times v \times \left(-\Delta H^{inter}(AinB) - c_0 \gamma_B^S V_B^{\frac{2}{3}} + c_0 \gamma_A^S V_A^{\frac{2}{3}} \right) + \Delta E_{el}, \quad (10)$$

де $c_0 \gamma_A^S V_A^{\frac{2}{3}}$, $c_0 \gamma_B^S V_B^{\frac{2}{3}}$ поверхнева енергія чистого металу, $c_0 = 4,5 \times 10^8$ безрозмірна напівемпірична константа. Другим доданком є ентальпія пружної взаємодії атомів в межі зерен, яка виникає при деформації:

$$\Delta E_{el} = \frac{24\pi N_{AV} K_A G_B r_A r_B (r_A - r_B)^2}{4G_B r_B + 3K_A r_A}, \quad r_A = \frac{3V_A^{\frac{1}{3}}}{4\pi N_{AV}}, \quad r_B = \frac{3V_B^{\frac{1}{3}}}{4\pi N_{AV}}, \quad (11)$$

де - r_A, r_B атомні радіуси компонентів А і В; N_{AV} стала Авогадро.

Результати

Для розрахунку ентальпій змішування всередині зерен бінарних твердих розчинів на основі міді та титану за виразами (2), (4), (5) та ентальпій сегрегації за виразами (10), (11) в межах зерен з врахуванням як хімічної міжатомної взаємодії, так і пружної взаємодії атомів використані дані, що приведено в Таблиці 2.

Таблиця 2

Параметри, що використані для розрахунків [19]

	$V \times 10^{-6}$, м ³ /моль	$r \times 10^{-10}$, М	φ , В	n_{ws} , од. густини	$K \times 10^{10}$, Па	$G \times 10^{10}$, Па
Cu	7,12	1,3849	4,45	3,18	13,1	4,513
Ti	10,58	1,6127	3,8	3,51	10,52	3,934

Ni	6,6	1,3780	5,2	5,36	18,64	7,505
In	15,75	1,8414	3,9	1,6	4,109	0,3728
Ga	11,82	1,6734	4,1	2,25	5,69	3,747
Mn	7,35	1,4283	4,45	4,17	5,967	7,652
Co	6,7	1,4132	5,1	5,36	19,15	7,642
Cr	7,23	1,4205	4,65	5,18	19,03	11,67
Fe	7,09	1,4112	4,93	5,55	16,83	8,152
Sn	16,3	1,8626	4,15	1,9	11,09	1,844
Zr	14	1,7705	3,45	2,8	8,335	3,414

Результати розрахунків приведено в таблицях 3 та 4.

Таблиця 3

Величини розрахованих ентальпій в бінарних сплавах на основі Cu.

	ΔH^{chem} , Дж/моль	$\Delta H^{elastic}$, Дж/моль	ΔH^{form} , Дж/моль	ΔH_m^{chem} , Дж/моль	ΔE_{el} , Дж/моль	ΔH_M^{seg} , Дж/моль
Cu-Ni	-2226,5	787,2	-1439,3	-8280,2	1116,4	-7163,8
Cu-In	-109,0	9591,1	9482,1	12719,7	18149,9	30869,6
Cu-Ti	-9010,1	7628,6	-1381,6	-22659,1	26218,4	3559,3
Cu-Ga	-731,4	8714,3	7982,9	4641,2	52386,9	57028,1
Cu-Mn	3750,0	91,5	3841,5	5533,8	209,8	5743,6
Cu-Co	6377,5	503,8	6881,4	-9215,3	730,7	-8484,5
Cu-Cr	12498,7	0,0	12498,7	-3791,9	60,0	-3731,9
Cu-Fe	12875,5	84,9	12960,4	-6401,3	3,8	-6397,6
Cu-Sn	-319,7	26699,6	26379,9	12043,4	84149,2	96192,6
Cu-Zr	-22613,4	21237,7	-1375,7	-38913,4	81356,2	42442,8

Таблиця 4

Величини розрахованих ентальпій в бінарних сплавах на основі Ti.

	ΔH^{chem} , Дж/моль	$\Delta H^{elastic}$, Дж/моль	ΔH^{form} , Дж/моль	ΔH_m^{chem} , Дж/моль	ΔE_{el} , Дж/моль	ΔH_M^{seg} , Дж/моль
Ti-Ni	-34454,0	11406,0	-23047,9	-6921,1	47573,6	40652,4
Ti-In	357,2	3568,4	3925,6	30904,8	5156,8	36061,6
Ti-Ga	-684,9	723,0	38,1	22635,6	2341,6	24977,2
Ti-Mn	-8159,4	5871,1	-2288,3	18134,6	30255,6	48390,2
Ti-Co	-28190,5	10908,6	-17281,9	-6554,5	45379,8	38825,3
Ti-Cr	-7405,3	8526,8	1121,5	4903,9	40251,9	45155,7
Ti-Fe	-16801,0	9043,2	-7757,8	-2083,9	37105,4	35021,5
Ti-Sn	-253,3	9621,1	9367,7	30002,0	25564,1	55566,0
Ti-Zr	-250,0	3633,3	3383,3	-8089,3	15447,7	7358,4

Для розрахунку густин поверхневої енергії бінарних сплавів (див. табл. 6 та 7) ми застосували узагальнення Бенедіктуса [21] моделі Мієдеми. Для розрахунків використовували поверхневі енергії γ_A , γ_B чистих компонентів бінарного сплаву [19] приведені в таблиці 5, поверхневі концентрації та ентальпії взаємодії компонентів:

$$\gamma_{AB} = c_A^S \gamma_A + c_B^S \gamma_B - c_A^S c_B^S \frac{\Delta H^{inter}(AinB)}{c_0 V_A^{\frac{2}{3}}}. \quad (12)$$

Таблиця 5Поверхневі енергії чистих компонентів γ в твердому розчині:

	Ti	Cu	Ni	In	Ga	Mn	Co	Cr	Fe	Sn	Zr
γ , Дж/м ²	2,1	1,875	2,45	0,675	1,1	1,6	2,55	2,3	2,475	0.675	2

Розраховані густини поверхневої енергії γ_{AB}^0 в межах зерен бінарних сплавів на основі Cu приведені в таблиці 6, на основі Ti - в таблиці 7.

Таблиця 6Густини поверхневої енергії γ_{AB}^0 в сплавах на основі Cu.

	0,5 Ni	0,5 In	4,35 Ti	0,4 Ga	0,5 Mn	0,5 Co	0,4 Cr	0,5 Fe	0,3 Sn	0,3 Zr
γ_{AB}^0	1,8276	1,8154	1,8501	1,8211	1,8234	1,8277	1,8261	1,8267	1,8191	1,8278

Таблиця 7Густини поверхневої енергії γ_{AB}^0 в сплавах на основі Ti.

	0,5 Ni	0,5 In	0,4 Ga	0,5 Mn	0,5 Co	0,4 Cr	0,5 Fe	0,3 Sn	0,3 Zr
γ_{AB}^0	2,1839	1,9157	2,0125	2,072	2,1816	2,1333	2,1581	1,9817	2,0926

Проведемо аналіз для випадку горофобних стосовно міді домішок. З таблиці 1 видно, що галій, кобальт та залізо, гальмують ріст комірок в сплаві Cu-4,35 at.%Ti, тоді як нікель, навпаки, підвищує ν . Для аналізу використаємо випадки додавання до сплаву Cu-4,35 at.%Ti добавок Ni та Co в зв'язку з тим, що розраховані нами ентальпії сегрегації (див.табл. 2 і 3) $\Delta H_{TiNi}^{seg} = 40,6$ кДж/моль та $\Delta H_{TiCo}^{seg} = 38,8$ кДж/моль мають приблизно однакові значення, так як і ентальпії сегрегації на межах зерен $\Delta H_{CuNi}^{seg} = -7,2$ кДж/моль та $\Delta H_{CuCo}^{seg} = -8,5$ кДж/моль. Із-за приблизно однакових атомних радіусів атомів Ni та Co приблизно однаковими є і ентальпії сегрегації за рахунок пружної взаємодії як в об'ємі зерен $\Delta H^{elastic}$, так і в межах зерен ΔE_{el} . З таблиці 4 також видно, що поверхневі енергії чистих Ni та Co приблизно однакові, так як і поверхневі енергії сплавів Cu-0,5 Ni та Cu-0,5 Co і Ti-0,5 Ni та Ti-0,5 Co попарно. Цей наглядний приклад вказує на те, що добавка невеликої кількості Ni до пересиченого сплаву Cu-4,35 at.%Ti майже вдвічі збільшує швидкість коміркового розпаду системи, а добавка невеликої кількості Co навпаки майже вдвічі зменшує її в зв'язку з відмінностями в ентальпіях змішування твердого розчину ΔH^{chem} , що залежать від міжатомної взаємодії в об'ємах зерен фаз. Вказані відмінності приводять до зміни енергії гальмування межі зерна домішками, що потребує розв'язання дифузійної задачі перерозподілу компонентів як перед фронтом коміркового розпаду, так і поперек нього в рухомій межі фаз [22].

Висновки

Для опису експериментально встановлених даних про вплив третього компоненту на швидкість руху межі коміркового розпаду пересичених бінарних сплавів вперше використано термодинамічний підхід Мієдеми та його узагальнення до розрахунку

ентальпії сегрегації в межах зерен з врахуванням як енергій міжатомної взаємодії, так і енергій пружної взаємодії, зв'язаних з відмінностями в атомних розмірах. Встановлено, що у випадку додавання до бінарної системи атомів третього компонента з приблизно однаковими атомними радіусами, прискорення або гальмування фронту коміркового розпаду скоріше всього зв'язане з відмінностями коефіцієнтів дифузії атомів перед фронтом реакції, та, відповідно, з різними значеннями гальмівної сили, що діє на рухому межу фаз.

В наступних дослідженнях планується провести подальше узагальнення отриманих результатів дослідження для потрібних систем та визначати вплив поверхневих енергій, енергій змішування та ентальпії сегрегації компонентів на швидкість руху границі зерна як в випадку горофільних, так і горофобних добавок компонентів до бінарної системи. Планується побудувати моделі гальмувального впливу добавок третього компонента на швидкість міжфазного фронту в результаті розрахунку відповідних дифузійних задач як у фронті перетворення, так і в об'ємі зерен.

Подяки

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Лариков Л. Н. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов / Л. Н. Лариков, О. А. Шматко. – К. : Наукова Думка, 1976. – 259 с.
2. Zieba P. Local Characterization of Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions / P. Zieba. – Cracow : Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science, 2001. – 368 p.
3. Kirchheim R. Grain coarsening inhibited by solute segregation / R. Kirchheim // *Acta Mater.* – 2002. – Vol. 50. – P. 413–419.
4. Darling K. A. Thermal stability of nanocrystalline Fe–Zr alloys / K. A. Darlind, B. K. van Leeuwen, C. C. Koch, R. O. Scattergood // *Mater. Sci. Eng., A* – 2010. – Vol. 527. – P. 3572–3580.
5. Lejcek P. Grain Boundary Segregation in Metals / P. Lejcek. – Springer : Heidelberg, Germany, 2010. – 252 p.
6. McLean D. Grain Boundaries in Metals / D. McLean. – London : Oxford Univ., 1957. – 346 p.
7. Wynblatt P. Anisotropy of Segregation at Grain Boundaries and Surfaces / P. Wynblatt, D. Chatain // *Metall. and Mat. Trans. A*, – 2007. – Vol. 38, №2. – P. 438–439.
8. Wynblatt P. Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation / P. Wynblatt, R. C. Ku // *Surface Science*, – 1977. – Vol. 65. – P. 511–523.
9. Guttman M. Grain boundary segregation, two dimensional compound formation and precipitation / M. Guttman // *Met. Trans.* – 1977. – Vol. 8A. – P. 1383–1393.
10. Cahn J. W. The Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion / J. W. Cahn // *Acta metallurgica*, – 1962. – Vol. 10, № 9. – P. 789–794.
11. Hillert M. A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys / M. Hillert, B. Sundman // *Acta Metall.* – 1976. – Vol. 24. – P. 731.
12. Rabkin E. On dynamic segregation in the discontinuous precipitation reaction / E. Rabkin, W. Gust, Y. Estrin // *Scripta Mater.* – 1997. – Vol. 37. – P. 119–124.
13. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ – М. : Машиностроение, 1991. – 448 с.

14. Cahn J. W. The Kinetics of Cellular Segregation Reactions / J. W. Cahn // Acta. Met. – 1959. – Vol. 7. – P. 18–27.
15. Ляшенко Ю. А. Модель ячеистого распада сплавов на основе баланса и максимума производства энтропии / Ю. А. Ляшенко // Письма в ЖТФ, – 2004. – Vol. 30, № 3. – P. 54–63.
16. Aaronson H. I. On the turnbull and the cahn theories of the cellural precipitation / H. I. Aaronson, Y. C. Liu // Scr. Met. – 1968. – Vol. 2., № 1. – P. 1–17.
17. Гаценко Т. С. Вплив третього елементу на швидкість коміркового розпаду в сплаві Cu-4,35 ат. %Ti / Т. С. Гаценко, Ю. О. Ляшенко, О. А. Шматко // Вісник Черкаського національного університету. – 2013. – Вип. 269. – С. 31–37.
18. Афанасьев Н. И. Влияние примесей на скорость прерывистого распада сплавов Pb-Sn / Н. И. Афанасьев, Т. Ф. Елсукова // ФММ. – 1984. – Вып. 57, № 1. – С. 96–102.
19. Bakker H. Enthalpies in Alloys – Miedema's Semi-Empirical Model / H. Bakker // Switzerland : Trans Tech Publications Ltd, 1998. – 78 p.
20. Murdoch A. Design of a Stable Nanocrystalline Alloy / A. Murdoch – Cambridge, Massachusetts : Massachusetts Institute of Technology, 2013. – 216 p.
21. Benedictus R. Thermodynamic model for solid-state amorphization in binary systems at interfaces and grain boundaries / R. Benedictus // Lab. of Mat. Sci., Delft University of Technology. – Rotterdamseweg, 1996. – P. 17.
22. Ляшенко Ю. О. Моделирование влияния сегрегации на рух меж зерна на прикладі коміркового розпаду / Ю. О. Ляшенко, Л. І. Гладка, І. О. Шматко // Металлофізика и новейшие технологии. – 2012. – Vol. 12. – С. 1693–1713.

Аннотация. Ю.О. Ляшенко, С. И. Деревянко, О.А. Шматко. Расчет влияния добавления третьего компонента к системе Cu-Ti на энергию сегрегации в процессах ячеистого распада. Проанализировано влияние добавления третьего компонента (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn и Zr) на величины энергий сегрегации в объеме фаз и в межфазных границах металлических поликристаллических систем Cu-4,35 ат. % Ti, распадающихся по ячеистому механизму. Расчет энтальпий сегрегации проведен с учетом энергий межатомного и упругого взаимодействия атомов разного сорта. Характерной добавкой, что ускоряет скорость ячеистого распада сплава Cu-4,35 ат. % Ti является добавка Ni в противовес добавке Co, которая замедляет эту скорость. С модельных расчетов энтальпий смешения в объеме зерен и в межфазных границах установлено, что в случае добавок Ni и Co в сплав Cu-4,35 ат. % Ti существенно различны лишь энтальпии смешения в объеме зерен фаз. Установленные особенности важны для построения модели динамической сегрегации и ее влияния на скорость ячеистого распада тройных систем.

Ключевые слова: сегрегация, поверхностная энергия, миграция границ зерен, диффузия, ячеистый распад.

Summary. Yu.O. Lyashenko, S.I. Derev'yanko, O.A. Shmatko. The calculation influence addition of the third component to system Cu-Ti on segregation energy in processes of the cellular decomposition. Analysis of the influence of the third component addition on grain boundary mobility in alloys is one of the important problems of the phase transformation kinetics. Segregation of atoms on grains and interfacial boundaries is an important factor that influences the thermodynamic stability of polycrystalline structures. We consider the influence of the addition of the third element (Ni, In, Ga, Mn, Co, Cr, Fe, Sn and Zr) on the values of the segregation energies in the volume of the grains and on segregation energies at the interphase boundaries of the metallic polycrystalline systems. We treat the Cu-

Ti system at the low homologous temperature as a model system. For description of the experimental data about influence of the third component addition on the rate of the grain boundary velocity at the cellular decomposition the Miedema thermodynamic approach is used. In such case the enthalpy of formation of solid solution from the pure components is the sum of three terms: interatomic interaction energy, structural energy and elastic energy. Calculation of the enthalpy of the grain boundary segregation includes both the calculation of the chemical enthalpy of mixing of components and enthalpy of elastic interaction depending on the different size of atoms.

We evaluated of the enthalpies of segregation taking into account the energies of interatomic and elastic interaction of atoms of different kind. It was found that Ni addition enhances the cellular decomposition rate of Cu-4.35at%Ti alloy whereas Co addition reduces this rate. We estimated the enthalpies of mixing in the bulk of grains and in the grain boundary interphases and found that with addition of Ni or Co in the Cu-4.35at%Ti alloy the enthalpies of mixing in the bulk of grains differ significantly. The peculiarities revealed in this study are important for construction of the model of the dynamic segregation and its influence on the cellular decomposition rate in the ternary systems.

Keywords: segregation, surface energy, grainboundary migration, diffusion, cellular decomposition.

Одержано редакцією 12/09/2014

Прийнято до друку 20/11/2014

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ У ФІЗИЦІ

УДК 538.911: 539.264: 621.9: 539.261

PACS 64.70.Nd, 61.48.-с, 81.20.Wk, 05.10.Ln

О.Д. Рудь, І.М. Кір'ян, Р.М. Ніконова, В.І. Ладьянов, А.М. Лахник**ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРНОГО СТАНУ ФУЛЕРЕНІВ C_{60} В ПРОЦЕСІ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ ОБЕРНЕНИМ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

В роботі досліджено структурні зміни, які відбуваються в фулеренах C_{60} при механоактиваційній (МА) обробці. На основі модельних атомних конфігурацій, реконструйованих оберненим методом Монте-Карло, встановлено кількісні характеристики ближнього і середнього атомного порядку, які описують структуру фулериту C_{60} у вихідному стані та після механоактивації. Показано, що після 14 годинної МА обробки в структурі отриманого матеріалу домінують 3-кутні атомарні «кільця», наявність яких свідчить про повну аморфізацію кристалічних фулеренів. За результатами методу радіального розподілу атомів встановлено, що продукти механоактивації характеризуються графітоподібним типом ближнього порядку.

Ключові слова: Фулерени C_{60} , середній атомний порядок, механоактиваційна обробка, обернений метод Монте-Карло.

Вступ

Вуглецеві наноматеріали знайшли широке застосування в різних галузях промисловості. До багатообіцяючих з точки зору практичного застосування алотропних форм вуглецевих наноматеріалів відносяться його молекулярні форми – фулерени. В роботах [1-2] встановлено позитивний вплив добавки фулерену C_{60} до промислового мастила на протизносні та антифрикційні властивості вузлів тертя (сталь по міді і сталь по сталі). В цих умовах матеріали піддаються впливу високих температур, тисків та механічних навантажень. Існує ряд робіт, в яких проводилося дослідження стійкості та структурні зміни в фулеренах $C_{60/70}$ при механоактиваційній обробці [3-4]. Однак дослідження були проведені на якісному рівні без встановлення кількісних характеристик локальної структури отриманих матеріалів.

Виходячи з цього мета, роботи полягає у встановленні параметрів, які описують структурні зміни локального атомного оточення, що відбуваються в кристалічних зразках фулеренів C_{60} в процесі механоактиваційної обробки в планетарному млині.

Матеріали і методи дослідження

У якості вихідного матеріалу в роботі були використані фулерени C_{60} , виготовлені у Фізико-технічному інституті УрВ РАН за традиційним методом електродугового випаровування графітових електродів з подальшою екстракцією толуолом в апараті Сокслета. Фулерени C_{60} масою $\sim 6,7$ г та 15 кульок з нітриду кремнію завантажувалися в розмелювальний сталевий контейнер, футерований нітридом кремнію. Розмелювання проводилося в атмосфері аргону на лабораторному планетарному млині Fritsch Pulverisette P-6 при кімнатній температурі протягом 1, 3, 8 та 14 годин. Швидкість обертання становила 400 оборотів за хвилину протягом всіх експериментів. Співвідношення маси кульок до маси зразка – 30:1. Після кожної зупинки відбиралася невелика кількість порошку для проведення структурних досліджень. Отримані порошки не містять домішок відповідно до хімічного аналізу.

Рентгеноструктурні дослідження проводилися на лабораторних дифрактометрах в CuK_α та монохроматизованому MoK_α – випромінюваннях з використанням геометрії Брега-Брентано та Дебая-Шерера, відповідно. Для детального вивчення динаміки структурних змін в фулеритах C_{60} з експериментальних рентгенівських даних методом радіального розподілу атомів [5, 6] було розраховано структурні фактори, на основі яких відбувалася реконструкція атомних конфігурацій фулеренів у вихідному стані та після механоактиваційної обробки. Для отримання модельних атомних конфігурацій використовували пакети програм RMCrow v.2.4 та RMCA v. 3.14, алгоритм роботи яких описаний в роботах [7-9]. Всі модельні конфігурації включали 6480 атомів вуглецю, розташованих в модельному кубі ($3 \times 3 \times 3$ елементарних комірок в кожному напрямку) з розміром $L=42,78 \text{ \AA}$. Для уникнення перекриття атомів мінімальне їх зближення було вибрано в місці перетину лівого схилу першого максимума експериментальної функції радіального розподілу атомів з віссю абсцис. Таким чином, мінімальна відстань між атомами вуглецю була встановлена як $r_{\text{C-C}}=1,25 \text{ \AA}$, що задовольняє рекомендації [7].

Результати та їх обговорення

На дифракційних спектрах (рис. 1а), отриманих в CuK_α випромінюванні, по мірі збільшення часу розмелювання спостерігається поступова аморфізація вихідного зразка. Після 8 годин механоактивації (МА) відбувається повна аморфізація кристалічної ґратки фулеритів, а подальше збільшення часу розмелювання до 14 годин призводить до деструкції молекул фулеренів з формуванням аморфного вуглецю з переважно графітоподібним ближнім атомним порядком. Це підтверджується наявністю широкого максимуму в області $2\theta \sim 25,3^\circ$, властивого аморфному графіту.

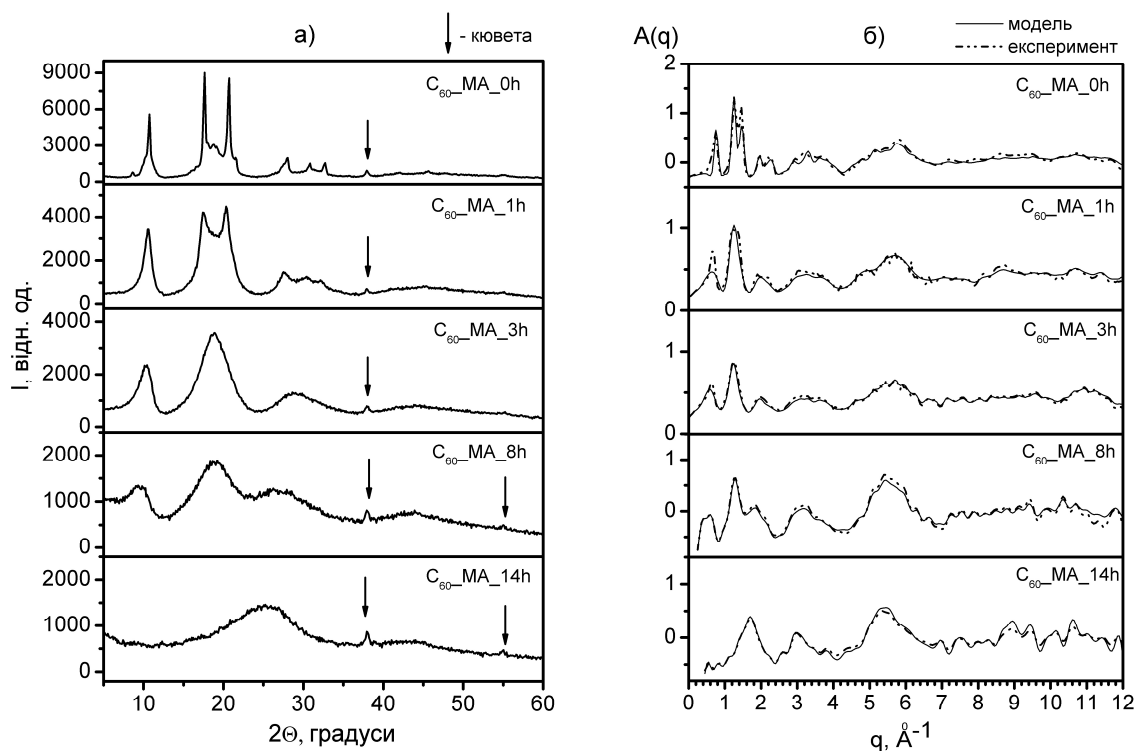


Рис. 1. а – фрагменти дифрактограм та б – структурний фактор $A(q)$ фулеритів C_{60} у вихідному стані та після механоактиваційної обробки, Cu K_α – випромінювання.

Традиційним методом дослідження структури аморфних матеріалів є метод радіального розподілу атомів, в основі якого лежить залежність між функцією радіального розподілу атомної густини та інтенсивністю когерентного розсіяння рентгенівських променів. За рентгенівськими дифрактограмами, отриманими в MoK_α -випромінюванні, були розраховані структурний фактор і функція радіального розподілу атомів вуглецю в фулеренах C_{60} , механоактивованих протягом різного часу. Структурний фактор вихідного зразка характеризується наявністю трьох інтенсивних ліній: $s_1 = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$, $s_2 = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ і $s_3 = 1,44 \text{ \AA}^{-1}$, які за положенням відповідають кристалічному фулериту C_{60} . Після 1 часу розмелювання лінії s_2 і s_3 починають розширюватися, а після 3 годин об'єднуються в одну дуже широку лінію з положенням максимуму $s'_2 = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$. На структурному факторі після 8 годин МА окрім лінії s'_2 з'являється мало інтенсивна лінія, $s''_2 = 1,85 \text{ \AA}^{-1}$. Після 14 годин обробки структурний фактор характеризується наявністю лінії $s_1 = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$, яка за положенням відповідає графітовій складовій. З цього випливає, що 14 годинна МА обробка призводить до утворення вуглецевого наноматеріалу (ВНМ) з графітоподібним типом ближнього порядку.

Використовуючи експериментальні структурні фактори, оберненим методом Монте-Карло (ОМК) були згенеровані модельні конфігурації атомів вуглецю при різних режимах МА обробки фулеренів. Вихідна конфігурація у кожному випадку представляла собою кристалічну структуру фулериту C_{60} . На кожній ітерації один атом випадковим чином зміщувався відносно свого положення на $0,2 \text{ \AA}$, в результаті чого отримувалася нова конфігурація, для якої розраховувалася парна функція радіального розподілу атомів за методикою [7]. Для кожної ітерації розраховувався коефіцієнт розбіжності між модельним та експериментальним структурними факторами. Процедура ОМК тривала до тих пір, доки коефіцієнт розбіжності не переставав зменшуватися і не починав коливатися навколо одного значення. Узгодженість між експериментальним та розрахунковим структурними факторами (рис. 1б) вказує на те, що модельна конфігурація атомів відповідає реальній структурі матеріалу.

Для отриманих конфігурацій атомів вуглецю в процесі моделювання за методичною формулою [10] були розраховані розподіли валентних кутів зв'язку (рис. 2а). Розподіл валентних кутів зв'язку між атомами вуглецю для фулеренів C_{60} у вихідному стані характеризується одним широким максимумом, який розкладається на дві компоненти з положеннями $\sim 110^\circ$ і $\sim 117^\circ$, які є близькі до табличних – 108° і 120° . Після МА обробки протягом 1 години на розподілі кутів зв'язку максимуми, властиві фулеренам C_{60} , залишаються на своїх місцях, але крім них з'являється неінтенсивний широкий асиметричний максимум в положенні $\sim 60^\circ$, який вказує на те, що в структурі молекул в процесі МА відбуваються зміщення атомів відносно свого рівноважного положення.

Після 3 годин розмелювання інтенсивність максимумів, які відповідають фулеренам C_{60} , зменшується, а максимум при 60° зростає (рис. 2а), що свідчить про часткове руйнування молекул C_{60} . Подальше збільшення часу механоактиваційної обробки призводить до повного зникнення на кутовому розподілі максимумів, характерних для структури фулеренів. Розподіл приймає вигляд, типовий для вуглецевих матеріалів в аморфному стані [11].

Відповідно до літературних джерел [12], структуру неупорядкованих матеріалів коректніше описувати, визначаючи середній тип атомарного порядку, який розповсюджується не лише на першу координаційну сферу, як це прийнято при визначенні ближнього порядку, а й на наступні координаційні сфери – на відстань до 1-2 нм. Для кількісної характеристики середнього порядку було введено критерій Ш. Кінг [13], який дозволяє визначити характерні для матеріалу атомні конфігурації у

вигляді замкнених «кілець» (полігонів) в ансамблі атомів. «Кільця» утворюються в результаті об'єднання атомів у межах максимальної довжини хімічного зв'язку. Розмір кільця n в сітці визначається кількістю кутів.

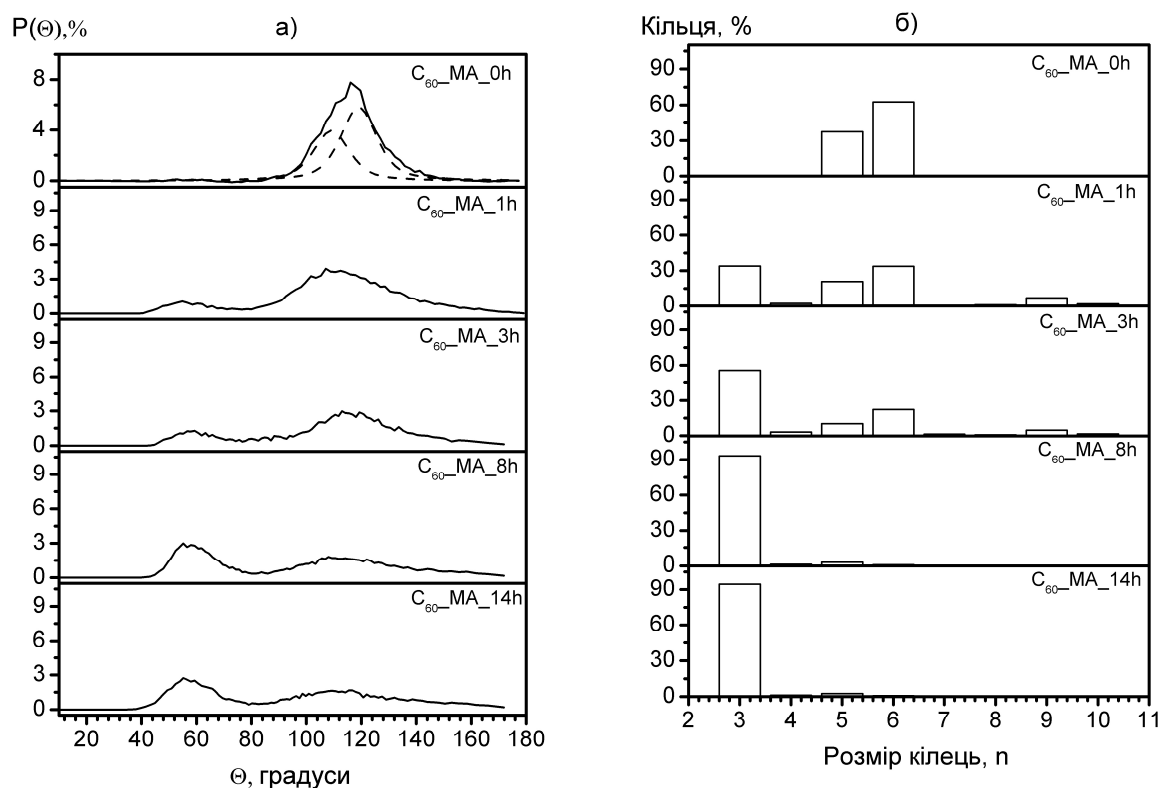


Рис. 2. Розподіли а – валентних кутів зв'язку та б – «кілець» за розмірами (n – кількість кутів) для згенерованих методом ОМК конфігурацій атомів вуглецю в фулеренах C_{60} в вихідному стані та після механоактиваційної обробки.

Використовуючи критерій Ш. Кінг, було побудовано розподіли атомарних «кілець», які характеризують молекулу C_{60} у вихідному стані, та проаналізовано динаміку їх змін після механоактиваційної обробки (рис. 2,б). З приведених результатів видно, що у структурі фулеренів у вихідному стані домінують 5- та 6-кутні «кілець», які утворюють молекулу C_{60} . Після 1 години МА на розподілі окрім 5- та 6-кутні «кілець» з'являються 3-кутні фрагменти. При 3 годинах розмелювання продовжує зростати кількість 3-кутних «кілець», а відсоток 5- і 6-кутних зменшується, тобто проходить взаємна заміна одних структурних одиниць на інші, що вказує на процес аморфізації, який проходить в фулеренах. На розподілах розрахованих для модельних конфігурацій фулеренів, підданих МА обробці протягом 8 та 14 годин, домінують 3-кутні «кілець», що свідчить про повну аморфізацію вихідних матеріалів.

Висновки

На основі експериментальних (радіального розподілу атомів) і розрахункових (обернений метод Монте-Карло) методів проведено реконструкцію структурного переходу фулеренів C_{60} з кристалічного стану в аморфний в процесі механоактиваційної обробки та визначено кількісні характеристики локального ближнього порядку в розташуванні атомів вуглецю.

Статистичний аналіз атомарних кілець при вивченні динаміки переходу фулеренів C_{60} з кристалічного стану в аморфний показав, що в вихідному стані атоми вуглецю

об'єднуються в 5- і 6-кутні полігони, які утворюють молекулу C_{60} . На початковій стадії механоактивації (1-3 години) молекула C_{60} частково розпадається на окремі атоми, які об'єднуються в 3-кутні «кільця» а частка 5- і 6-кутних зменшується. При більш тривалому часі механоактивації молекула C_{60} повністю розпадається на окремі атоми, які об'єднуються в межах довжини хімічного зв'язку в 3-кутні «кільця» (полігони), властиві вуглецевим матеріалами в аморфному стані.

Література

1. Tochil'nikov D. G. Influence of C_{60} -containing additives in lubricant oil on the optimization of wear processes in the boundary friction of metals / D. G. Tochil'nikov, B. M. Ginzburg // Technical Physics. – 1999. – Vol. 44. – Is. 6. – P. 700–703.
2. Ginzburg B. M. Effect of C_{60} fullerene, fullerene-containing soot, and other carbon materials on the sliding edge friction of metals / B. M. Ginzburg, M. V. Baidakova, O. F. Kireenko [et. al.] // Technical Physics. – 2000. – Vol. 45. – Is. 12. – P. 1595–1603.
3. Lad'yanov V. I. Deformation-induced changes in the structure of fullerenes $C_{60}/70$ during their mechanical activation / V. I. Lad'yanov, R. M. Nikonova, N. S. Larionova [et. al.] // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55. – Is. 6. – P. 1319–1324.
4. Глазков В. П. Нейтронодифракционные исследования механоактивированных фуллеренов / В. П. Глазков, С. С. Агафонов, И. Ф. Кокин [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8. – № 2. – С. 439–444.
5. Rud A. D. Synthesis of carbon nanomaterials using high-voltage electric discharge techniques / A. D. Rud, N. I. Kuskova, L. I. Ivaschuk, L. Z. Boguslavskii, A. E. Perekos // Nanomaterials / ed. by M. M. Rahman. // InTech. – Rijeka, 2011 – Chap. 5. – P. 99–116.
6. Алексеев А. Д. Атомная структура природных углей / А. Д. Алексеев, Г. М. Зелинская, А. Г. Ильинский [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 3. – С. 35–52.
7. RMC-Forum. – Access : <http://www.rmc-forum.org/Downloads>
8. Keen D. A. Reverse Monte Carlo modeling of crystalline disorder / D. A. Keen, M. G. Tucker, M. T. Dove // J Phys : Condens Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. S15–S22.
9. Mallegård A. Recent developments of the RMCPOW method for structural modeling / A. Mallegård, R. L. McGreevy // Chem. Phys. – 2000. – Vol. 261. – № 1–2. – P. 267–274.
10. Cheng Y. Q. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses / Y. Q. Cheng // Progress in materials science. – 2011. – № 56. – P. 379–473.
11. Rud A. D. Quantitative analysis of the local atomic structure in disordered carbon / A. D. Rud, I. M. Kiryan // J Non-Cryst Solids. – 2014. – № 38. – P. 1–7.
12. Wang C.C. Short-to-medium range order of Al–Mg metallic glasses studied by molecular dynamics simulations / C. C. Wang, C. H. Wong // Journal of alloys and compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 10222–10229.
13. Roux S. Le ISAACS – interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems / S. Le Roux, V. Petkov // J. Appl. Cryst. – 2010. – № 43. – P. 181–185.

Аннотация. *А.Д. Рудь, И.М. Кирьян, Р.М. Никонова, В.И. Ладынов, А.М. Лахник. Изучение структурного состояния фуллеренов C_{60} в процессе механоактивации обратным методом Монте-Карло. В работе исследованы структурные изменения, которые происходят в фуллеренах C_{60} при механоактивационной (МА) обработке. На основе модельных атомных конфигураций, реконструированных обратным методом Монте-Карло, установлены количественные характеристики ближнего и среднего атомного порядка, которые описывают*

структуру фуллерита C_{60} в исходном состоянии и после механоактивации. Показано, что после 14 часовой МА обработки в структуре полученного материала доминируют 3-угольные атомарные «кольца», наличие которых свидетельствует о полной аморфизации кристаллических фуллеренов. По результатам метода радиального распределения атомов установлено, что продукты механоактивации характеризуются графитоподобным типом ближнего атомного порядка.

Ключевые слова: фуллерены C_{60} , средний атомный порядок, механоактивационная обработка, обратный метод Монте-Карло.

Summary. *A.D. Rud, I.M. Kirian, R. M. Nikonova, V. I. Lad'yanov, A.M. Lakhnik. The study of structural state of fullerenes C_{60} in the process of ball-milling treatment by reverse Monte-Carlo method. The structural changes that occur in fullerenes C_{60} at mechanical activation processing are studied. Based on model atomic configurations obtained by reverse Monte Carlo method, the quantitative characteristics describing the structure of fullerite C_{60} in the initial state and after ball-milling are established.*

The bond angles distributions for the reconstructed atomic configurations in fullerenes C_{60} in the initial state and ball-milled ones were calculated. It was shown that it is characterized for the pristine fullerenes C_{60} by a broad maximum, which decomposes into two components with the positions of ~ 110 and $\sim 117^\circ$. It stays in place after ball-milling treatment for 1 hour, but a low intensive broad asymmetric maximum with position of $\sim 60^\circ$ appears, what indicates displacements of carbon atoms from equilibrium positions in the structure of molecules C_{60} . Further increase of milling time results in disappearance of maxima characteristic of structure of the molecule. The distribution takes the form typical for carbon materials in the amorphous state.

Statistical analysis of atomic rings in the structure of ball-milled fullerenes was performed using S. King criterion. The pristine molecule of C_{60} is characterized by 5- and 6-fold rings. At the initial stage of ball-milling treatment (1-3 hours) the molecules partially decomposes into individual atoms, what results in appear of essential amount of 3-fold rings with simultaneous decrease of the percentage of 5- and 6-fold ones. After 14 hours of the processing, 3-fold rings are dominated in the carbon material produced, what indicates full amorphization of fullerenes C_{60} . Using the method of radial distribution function, it is found that amorphous carbon possesses graphite-like type of short-range order.

Keywords: fullerenes C_{60} , medium-range order, ball-milling treatment, reverse Monte-Carlo.

Одержано редакцією 11/10/2014

Прийнято до друку 19/11/2014

Д.О. Зраєв, С.В. Корнієнко

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РОСТУ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО З'ЄДНАННЯ В СИСТЕМІ МІДЬ-ОЛОВО ПРИ ЕЛЕКТРОМІГРАЦІЇ

Проведено експериментальне дослідження кінетику росту нової фази в системі мідь-олово при електроперенесенні. Показано, що ріст фази на аноді відбувається швидше ніж на катоді. Кінетика росту фази відповідає лінійному часовому закону.

Ключові слова: реакційна дифузія, бінарна система, електроперенесення, кінетика росту.

Вступ

Сучасні тенденції розвитку комп'ютерної техніки, – зменшення розмірів інтегральних мікросхем, збільшення їх потужності, та зростання щільності елементів, – призвели до суттєвого прояву явища електроперенесення. Саме з цим пов'язана проблема часткового чи повного руйнування лютневих з'єднань, та замикання провідників в приладах мікроелектроніки.

Електричний струм великої густини також суттєво впливає на процес утворення інтерметалічних сполук між кульками люті і мідною підкладкою (flip-chip technology в електроніці), а також на механічні та електричні властивості таких з'єднань, тому зараз продовжує досить інтенсивно вестись робота по вивченню реакційної дифузії в системах: мідь–лють і нікель–лють при густині струму 10^8 А/м² і вище [1-7].

Експериментально встановлено, що пропускання постійного струму в процесі реакційної дифузії може впливати не тільки на кінетику росту фаз, але навіть на фазовий склад зони. Перша відома модель фазоутворення і конкуренції інтерметалічних фаз у присутності зовнішнього струму була запропонована Гуровим і Гусаком [8]. З неї слідує, що електроміграція призводить до поступової зміни кінетики росту ширини інтерметалічного з'єднання: від параболічної ($\Delta x^2 \sim t$) до лінійної ($\Delta x \sim t$) у випадку коли напрямок електричного струму сприяє росту фази (напрямок руху електронів співпадає з напрямком дифузії найбільш рухливого компонента). Як що ж електричний струм перешкоджає росту нової фази (напрямок руху електронів протилежний до напрямку дифузії найбільш рухливого компонента), то ріст фази постійно сповільнюється поки зовсім не припиниться. Ці висновки були експериментально підтверджені в роботах [9-10] для густин струмів 5×10^6 А/м².

Однак, існує багато робіт, в яких ріст інтерметалічного з'єднання при електроміграції відбувається лише за параболічним законом [1-7]. Особливістю цих експериментів є те, що анод і катод з'єднані між собою спільним шаром люті — саме така конструкція реалізується при з'єднанні елементів з підкладкою в електроніці.

В роботі [11] при дослідженні вплив ефекту полярності на кінетику утворення та росту інтерметалічного з'єднання в системі Cu–Sn була використана принципово нова схема експерименту. Мідні електроди, на яких відбувається реакційна дифузія, не були сполучені між собою спільним шаром олова. При такій конструкції досліджуваного зразка, інтерметалічні з'єднання на електродах росли за лінійним часовим законом, як і передбачно в роботі [8]. Був також отриманий і несподіваний результат: фаза на обох електродах росла швидше, ніж у випадку, коли струм був відсутнім, хоча згідно теорії, що і підтверджується численними експериментами, ріст фази при відсутності електричного струму повинен бути більшим ніж на катоді, але меншим ніж на аноді (для досліджуваної в експерименті системи). Одним з можливих пояснень такого

результату може бути те, що в наслідок проходження електричного струму виділяється тепло в зоні контакту електродів з люттю, і температура в дифузійній зоні буде вищою, ніж у пічці. Тому, щоб коректно співставляти результати експерименту зі струмом і без нього, відпал для останнього, слід проводити за більш високої температури. Задля з'ясування причин такої кінетики росту нової фази при та без електроміграції в даній роботі було проведено нове дослідження росту інтерметалічного з'єднання в системі Cu–Sn.

Методика проведення експерименту

Для виготовлення зразка було використано: 2 мідні дротинки, гранульоване чисте олово, залізна пластинка, що служила провідною підкладкою для дротинок. Поперечний переріз використаних в експерименті дротинок $d = 0.204$ мм.

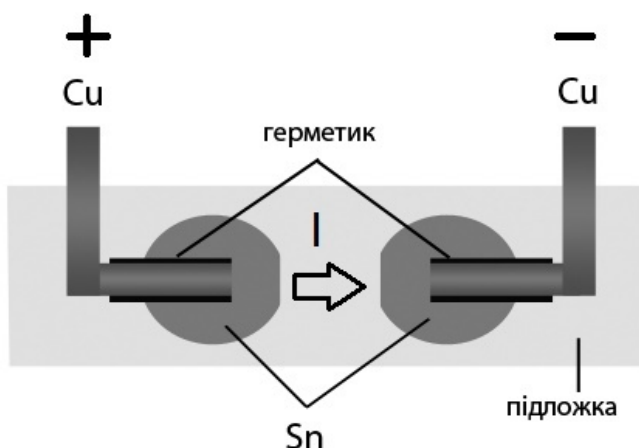


Рис. 1. Схема зразка для дослідження електроміграції в системі мідь-олово.

За допомогою чистого олова мідні дротинки, зі сторони пошліфованого торця, були залужені та припаяні до залізної пластинки так, щоб між торцем дротинки і залізом був прошарок олова. Кульки олова, на кожному контакті, були масою 255 мг. Їх розташовують так, щоб кульки від двох дротинок не контактували, що виключає перенесення атомів міді від одного електроду до іншого через спільний прошарок олова (Рис. 1).

До однієї дротинки було підведено «+», а до іншої «-» від джерела постійного струму. Ізоляція мідних зразків та додатково нанесений герметик забезпечували проходження струму тільки через поперечний переріз дротини, через чітку границю «мідь-олово», що дозволило контролювати густину струму та підібрати потрібний для дослідів струм.

Відпал проводився для таких часів: 20 год., 30 год., 50 год., 60 год., 70 год., 80 год., 100 год. при температурі 175 °C та при густині струму — 10^8 А/м².

Вивчення мікроструктури інтерметалідів проводилося за допомогою металографічного мікроскопу ПМТ-3, який забезпечував збільшення в 488 разів.

Підготовка мікрошліфа зразка включала: механічну обробку за допомогою абразивного паперу «Р 100» – «Р 3000», полірування на обертальному верстаті з використанням дрібнодисперсного розчину Cr₂O₃, травлення у реактиві, промивання у воді та підсушування.

Для мікротравлення шліфів було використано наступний травник: 3 мл HNO₃ + 97 мл C₂H₅OH (процес тривав протягом 40 с) [12].

В результаті експерименту в дифузійній зоні, що виникла на кожному з контактів Cu–Sn, ростуть дві фази Cu₃Sn і Cu₆Sn₅. Оскільки фаза Cu₃Sn достатньо вузька, то для аналізу вважалося, що росте одне з'єднання (Cu₃Sn + Cu₆Sn₅). Такий крок був

обумовлений малою шириною фази Cu_3Sn . Аналогічний підхід для аналізу результатів експерименту був застосований у роботі [2].

Визначення середньої ширини з'єднання ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) здійснено шляхом аналізу цифрових фото дифузійної зони за допомогою програми Adobe Photoshop CS5.

Результати експерименту та їх аналіз

Ширина інтерметаліду ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) на аноді є суттєво більшою ніж на катоді (рис. 2, 3, 4, 5), що є проявом ефекту полярності при реакційній дифузії під дією постійного електричного струму.

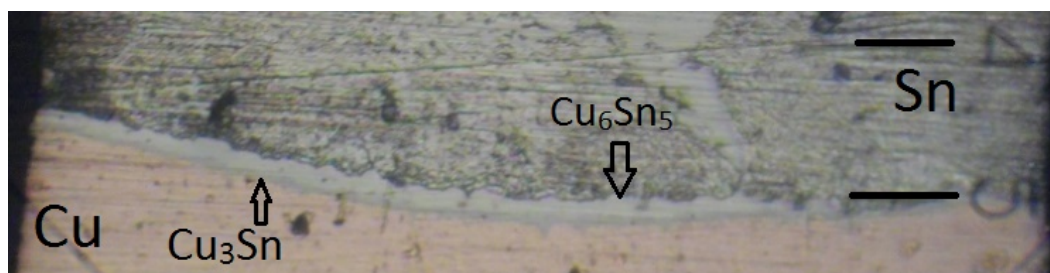


Рис. 2. Вигляд дифузійної зони системи Cu–Sn. Катод.
Час відпалу 30 год, температура 175 °C, густина струму 10^8 A/m^2 .

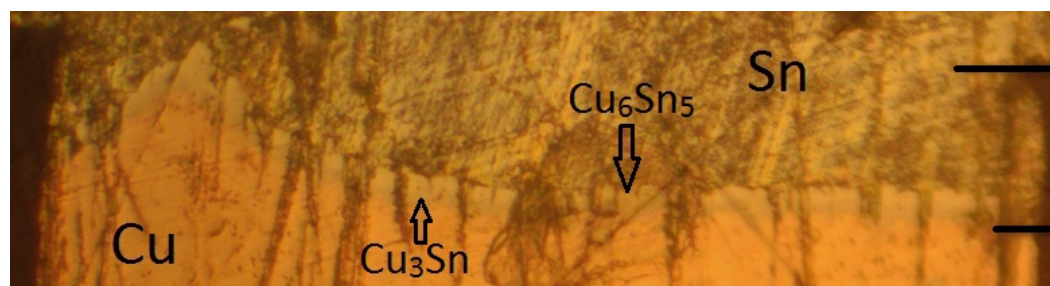


Рис. 3. Вигляд дифузійної зони системи Cu–Sn. Анод.
Час відпалу 30 год, температура 175 °C, густина струму 10^8 A/m^2 .

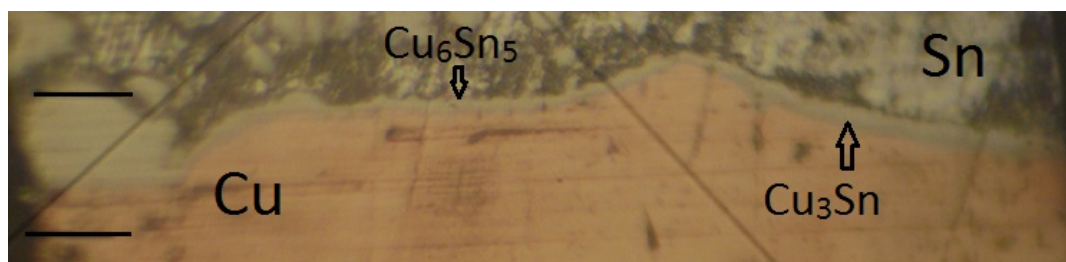
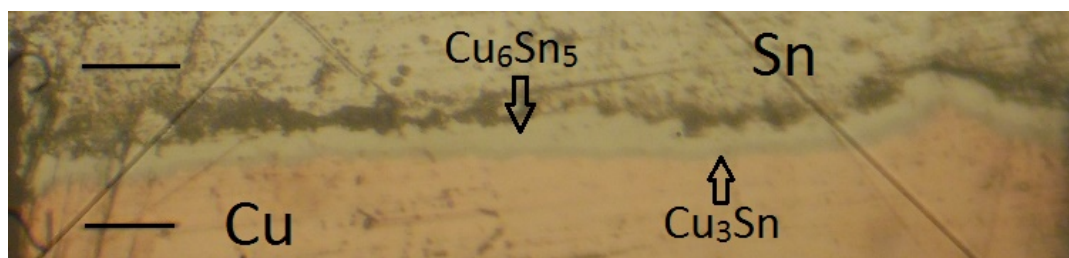


Рис. 4. Вигляд дифузійної зони системи Cu–Sn. Катод.
Час відпалу 80 год, температура 175 °C, густина струму 10^8 A/m^2 .



Залежності ширини фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) від часу проведення експерименту має лінійний характер ($\Delta x \sim t$) як на катоді, так і на аноді (рис. 6). На зразках без проходження струму фаза росте за параболічним часовим законом ($\Delta x^2 \sim t$). Ріст фази на катоді відбувається повільніше ніж у зразку відпал якого здійснювався при 190°C . Якщо відпал зразка без струму відбувається за температури 175°C , то фаза на катоді росте швидше [11]. Це можна пояснити, тим що реальна температура в області дифузійної зони, за рахунок додаткового нагріву який викликаний проходженням електричного струму становить 190°C [13].

У більшості робіт з електроміграції досліджуються зразки, що мають електроди які з'єднані спільним прошарком люті. В експериментах з такими зразками нова фаза росте лише за параболічним законом ($\Delta x^2 \sim t$), що суперечить теоретичній моделі цього процесу [8]. Такий закон росту фази пояснюють дією зворотних напруг, які виникають в результаті електроміграції при великих густинах струмів ($5 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2$) [2].

В нашому експерименті була отримана лінійна кінетика росту ширини нової фази, але при цьому використана конструкція зразків, в яких мідні електроди не мали спільного прошарку олова, що виключає дифузію міді з катоду до аноду через спільний прошарок олова (Рис. 1). Отже, параболічний закон росту ширини нової фази ($\Delta x^2 \sim t$) для схеми експерименту, коли мідні електроди з'єднані прошарком олова (або люті на його основі) може бути пов'язаний із значним перенесенням атомів міді від катода до анода для великих густин струмів. Ще одним з аргументів на користь цієї гіпотези може слугувати відсутність в нашому експерименті пороутворення на катоді і наявність цього процесу в експериментах із зразками, що мають спільний прошарок люті між електродами.

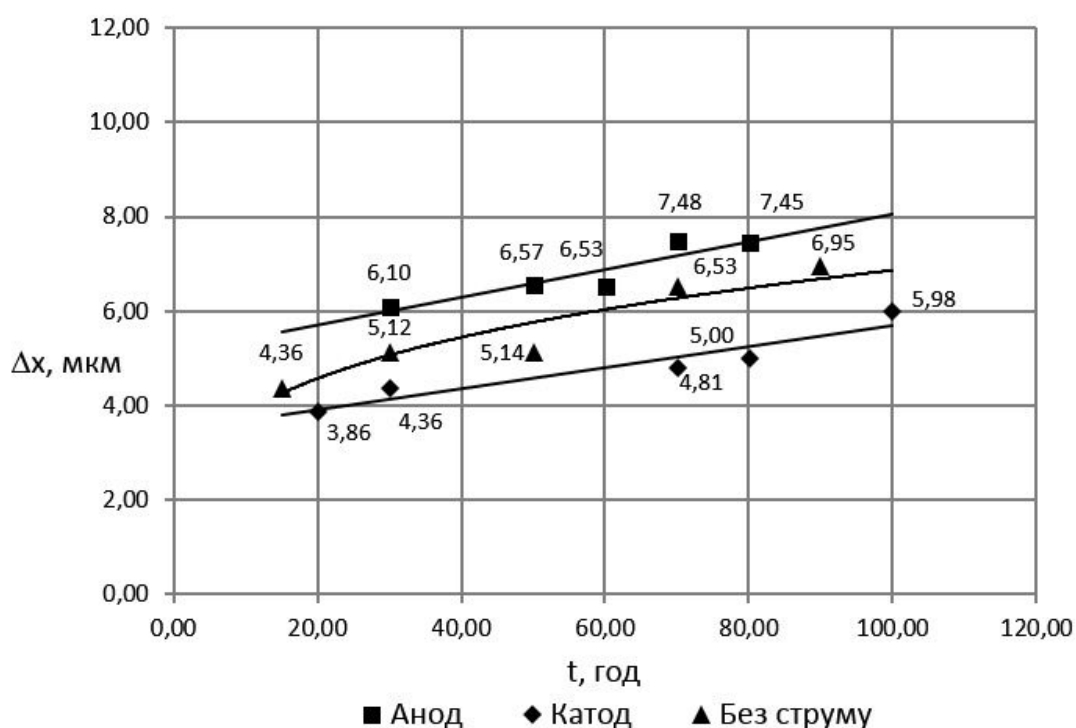


Рис. 6. Залежність середньої ширини інтерметалічного з'єднання від часу експерименту. Температура 190°C , густина струму 10^8 A/m^2 .

Використовуючи дані отримані з експерименту був розрахований інтегральний коефіцієнт дифузії нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) за наступною формулою [11]:

$$\tilde{D}\Delta c_{Cu} = \frac{c_{Cu}c_{Sn} \cdot \left(\frac{d\Delta x_{kt}}{dt} + \frac{d\Delta x_{an}}{dt} \right)}{\left(\frac{1}{\Delta x_{kt}} + \frac{1}{\Delta x_{an}} \right)}, \quad (1)$$

де $\tilde{D}$ – коефіцієнт взаємної дифузії у новій фазі; Δx_{kt} , Δx_{an} – ширина нової фази на катоді та аноді, відповідно; c_{Cu} , c_{Sn} – середнє значення концентрації міді і олова у фазі ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$).

Середнє значення коефіцієнта взаємної дифузії інтерметалічного з'єднання $\tilde{D}\Delta c = 7,31 \cdot 10^{-18} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

Висновки

1. Результатами експерименту підтверджено факт більш швидкого росту нової фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) на аноді ніж на катоді. В той же час ріст фази на катоді є повільнішим, ніж у випадку відпалу зразка без пропускання електричного струму.

2. Результати експерименту показали, що при пропусканні електричного струму ізотермічний ріст інтерметалічного з'єднання ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$) в системі мідь–олово, коли відсутній спільний прошарок люті (Sn) між електродами (Cu) відбувається за лінійним часовим законом, що узгоджується з раніше проведеними експериментальними дослідженнями для системи Cu–Sn та теоретичними передбаченнями.

3. На основі одержаних у роботі даних можна стверджувати, що у випадку існування спільного прошарку олова між мідними електродами при великих густинах струмів перенесення атомів міді від катода до анода через цей прошарок може суттєво впливати на кінетику росту нової фази — параболічний закон росту нової фази, а також призводить до появи пор на катоді.

4. За даними експерименту визначено значення інтегрального коефіцієнта дифузії для фази ($\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$): $\tilde{D}\Delta c = 7,31 \cdot 10^{-18} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

Література

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects / K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – № 94. – P. 5451–5473.
2. Tu K. N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples / K. N. Tu, H. Gan // Journal of Applied Physics. – 2005. – № 97. – P. 063514.
3. Y. T. Huang. Electromigration-induced back stress in critical solder length for three-dimensional integrated circuits / Huang Y. T., Hsu H. H. and Wu Albert T. // Journal of Applied Physics. – 2014. – № 115. – P. 034904.
4. Liu C. Y. Direct correlation between mechanical failure and metallurgical reaction in flip chip solder joints / C. Y. Liu, C. Chen, A. K. Mal, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 1999. – № 85. – P. 3882–3886.
5. Huang M. L. A synchrotron radiation real-time in situ imaging study on the reverse polarity effect in Cu/Sn–9Zn/Cu interconnect during liquid–solid electromigration / M. L. Huang, Z. J. Zhang, N. Zhao, Q. Zhou // Scripta Materialia. – 2013. – № 68. – P. 853–856.

6. Choi W. J. 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.
7. Chao B. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu–Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing / B., Chao S. Chae, X. Zhang, K. Lu, J. Im, P. S. Ho // Acta Materialia. – 2007. – № 55. – P. 2805–2814.
8. Gurov K. P. On the theory of phase growth in the diffusion zone during mutual diffusion in an external electric field / K. P. Gurov, A. M. Gusak // Phys Met Metallogr. – 1981. – № 52. – P. 75–81.
9. Chen C. M. Electromigration effect upon the Sn–0.7 wt% Cu/Ni and Sn–3.5 wt% Ag/Ni interfacial reactions / C. M. Chen, S.W. Chen // Journal of Applied Physics. – 2001. – № 90. – P. 1208–1214.
10. Chen S. W. Electromigration effects upon interfacial reactions / S. W. Chen, C. M. Chen // JOM. – 2003. – № 55. – P. 62–67.
11. Зраєв Д. О. Експериментальне дослідження кінетики росту фази під дією постійного електричного струму в системі мідь-олово / Д. О. Зраєв, С. В. Корнієнко // Вісник Черкаського університету. – 2013. – № 16. – С. 64–69.
12. Беккерт М. Способы металлографического травления / М. Беккерт, Х. Клемм. – М. : Металлургия, 1988. – 400 с.
13. Chae S. Electromigration statistics and evolution for Pb-free joints with Cu and Ni UBM in plastic flip-chip packages / S. Chae, H. Chao, X. Zhang, K. Lu, M. Ding, P. S. Ho // Mater Electron. – 2007. – № 18. – P. 247–258.

Аннотация. *Д.О. Зраев, С.В. Корниенко. Исследование кинетики роста интерметаллического соединения в системе медь – олово при электромиграции. Проведено экспериментальное исследование кинетики роста новой фазы в системе медь-олово при электропереносе. Показано, что рост фазы на аноде происходит быстрее, чем на катоде. Кинетика роста фазы соответствует линейному временному закону.*

Ключевые слова: реакционная диффузия, бинарная система, электроперенос, кинетика роста.

Summary. *D.O. Zraev, S.V. Kornienko. Investigation of the growth kinetics of the intermetallic compound in the system copper - tin with electromigration. Experimental study of the growth kinetics of a new phase in the copper–tin system at an electronic transport is carried out. It is shown that the phase growth on the anode is faster as compared with that on the cathode. The phase growth kinetics on the electrodes corresponds to a linear time law. In these experiments, the anode and cathode have no common contact through the solder layer. This eliminates the diffusion of copper atoms from the cathode to the anode. If the anode and cathode have common contact through the solder layer, then the phase growth kinetics on the electrodes corresponds to a parabolic time law.*

Keywords: reaction diffusion, binary system, electromigration, growth kinetics.

Одержано редакцією 05/11/2014

Прийнято до друку 19/11/2014

С. М. Захаров, В. В. Морозович, Ю. О. Ляшенко

МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЇ АТОМІВ ЗА НАЯВНОСТІ РУХОМИХ ТА НЕРУХОМИХ ПАСТОК ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНЬОЇ СТОХАСТИЧНОЇ СИЛИ

Методом Монте-Карло досліджено вплив зовнішньої стохастичної сили на перерозподіл атомів дифузанта в кубічному зразку при наявності рухомих та нерухомих пасток. Розглядався випадок випадково розподілених нерухомих та рухомих пасток. Показано, що середнє значення стохастичної складової не впливає на отримані розподіли атомів дифузанта. Наявність пасток в основному змінює тип концентраційних профілів, з розподілу Гауса при концентрації пасток $C < 10^{-3}$ в експоненційну залежність при концентрації $C > 10^{-3}$. Вплив рухливості пасток зводиться до розмиття концентраційних розподілів та виникнення додаткових локальних максимумів в концентраційних розподілах мігруючих атомів в результаті дії стохастичної зовнішньої сили.

Ключові слова: зовнішня сила, стохастичний дрейф, дифузія, пастки, кореляційні ефекти.

Вступ

Описання та моделювання дифузії в кристалах під дією зовнішніх сил, приводилось в роботах [1–5]. В них спостерігалися ефекти кореляції, розраховувався асимптотичний час середньо-квадратичного зміщення. Типовим випадком є дослідження дифузії домішок під дією електричного поля. Кореляційні ефекти були розглянуті також в огляді [5].

Специфічною проблемою є наявність «шумів» під час впливу зовнішньої сили, що призводить до виникнення зовнішнього стохастичного ефекту. Присутність стохастичної складової може бути пов'язана з існуванням часової залежності коефіцієнта дифузії $D(t)$ [6, 7]. Вплив стохастичних шумів на дифузію атомів домішок при наявності пасток є ще не до кінця вивченим питанням [7, 8]. Експериментальні результати, наприклад [9, 10], показують, що наявність зовнішньої сили призводить до трансформації дифузійних профілів і їх значного відхилення від стандартних розподілів Гауса. Є велика кількість причин, що можуть вплинути на експериментальні профілі концентрації, серед них – присутність рухомих та нерухомих пасток, як правило, гетерогенно розподілених по зразку, наявність зовнішнього впливу, вплив спектру зовнішньої сили, тощо.

У роботі [8] проведено моделювання концентраційних профілів дифузанта в залежності від глибини проникнення після фіксованого часу дифузії. За відсутності зовнішньої сили і пасток для дифундуючих атомів, концентраційний профіль повинен бути подібним до розподілу Гауса. Нахил такої кривої в координатах "логарифм концентрації - квадрат глибини", дозволяє визначити коефіцієнт дифузії. У роботі [8] визначено як змінюються концентраційні розподіли за наявності стохастичного зовнішнього впливу та за присутності нерухомих пасток. В даному дослідженні проведено та визначено зміни концентраційних профілів в залежності від рухливості пасток при дії зовнішньої стохастичної сили.

Модель масоперенесення

У цій роботі перерозподіл атомів дифузанта під дією зовнішньої сили, як і у випадку моделі нерухомих пасток [8], змодельовано за методом Монте-Карло в тривимірній кубічній ґратці. Розрахунковою областю є паралелепіпед розмірами

$1000 \times 300 \times 300$ атомів, де найбільший розмір відповідає напрямку дії зовнішньої сили (рис. 1). По напрямках y і z використані періодичні граничні умови. В моделі початок руху атомів дифузанта відбувається з зовнішньої грані ($x=0$) і їх міграція по зразку триває до певного фіксованого моменту часу t . За відсутності зовнішньої сили ймовірність стрибка атома в якомусь напрямку i дорівнює

$$P_i = \frac{v_i}{z}, \quad (1)$$

де z - координаційне число решітки ($z = 6$ в випадку кубічної ґратки), а v - частота стрибків атома в напрямку i . Вплив зовнішньої сили в моделі був досягнутий введенням параметра B , який описує ймовірність стрибка атома дифузанта в напрямку x :

$$P_x = \frac{1+B}{6}, \quad (2)$$

якщо стрибок відбувається в напрямку вісі x та

$$P_{-x} = \frac{1-B}{6}, \quad (3)$$

якщо стрибок проходить в протилежному напрямку. Ймовірності стрибків в інших напрямках (вздовж осей y та z) залишилися незмінними. Пастки введено в модельний зразок рівномірно розміщеними. У роботі були розглянуто випадок лише точкових пасток. При цьому враховується, що пастки і дифундуючі атоми не взаємодіють самі з собою на відстані. Крім того, існує можливість того, що атоми дифузанта можуть залишити пастку з деякою ймовірністю P , яка залежить від координати x .

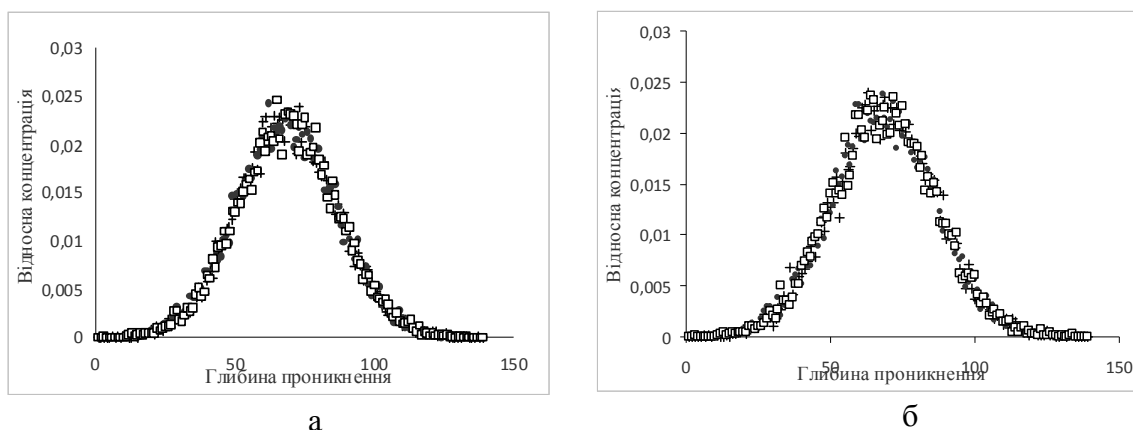


Рис. 1. Розподіл атомів дифузанта по зразку в залежності від стохастичної компоненти ΔB та при наявності а – нерухомих та б – рухомих пасток:

$B = 0.2$; $\Delta B = 0$ (•), 0.1 (+), 0.2 (□); $C = 10^{-5}$.

Для поліпшення ефективності комп'ютерних розрахунків був використаний “residence time algorithm” [2, 7, 11, 12], що дозволяє адекватно до фізичної моделі врахувати час перебування атома в пастці. У типовій схемі Монте-Карло дифузійний стрибок атома моделюється наступним чином: генерується випадкове число $R \in [0; 1]$ що порівнюється із заданою ймовірністю (1) стрибка в певному напрямку i . Стрибок відбувається, якщо $R < P_i$, в іншому випадку значення лічильника часу збільшується і процес генерації стрибка повторюється заново. Як правило, за дуже маленької ймовірності стрибків P_i основна частина спроб не може бути реалізованою. За використання “residence time algorithm” необхідно визначати загальний час

перебування τ у фіксованій пастці ($\tau = \frac{1}{P}$) і лічильник часу збільшувати на τ . Після залишення пастки атом дифузанта вважається вільним і процес його зміщення під впливом зовнішньої сили повторюється. Після досягнення максимального часу процес дифузії для даного атома дифузанта закінчується і починається генерація руху нового атома з зовнішньої грані кристала.

Типова кількість атомів в одному експерименті складає 10^6 . Розподіл атомів, усереднюється за 10^3 реалізаціями різних конфігурацій пасток.

Зовнішня сила B описується виразом:

$$B = B_0 + \delta B, \quad (4)$$

де B_0 – середнє значення зовнішньої сили; δB - стохастична компонента. Значення δB вибиралось довільно. Крім того, його модуль обмежено деяким значенням: $|\delta B| \leq \Delta B$. Відомо, що будь-яке ненульове значення B приводить до порушення розподілу Гауса для концентрацій, що утворюється при $B = 0$, на відстані

$$X = B * t / 3, \quad (5)$$

де t - час експерименту.

В нашій моделі зміщення рухомих пасток відповідає розподілу Гауса, що було змодельовано наступним чином: генеруються два випадкові ненульові числа p_1 та p_2 , обчислюється зміщення по осях за формулою [12]

$$dx = \text{round}(\sqrt{4 * D * t} * \sqrt{\ln \frac{1}{p_1}} * \sin(2 * \pi * p_2)). \quad (6)$$

Аналогічно розраховуються компоненти зміщення dy та dz вздовж осей y та z . Масив з трьома координатами пасток постійно оновлюється з врахуванням правил їх взаємодії та можливої анігіляції.

Результати моделювання

Пастки вводимо в модель як точкові дефекти, що пружно не взаємодіють з мігруючими атомами дифузанта. В розрахунках використаємо наступні типові концентрації дефектів: 10^{-3} , 10^{-5} та 10^{-2} . Результати були усереднені за різними розподілами дефектів. Типові результати експериментів Монте-Карло для даного випадку показано на рис. 2-4.

Спочатку розглянемо вплив стохастичної компоненти δB і зовнішньої сили на концентраційні профілі. Розраховані результати за значень $B = 0.2$, $\Delta B = 0, 0.1, 0.2$ та в випадку концентрації рухомих та нерухомих пасток $C = 10^{-3}$ показані на рис.2.

Основним результатом є відсутність зв'язку між розподілом атомів дифузанта і значення стохастичної компоненти, незважаючи на різні концентрації пасток. Формування концентраційного розподілу пов'язано тільки з тим, наскільки велике середнє значення зовнішньої сили B_0 .

За умови великої концентрації пасток $C = 10^{-2}$ концентраційні профілі змінюють свою форму в залежності від рухливості пасток. Коли пастки нерухомі, то концентраційний профіль є спадною функцією без максимумів. У випадку рухливості пасток спостерігається незначний максимум (рис. 4.а.). За концентрації пасток 10^{-3} форма концентраційного профілю у випадку рухливості пасток не змінюється, але розміщення атомів дифузанта стає більш хаотичним ніж у випадку нерухомих пасток (рис 4.б).

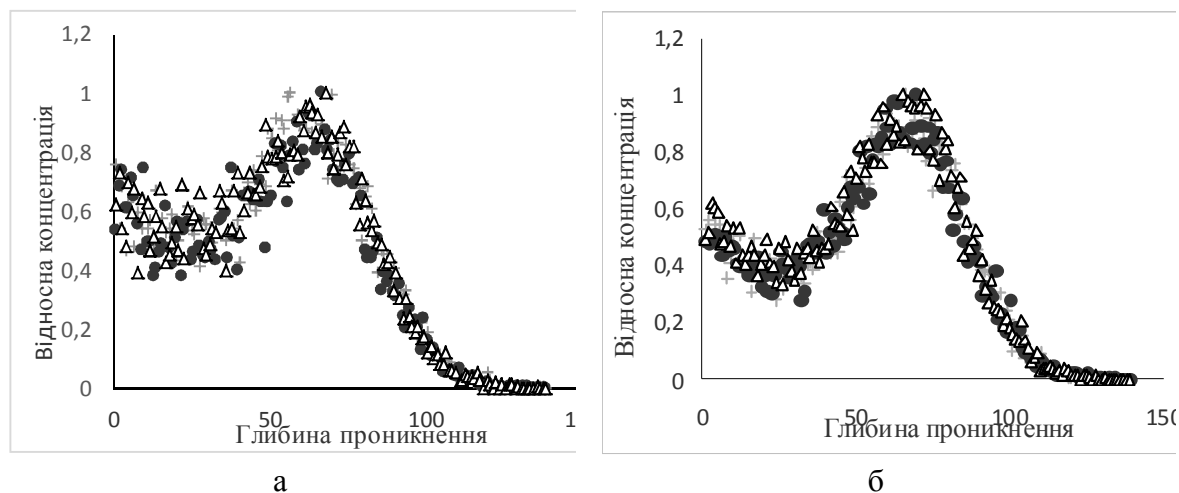


Рис. 2. Розподіл атомів дифузанта по зразку в залежності від стохастичної компоненти ΔB , та при наявності а – нерухомих та б – рухомих пасток:
 $V = 0.2$; $\Delta B = 0$ (•), 0.1 (+), 0.2 (□); $C = 10^{-3}$.

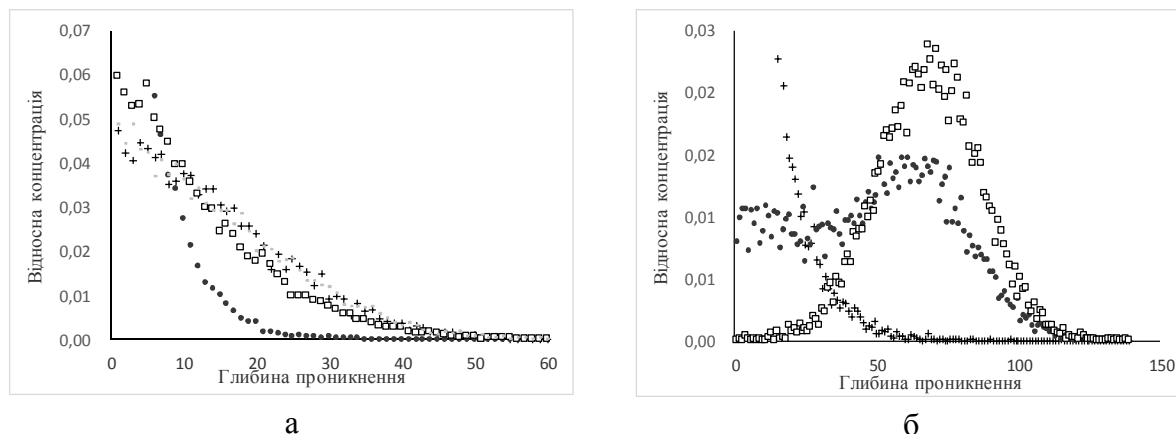


Рис. 3. Розподіл атомів дифузанта по зразку в залежності від концентрації нерухомих пасток: а – $V = 0$; $\Delta B = 0$; $C = 0$ (-); 10^{-5} (+); 10^{-3} (□); 10^{-2} (•);
 б – $V = 0.2$; $\Delta B = 0$; $C = 10^{-5}$ (□); 10^{-3} (•); 10^{-2} (+).

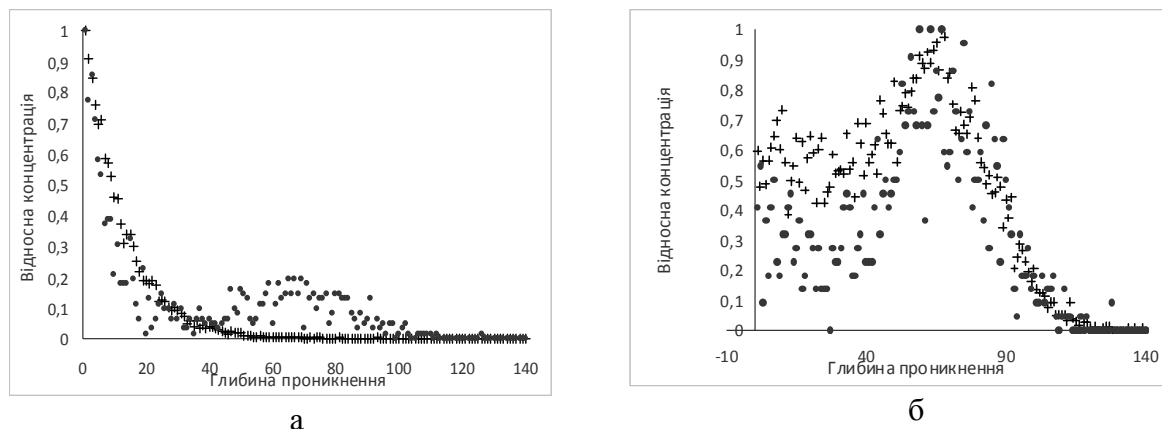


Рис. 4. Розподіл атомів дифузанта по зразку в залежності від рухливості пасток:
 а – $V = 0.2$, $\Delta B = 0.1$, $C = 10^{-2}$; рухомі (•), нерухомі(+);
 б – $V = 0.2$, $\Delta B = 0.1$, $C = 10^{-3}$; рухомі (•); нерухомі(+).

Висновки

Наявність симетрично розподіленої (близько середнього значення) стохастичної компоненти в зовнішній силі не призводить до відмінностей у концентраційних розподілах стосовно Гаусівського виду, незважаючи на існуючу концентрацію пасток у системі. Концентраційні профілі формуються під дією середнього значення зовнішньої сили.

У випадку рухомих пасток концентраційні профілі стають менш чіткими, ніж у випадках з нерухомими пастками за тих же часів блукань дифундуючих атомів. При значній концентрації пасток та в результаті їх руху на хвості експоненційно спадного концентраційного розподілу формується максимум у функції розподілу атомів дифузанта, що залежить від інтенсивності руху пасток.

Подяки

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України.

Література

1. Philibert J. M. Atoms Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids / J. M. Philibert // EDP Sciences, – 2012. – P. 577.
2. Murch G. E. Calculation of the diffusion correlation factor by Monte Carlo methods / G. E. Murch, R. J. Thorn // Phil. Mag. A. – 1979. – Vol. 39. – P. 259–265.
3. Pandey R. B. Classical diffusion, drift, and trapping in random percolating systems / R. B. Pandey // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 30. – P. 486–493.
4. Young W. M. Monte Carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys : I / W. M. Young, E. Elcock // Proc. Phys. Soc. – 1966. – Vol. 89. – P. 735–741.
5. Le Claire A. D. Solute effects in diffusion / A. D. Le Claire // An Advanced Treatise. – 1970. – Vol. 10. – P. 261.
6. Hatlee M. D. Random walks on finite lattices with traps. II. The case of a partially absorbing trap / M. D. Hatlee, J. J. Kozak // Proc. Phys. Soc. – 1981. – Rev. B. – 23. – P. 1713–1722.
7. Allnatt A. R. Diffusion kinetics in dilute binary alloys with the h.c.p. crystal structure / A. R. Allnatt, I. V. Belova, G. E. Murch // Phil. Mag. A. – 2014. – Vol. 94, № 22. – P. 2487–2504.
8. Divinskiy S. V. Diffusion of atoms at presence of traps under influence of stochastic external force / S. V. Divinskiy, S. M. Zakharov // Proceedings of DIFTRAN'S ; Bulletin of Cherkasy State Universiti. Physics. – 2001. – Vol. 37–38. – P. 213–217.
9. Gertsricken D. S. Mass-transfer in metals at low temperatures under external forces / D. S. Gertsricken, V. F. Mazanko, V. M. Tyshkevich, V. M. Falchenko // Kiev, JMP Publ., – 1989. – P. 89.
10. Захаров С. М. Исследование массопереноса ^{63}Ni при ударном сжатии никеля и циркония / С. М. Захаров, В. Ф. Мазанко, Р. Л. Межвинский // Металлофизика. – 1993. – Vol. 15, №6. – С. 18–24.
11. Athenes M. Identification of novel diffusion cycles in B2 ordered phases by Monte Carlo simulation / M. Athenes, P. Bellon, G. Martin // Phil. Mag. A. – 1997. – Vol. 76. – P. 565–570.
12. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Д. В. Хеерман // Компьютеры в физике. – М. : Наука, 1990. – 175 с.

Аннотация. *С. М. Захаров, В. В. Морозович, Ю. О. Ляшенко. Моделирование диффузии атомов при наличии подвижных и неподвижных ловушек под действием внешней стохастической силы. Методом Монте-Карло исследовано влияние внешней стохастической силы на перераспределение атомов диффузанта в кубическом образце при наличии подвижных и неподвижных ловушек. Рассматривался случай случайно распределенных неподвижных и подвижных ловушек. Показано, что среднее значение стохастической составляющей не влияет на полученные распределения атомов диффузанта. Наличие ловушек в основном меняет тип концентрационных профилей: из распределения Гаусса при концентрации ловушек $C < 10^{-3}$ в экспоненциальную зависимость при концентрации $C > 10^{-3}$. Влияние подвижности ловушек сводится к размытию концентрационных распределений и возникновению дополнительных локальных максимумов в концентрационных распределениях мигрирующих атомов в результате действия стохастической внешней силы.*

Ключевые слова: внешняя сила, стохастический дрейф, диффузия, ловушки, корреляционные эффекты.

Summary. *S. M. Zakharov, V. V. Morozovych, Yu. O. Liashenko. Modelling of the diffusion of atoms in the presence of the mobile and immobile traps and under the influence of the external stochastic force. The influence of the external stochastic effect on the re-distribution of the diffusing atoms in the cubic lattice at presence of flows had been studied with the use of the Monte – Carlo method. We considered the case in which the mobile and immobile traps are distributed randomly. It was shown that, the mean value of the stochastic component has no influence on the distribution of the diffusing atoms. The existence of traps alters the type of the concentration profiles: we found that the Gauss distribution at the trap concentration $C < 10^{-3}$ switches to the exponential dependence at $C > 10^{-3}$. The mobility of traps exerts an influence on the shape of the concentration distributions. The additional local maximums in the concentration distributions of the diffusing atoms emerge due to the action of the external stochastic force. In the case when the traps are mobile the concentration profiles become less distinct than in the case when the traps are immobile at the same duration of random walks of the migrating atoms. The additional maximum of the distribution function of the migrating atoms emerges with the setting up the high values of the mobile trap concentration. The position of this maximum depends on the intensity of the trap displacement.*

Keywords: external force, stochastic drift, diffusion, traps, correlation effects.

Одержано редакцією 10/10/2014

Прийнято до друку 10/11/2014

О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук

МОНТЕ-КАРЛО ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ Ni_3Al

У роботі представлена комп'ютерна модель для симуляції протікання дифузії у ГЦК сплаві із забезпечення правильної структури типу $L1_2$ у рівновазі із розупорядкованим твердим розчином з врахуванням залежності енергій взаємодії атомів від локального оточення за методом Монте-Карло. Досліджено залежність ступеня впорядкованості у гомогенному впорядкованому сплаві від параметрів системи та визначено мінімально необхідну їх кількість для забезпечення керованості параметра дальнього порядку. За допомогою розробленого алгоритму отримано значення рівноважних концентрацій в фазі Ni_3Al і твердому розчині при конкретній температурі, які відповідають експериментальній діаграмі стану $Al-Ni$.

Ключові слова: фазові переходи першого роду, фазова рівновага, упорядкування типу $L1_2$, стехіометрія, бінарний сплав, метод Монте-Карло.

Вступ

Для більшості ситуацій, що зустрічаються в реальних системах, характерні реакції з виникненням сполук, які відповідають переходам першого роду по відношенню до материнських фаз. Саме такі системи становлять на сьогодні найбільший технологічний інтерес, особливо в контексті високих технологій, коли мова йде про твердофазні реакції у мультишарах, тонких плівках, нанокристалічних матеріалах. Аналітичний опис подібних процесів у нанооб'ємах ускладнюється через суттєву неоднорідність системи в контактній зоні [2].

При вивченні фазової рівноваги у системах із проміжними фазами з вузьким інтервалом гомогенності (крім майже чистих сполук) стандартні мікроскопічні моделі не дають задовільного аналітичного опису. Це унеможливорює чисельне моделювання процесів фазових перетворень при переходах першого роду, кластероутворення, фазової рівноваги для широкого класу твердих хімічних сполук з високим ступенем впорядкованості у розташуванні атомів. Тому актуальним залишається пошук альтернативних шляхів, серед яких, зокрема, чисельне МК-моделювання сплавів за моделлю Ізінга, яку у даній роботі запропоновано модифікувати шляхом введення залежності енергій взаємодії атомів від оточення [3]. Описана нижче методика застосована до реальної системи із заданою діаграмою стану для дослідження атомних процесів у них методом Монте-Карло.

Опис моделі

Нашою пріоритетною задачею було створення комп'ютерної моделі для симуляції протікання дифузії, яка б мала строгий критерій належності атома до певної фази. Цю умову можна задовольнити шляхом введення у традиційну схему Монте-Карло залежності енергії парної взаємодії атомів від локального оточення.

В даному алгоритмі вперше сформульовані і застосовані два правила залежності парних енергій від локального оточення взаємодіючих атомів в гранецентрованій кубічній решітці з упорядкуванням типу $L1_2$. Будемо вважати, що атом деякого сорту X ($X = A, B$) має різні властивості в середовищі твердого розчину й упорядкованої фази, тобто змінює якість, що зручно уявляти як зміну сорту атома. Будемо у зв'язку з цим розрізняти сорти X і X' одного і того ж атома в розчині і в упорядкованій фазі

відповідно і задавати для нього в цих станах різні енергії парної взаємодії. Оскільки в гранецентрованій кубічній решітці з упорядкуванням типу $L1_2$ атоми сорту A і B мають різне оточення сформулюємо наступні два правила:

1. атом сорту A , який знаходиться в центрі граней куба, переходить в A' тоді і тільки тоді, коли в двох із трьох площин $((100), (010), (001))$ першої координаційної сфери всі вузли зайняті атомами A, A', V , а в третій площині всі вузли першої координаційної сфери зайняті атомами B, B', V ;

2. атом сорту B , який знаходиться на вершинах граней куба, переходить в B' тоді і тільки тоді, коли всі вузли в його першій координаційній сфері зайняті атомами A, A', V .

Згідно описаного вище правила переозначення сорту атомів допускаються наступні типи взаємодії:

- у розчині: $A-A, B-B, A-B$;
- у впорядкованій фазі: $A'-B', A'-A'$;
- розчин-фаза: $A'-B, A-B', A'-A$.

Більшу половину часу розробки алгоритму для отримання рівноважних значень дальнього порядку і реальних кривих міжфазної рівноваги було затрачено на підбір конфігурацій парних енергій. Нами було досліджено скільки відсотків складає кожен тип зв'язку від загальної кількості зв'язків. В упорядкованій фазі при дальньому порядку $\sim 0,95$ найбільше зв'язків типу: $A'-B', A'-A'$. В подальшому взаємодія типу $A'-A$ буде відноситись до упорядкованої фази. В твердому розчині з концентрацією компонента $B \sim 13\%$ найбільше зв'язків типу: $A-A, A-B$. Інші типи взаємодії не вносять значний вказал а ні в упорядкованій фазі, а ні в твердому розчині. Методом спроб виявилось доцільним енергетично не розрізняти B і B' , тобто $\Phi_{A'B} = \Phi_{AB'} = \Phi_{A'B'}$. Таким чином кількість типів взаємодії, які ми формально розділяємо, зменшилось до шести:

- у розчині: $A-A, B-B, A-B$;
- у впорядкованій фазі: $A'-A', A'-A, A'-B$.

Було введено енергію впорядкування твердого розчину (1) і енергію впорядкування фази (2).

$$\Omega = 2\Phi_{AB} - \Phi_{AA} - \Phi_{BB} \quad (1)$$

$$\Omega' = 2\Phi_{A'B} - \Phi_{A'A'} - \Phi_{BB} \quad (2)$$

При чому абсолютне значення енергію впорядкування фази менше ніж абсолютне значення енергії впорядкування твердого розчину (3).

$$|\Omega'| < |\Omega| \quad (3)$$

В упорядкованій фазі взаємодія типу $A'-A'$ значно сильніша ніж взаємодія $A-A$ у розчині, і оскільки він є основним компонентом, то абсолютне значення повної енергії упорядкованої фази більше ніж у твердому розчині.

Енергія зв'язку атома сорту A' з атомом сорту B і енергія зв'язку атома сорту A з атомом сорту B вважається однаковою, тобто $\Phi_{A'B} = \Phi_{AB}$. Таким чином ми накладаємо в'язь на формальний початок відліку енергії для упорядкованої фази і твердого розчину. У твердому розчині розглядаємо симетричний випадок, коли енергія зв'язку між парою атомів сорту B і парою атомів сорту A вважається однаковою. В упорядкованій фазі енергія взаємодії $A'-A'$ і $A'-A$ приймаємо рівною, тобто $\Phi_{A'A'} = \Phi_{A'A}$.

Оперування лише двома ступенями вільності накладає додаткову в'язь. Змінюючи Ω і Ω' ми змажемо контролювати лише два параметри модельної системи. Наприклад, при дослідженні рівноваги між упорядкованою фазою і твердим розчином ми зможемо контролювати рівноважну концентрацію в розчині і в фазі, але не зможемо вплинути на параметр дальнього порядку в фазі.

Комп'ютерна модель для упорядкованої структури типу $L1_2$

Для дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі слід виконати такий алгоритм. Модельною системою є бінарний сплав заміщення з ідеальною гранецентрованою кубічною ґраткою з упорядкуванням типу $L1_2$. Всі вузли решітки в початковому стані розташовуємо в ідеальному порядку. Якщо сума індексів, які відповідають за координати вузлового положення, парна тоді ми переходимо до вибору атома, який займе вузлове положення. В протилежному випадку змінюємо індекси. Вибір атома проходить досить просто: якщо індекс, який відповідає за z координату непарний то у вузлове положення поміщаємо атом В. В іншому випадку визначаємо парність індексу, який відповідає за x координату. Якщо він парний тоді у вузлове положення поміщаємо атом В, інакше – атом А. У наш зразок вводиться одна вакансія, більша кількість не дає жодних переваг при розрахунках. Застосовуються періодичні межові умови Борна – Кармана.

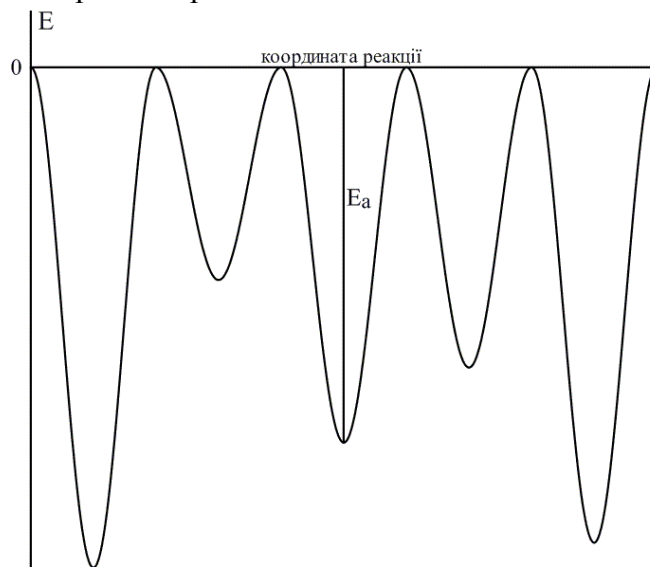


Рис. 1. Визначення енергії активації, при однакових енергіях сідлової конфігурації.

Зміна сорту атомів відбувається після введення вакансії. Оскільки трьохвимірний масив заповнений на половину, то під кожним вузлом є можливість ставити «мітку». Під атомами сорту А, А' вказується кількість сусідніх атомів сорту В і В' у відповідних площинах першої координаційної сфери. Під атомами сорту В, В' вказується кількість сусідніх атомів сорту В і В' у першій координаційній сфері. Мітка під вакансією зануляється. В залежності від мітки атоми можуть змінити сорт. Під час зміни сорту атома А на А', або навпаки враховується не тільки мітка а і наявність вакансії у відповідній площині першої координаційної сфери.

Дозволяються «стрибки» атомів у вакансію лише з першої координаційної сфери. Взаємодія з вакансією приймається рівною нулю. Взаємодія між атомами вважається парною. Енергія активація стрибка атома є різницею енергії системи у сідловій точці при стрибку та її енергії при вузловому положенні атома [2]. При цьому енергія сідлової конфігурації приймається однаковою для усіх стрибків та вибирається за умовний початок відліку енергії, таким чином енергія активації рівна енергії у вузловому положенні, узятій зі знаком «мінус» (рис. 1).

Відповідно до алгоритму моделювання обраховуємо енергію зв'язку атомів, сусідніх з вакансією, зі своїми сусідами. Потім за формулою (4) обчислюється імовірність того, що у наступній конфігурації саме i -тий атом серед дванадцяти сусідів

опиниться у вакантному вузлі, а вакансія перейде на його місце. Очевидно, імовірності (4) нормовані на одиницю

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^{12} e^{-\frac{E_j}{kT}}} \quad (4)$$

де E_i – енергія активації стрибка i -того сусіда, k – стала Больцмана, T – температура.

Згенерувавши випадкове число ми визначаємо до якого проміжку імовірності воно належить. Після чого атом з відповідною енергією зв'язку здійснює «стрибок» [2]. Атом, який здійснив «стрибок» і його ближні сусіди до «стрибка» і після можуть змінити свій сорт за описаним вище правилом. Сім нових сусідів вакансії можуть перейти до штрихованого стану. Сім старих сусідів вакансії можуть перейти до не штрихованого стану. Чотири спільних найближчих сусіда для вакансії і атома, що здійснив «стрибок», можуть будь-яким чином змінитися. Як тільки атом зайняв вакантне місце спочатку змінюються «мітки», а уже потім відповідно може змінитися сорт атомів. Під час зміни сорту атома A на A' , або навпаки враховується не тільки мітка a і наявність вакансії у відповідній площині першої координаційної сфери.

Алгоритм дозволяє здійснювати «стрибки» атома у кожному циклі програми. Для відслідковування змін в часі ми користувалися поняттям «Монте-Карло кроку»; кількість стрибків вакансії розділена на кількість атомів у системі. Час, розрахований у таких одиницях при достатній статистиці пропорційний фізичному часу [5].

Значення дальнього порядку можна визначити за формулою (5)

$$\eta = 1 - \frac{N_X^{(B)}}{0.75 \cdot N^{(B)}} \quad (5)$$

де $N^{(B)}$ – кількість вузлів підreshітки B (вузлів, зайнятих B' при ідеальному упорядкуванні), $N_X^{(B)}$ – кількість атомів сорту X ($X=A, A'$) на підreshітці B [4].

Після виходу параметра дальнього порядку на асимптоту ми визначаємо рівноважне значення дальнього порядку як усереднення асимптотичних значень.

Фазова рівновага α' -розчин в системі Al-Ni та чисельна модель для її опису

Розглянемо діаграму стану Al-Ni. На рис. 2 представлена діаграма стану згідно довідника [1], на якій зедання Al_3Ni_5 не вказано.

З боку Ni нонваріантне (при постійному тиску) перетворення при 1385°C є евтектичним, а при температурі 1395°C – перитектичним. Під час останнього перетворення утворюється з'єднання $AlNi_3$, яке на діаграмі стану позначається α' , але в ряді випадків зустрічається позначення γ' -фаза.

Частину діаграми стану Al-Ni, яка відповідає рівновазі фази $AlNi_3$ і твердого розчину, було дигіталізовано за допомогою прикладних математичних програмних пакетів. Крива фази $AlNi_3$ лежить в інтервалі від 76,8 % (ат.) при температурі 600°C і до 75 % (ат.) при -1385°C . Крива твердого розчину на основі Ni лежить в інтервалі від 89,3 % (ат.) при температурі 600°C і до 78,8 % (ат.) при -1385°C . Область, обмежена цими двома кривими відповідає області, в якій обидві фази знаходяться в рівновазі одна з одною [1].

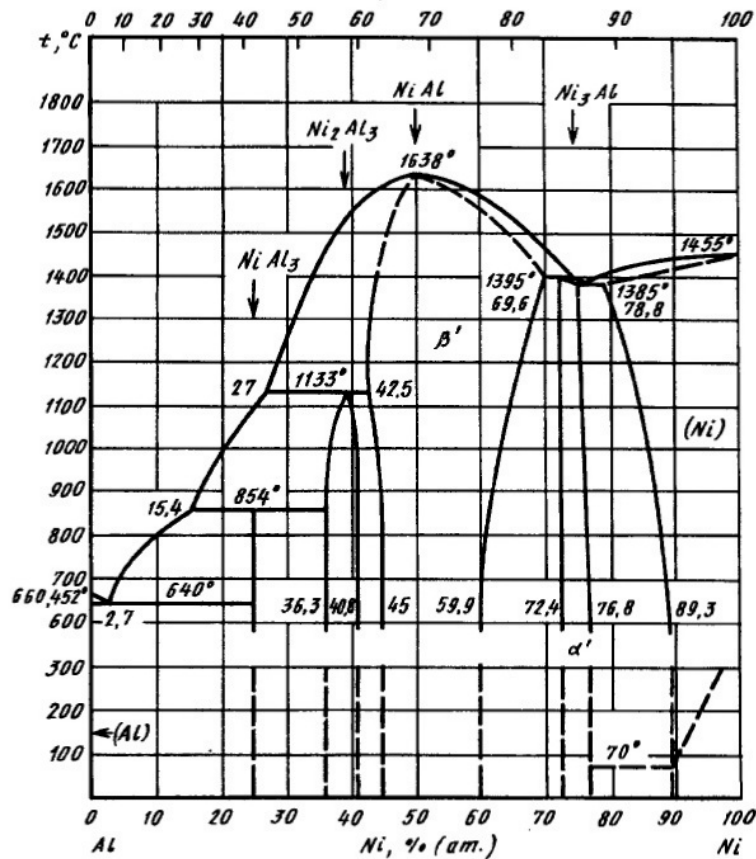


Рис 2. Діаграма стану Al-Ni.

Основною метою було розробити алгоритм отримання реальних кривих рівноваги між фазою AlNi_3 і твердим розчином на основі Ni. Модельною системою знову виступає бінарний сплав заміщення з ідеальною гранецентрованою кубічною ґраткою.

Алгоритм для побудови рівноважної фазової діаграми станів у випадку нульової середньої кривизни міжфазної границі відрізняється від алгоритму дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі лише початковими умовами. Більшу частину всіх вузлів решітки в початковому стані розташовуємо згідно упорядкування типу $L1_2$. Решту вузлів заповнює твердий розчин з концентрацією атомів сорту B, близькою до очікуваної рівноважної. Конфігурація атомів в об'ємі розчину і на межі з упорядкованою областю задається без врахування жодних кореляцій. Межі поділу цих областей з обох боків проходять вертикально по всій довжині ґратки і, в силу періодичних межових умов, є нескінченними [2].

Введення однієї вакансії і зміна сорту атомів відбувається аналогічно алгоритму дослідженню рівноважного дальнього порядку. Далі визначається енергія активації і за формулою (4) визначаємо імовірність того, що у наступній конфігурації саме i -тий атом серед дванадцяти сусідів опиниться у вакантному вузлі, а вакансія перейде на його місце. Згенероване випадкове число визначає який саме атом займе вакантне місце. Після кожного «стрибка» атома змінюються «мітки», що в свою чергу може призвести до зміни сорту атомів.

Для відслідковування змін в часі ми користувалися поняттям «Монте-Карло кроку».

Після дифузійної релаксації системи (вихід часової залежності об'єму впорядкованої фази на асимптоту) рівноважну концентрацію в розчині та упорядкованій фазі обчислюємо, виходячи із збереження кількості атомів.

Результати

При дослідженні рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі з упорядкуванням типу $L1_2$ за допомогою розробленого нами алгоритму виявилося, що система може прийти до одного і того ж значення рівноважного дальнього порядку при різних наборах парних енергій. Змінюючи парні енергії Φ_{AA} і $\Phi_{A'A'}$, зафіксувавши при цьому $\Phi_{A'B}$, ми отримали ізолінію рівноважного дальнього порядку при температурі 800°C (рис. 3). Залежність парної енергії Φ_{AA} від $\Phi_{A'A'}$ виявилася лінійною.

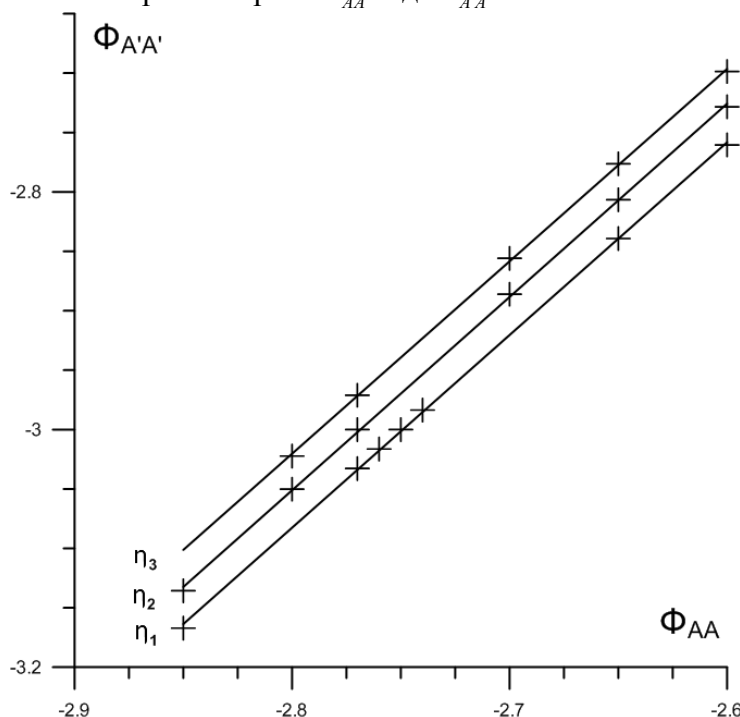


Рис. 3. Сімейство паралельних ізоліній рівноважного дальнього порядку при $T = 800^\circ\text{C}$. Значення рівноважного дальнього порядку наступні: $\eta_1 = 0.96726$, $\eta_2 = 0.94628$, $\eta_3 = 0.90008$.

Були визначені набори парних енергій які відповідають наступним значенням рівноважного дальнього порядку: $\eta_1 = 0.96726$, $\eta_2 = 0.94628$, $\eta_3 = 0.90008$. На рисунку 3 зображено три прямі, які утворюють сімейство паралельних ізоліній рівноважного дальнього порядку.

Комп'ютерний експеримент з дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі з використанням розробленого алгоритму проводився при наступних потенціалах парної взаємодії:

$\Phi_{A'B} = \Phi_{AB} = -3.3 \cdot kT_0$, $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = X \cdot kT_0$, $\Phi_{A'A'} = \Phi_{A'A} = Y \cdot kT_0$, де k – стала Больцмана, $T_0 = 1000^\circ\text{C}$.

Середнє арифметичне тангенса кута нахилу трьох паралельних ізоліній рівноважного дальнього порядку $\text{tg}\alpha = 1.6226775$.

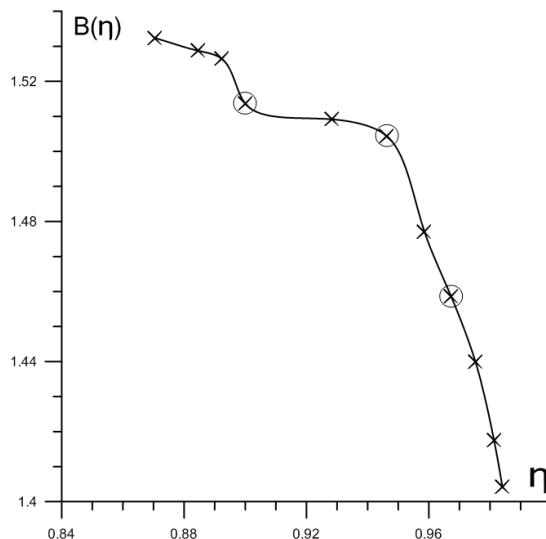


Рис. 4. Залежність вільного члена від рівноважного дальнього порядку. Точки, зображені хрестиками вписаними в коло визначені безпосередньо із рівнянь для η_1 , η_2 і η_3 .

$$Y = k \cdot X + B(\eta) \quad (6)$$

Залежність вільного члена рівняння прямої (6) від рівноважного дальнього порядку наведено на рис 4.

Три точки відмічені хрестиками вписаними в коло було визначено безпосередньо із рівнянь прямих, які відповідають ізолініям зображеним на рис. 4. Знаючи тангенс кута нахилу ізоліній досить провести один комп'ютерний експеримент з визначення рівноважного значення дальнього при одному конкретному наборі парних енергій і тоді ми зможемо визначити значення вільного члена із рівняння 6.

Таким чином знаючи тангенс кула нахилу ізоліній і залежність вільного члена від рівноважного дальнього порядку можна наперед сказати який набір парних енергій відповідатиме конкретному рівноважному дальньому порядку.

Залежність параметра дальнього порядку від температури є одним із критеріїв «життєздатності» створеного алгоритму. Підкреслимо що температура, в рамках моделі, виступає лише як множник при визначенні поточних значень парних енергій, тобто $\Phi_{AB}^T = \Phi_{AB} \cdot T_0 / T$. Очевидно, знаючи залежність вільного члена від параметра дальнього порядку і тангенс кута нахилу ізоліній, можна визначити поточні значення парних енергій, які будуть відповідати експериментальному значенні рівноважного параметра дальньому порядку в стехіометричній фазі при певній температурі.

Пріоритетним завданням було підібрати точки фазової рівноваги у змодельованій системі між впорядкованою фазою α' та твердим розчином за фазовою діаграмою системи Al-Ni шляхом варіювання парних міжатомних енергій, залежних від локального порядку.

За допомогою створеного нами алгоритму дослідження фазової рівноваги було отримано значення рівноважних концентрацій в фазі α' і твердому розчині. Отримані концентрації відповідають значенням рівноважних концентрацій, наведених на реальній діаграмі стану при температурі 1223 °C (рис. 5). Комп'ютерний експеримент з дослідження фазової рівноваги проводився при наступних потенціалах парної взаємодії:

$\Phi_{A'B} = \Phi_{AB} = -5,04488 \cdot kT_0$, $\Phi_{AA} = \Phi_{BB} = -3.83716 \cdot kT_0$, $\Phi_{A'A'} = \Phi_{A'A} = -4.25 \cdot kT_0$, де k – стала Больцмана, $T_0 = 1000$ °C.

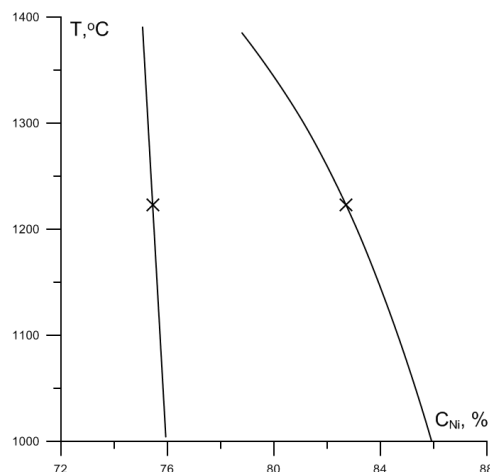


Рис. 5. Частина діаграми стану Al-Ni, яка відповідає рівновазі фази AlNi_3 і твердого розчину. Точки, отримані шляхом МК-моделювання позначено хрестиками.

Отримавши значення рівноважних концентрацій в фазі Ni_3Al і твердому розчині, які відповідають діаграмі стану, ми продемонстрували можливість побудови реальних кривих фазової рівноваги за допомогою комп'ютерної моделі.

Висновки

В даній роботі вперше описана модифікація традиційної схеми Монте-Карло з урахуванням залежностей потенціалів парної взаємодії атомів від локального оточення взаємодіючих атомів в об'ємній грані центрованої кубічній ґратці з упорядкуванням типу $L1_2$.

Більша частина роботи полягала в знаходженні і мінімізації наборів парних енергій, при яких результати комп'ютерної симуляції відповідали б результатам реальних експериментів.

На основі модифікації традиційної схеми Монте-Карло розроблено:

1) алгоритм дослідження рівноважного дальнього порядку в строго стехіометричній фазі з упорядкуванням типу $L1_2$. Застосувавши розроблений алгоритм виявилось що система може прийти до одного і того ж значення рівноважного дальнього порядку при різних наборах парних енергій. Результати дослідження рівноважного дальнього порядку наступні:

- побудовано ізолінії рівноважного дальнього порядку;
- ізолінії утворюють сімейство паралельних прямих;
- визначено тангенс кута нахилу ізоліній рівноважного дальнього порядку;
- побудовано графік залежності вільного члена від параметра рівноважного дальнього порядку;

2) алгоритм побудови частини реальної діаграми стану Al-Ni, яка відповідає рівновазі фази Ni_3Al і твердого розчину на основі Ni. Отримано значення рівноважних концентрацій в фазі Ni_3Al і твердому розчині при температурі 1223°C , які відповідають діаграмі стану. Таким чином продемонстровано можливість побудови реальних кривих фазової рівноваги за допомогою комп'ютерної моделі.

Література

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / [С. П. Алисова, О. А. Банных, Н. Р. Бочвар и др.] ; под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.

2. Ковальчук А. О. Дослідження термодинаміки розпаду сплаву в наносистемах у результаті фазового переходу першого роду шляхом моделювання вакансійної дифузії методом Монте-Карло / А. О. Ковальчук // Український фізичний журнал. – 2001. – № 12 – С. 1304–1309.
3. Кравчук О. В. Монте-Карло моделювання утворення стехіометричних проміжних фаз із сильною залежністю міжатомної взаємодії від ближнього порядку / О. В. Кравчук, А. О. Ковальчук // Вісник Черкаського національного університету. – 2013. – Вип. 16 (269). – С. 58–64.
4. Oramus P. Monte Carlo computer simulation of "order-order" kinetics in $L1_2$ – ordered Ni_3Al binary system / P. Oramus, R. Kozubski, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville, C. Massobrio, W. Pfeiler // Phys. Rev. – 2001. – Vol. 63. – P. 174109.
5. Pasichnyy M. O. Modeling of Phase Competition and Diffusion Zone Morphology Evolution at Initial Stages of Reaction Diffusion / M. O. Pasichnyy, A. M. Gusak Defect // Diffusion Forum. – Vols. 237–240. – 2005. – P. 1193–1198.
6. Kozubski R. Long-range order kinetics in Ni_3Al – based intermetallic compounds with $L1_2$ –type superstructure / R. Kozubski // Materials Science. – 1997. – Vol. 41. – P. 1–59.

Аннотация. *А.В. Кравчук, А.А. Ковальчук. Монте-Карло численное моделирование фазового равновесия в системе Ni_3Al . В работе представлена компьютерная модель для симуляции протекания диффузии в ГЦК сплаве с упорядочением типа $L1_2$ в равновесии с разупорядоченным твердым раствором с учетом зависимости энергий взаимодействия атомов от локального окружения методом Монте-Карло. Исследована зависимость степени упорядоченности в гомогенном упорядоченном сплаве от параметров системы и определено их минимально необходимое количество для обеспечения управляемости параметра дальнего порядка. С помощью разработанного алгоритма получено значение равновесных концентраций в фазе Ni_3Al и твердом растворе при конкретной температуре, которые соответствуют экспериментальной диаграмме состояния $Al-Ni$.*

Ключевые слова: фазовые переходы первого рода, фазовое равновесие, упорядочения типа $L1_2$, стехиометрия, бинарный сплав, метод Монте-Карло.

Summary. *O.V. Kravchuk, A.O. Kovalchuk. Monte Carlo numerical simulation of phase equilibrium in the Ni_3-Al system. The article presents a computer model for simulating the diffusion process in FCC alloy with the $L1_2$ -type ordered structure in balance with disordered solid solution. Model takes into account dependence of atoms interaction energy from local environment according to modification Monte Carlo method, enabling exact definition of an atom, being at a certain phase. Investigated the dependence of the order degree in an orderly homogeneous alloy of system parameters and set their minimum required number of control parameters for long-range order. It has been found, that the system can come to the same value of LRO with different sets of pair interaction. As a result of computer experiment, parallel isolines of equilibrium long-range order have been built, slope ratio of isolines has been determined and free term related to LRO has been shown. Using developed algorithm was obtained the equilibrium concentrations in Ni_3Al phase and solid solution at a specific temperature, which corresponds to the experimental phase diagram of the $Al-Ni$. In this way, we have demonstrated the possibility of building real curves of phase equilibrium using computer models.*

Keywords: phase transitions, phase equilibrium, $L1_2$ -type structure, stoichiometry, binary alloy, Monte Carlo simulation.

О.М. Римар

ПОРІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ОЦІНОК СИСТЕМИ Ni-Al НА ПОЧАТКОВИХ ЕТАПАХ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

У роботі представлені результати феноменологічного моделювання наявності або відсутності контактного плавлення у системі Ni-Al методом Calphad. Побудовано концентраційні залежності термодинамічного потенціалу Гіббса. Побудовані метастабільні фазові діаграми для рідкого та твердого нікель-алюмінієвого розчину у припущенні, що на ранніх стадіях всі інші інтерметалідні фази пригнічені. На основі правила паралельних дотичних знайдені стимули зародкоутворення інтерметалідних фаз із рідкого розчину. При цьому вважалось, що інтерметаліди виникають за механізмом виділення із рідкого розчину.

Ключові слова: Calphad, метастабільна фазова діаграма, контактне плавлення, стимул зародкоутворення, правило паралельних дотичних

Вступ

На сьогоднішній день система нікель-алюміній знайшла напрочуд широке застосування при дослідженні явища СВС (Самопоширюваний високотемпературний синтез). Встановлено, що методика приготування плівок (швидкість атомів у потоці напылення, густина потоку, температура підкладки), а також період і товщина мультишарів впливають на швидкість розповсюдження фронту горіння, температуру та фазовий склад. При ізотермічних реакціях у цій системі найчастіше спостерігається послідовність утворення рівноважних фаз із збільшенням частки нікелю ($Al_3Ni \dots Ni_3Al$).

Знаючи температуру фронту горіння і його швидкість, ми можемо знайти відповідне застосування плівок у тій чи іншій галузі промисловості.

Досліджуючи систему Ni-Al методом Calphad ми помітили, що використання різних статей для термодинамічної оцінки даної системи дає зовсім різні результати: згідно джерел [1-3], ми можемо спостерігати явище контактного плавлення в системі нікель-алюміній навіть при кімнатних температурах, а за результатами джерела [4] воно відсутнє. Оксидні плівки на поверхні нікелю та алюмінію відсутні. Різниця у результатах полягає не у математичній моделі, яка описує термодинаміку процесу (вони однакові), а у підгоночних даних, які вносять вклад у надлишкову енергію Гіббса [5, 6] (яка пов'язана із урахуванням неідеальності кристалічної ґратки).

Наше дослідження зумовлене тим, що на даному етапі незрозуміло, яким термодинамічним даним можна вірити і використовувати їх для подальших термодинамічних оцінок бінарної системи Ni-Al, а які ми повинні відкинути на ранніх стадіях досліджень.

Опис модельних розрахунків:

Молекулярно-динамічними дослідженнями Ф. Бараса і О. Політано [7] було встановлено, що додавання нікелю до чистого алюмінію знижує температуру плавлення останнього.

Згідно з термодинамічними даними [1] температура плавлення такого розчину приблизно рівна 700 К, тоді як чистий алюміній плавиться при 933 К. Враховуючи цей факт, ми можемо припустити, що навіть на стадії приготування плівок за різними

методиками на контакті нікель-алюмінієвої пари існує рідкий прошарок, із якого можуть осаджуватися інші інтерметаліди.

Щоб перевірити валідність отриманих кривих енергій Гіббса та метастабільних фазових діаграм було використано програмне забезпечення Pandat, та відповідні термодинамічні дані [3, 4].

Порівняння результатів термодинамічних оцінок системи Ni-Al:

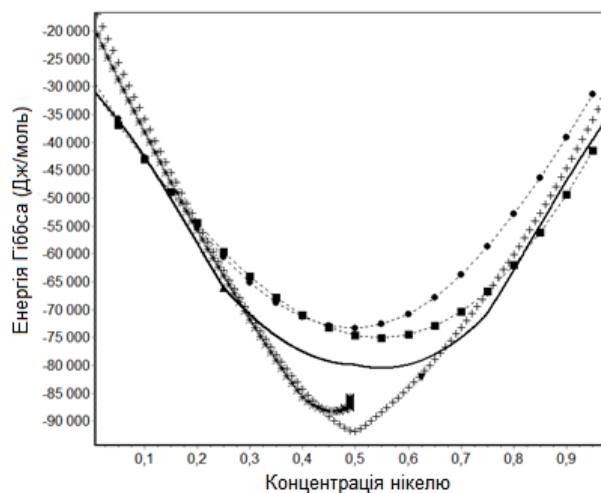


Рис. 1. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К: ● – для рідкого розчину; ■ – для твердого розчину; ▲ – для стехіометричної фази Al_3Ni ; ▼ – для стехіометричної фази Al_3Ni_5 ; — (суцільна) – для фази Ni_3Al ; + – для фази $NiAl$; * – для фази Al_3Ni_2 .

Спираючись на дані, представлені у статті [1], ми побудували залежності термодинамічного потенціалу від концентрації нікелю (див. рис. 1) для всіх інтерметалідних фаз. Можна побачити, що крива для рідкого розчину при 800 К проходить нижче за криву твердого розчину у певному інтервалі концентрацій. Базуючись на результатах отриманих у статті [5], можна побачити, що контактне плавлення відбувається при 700 К в інтервалі концентрацій близькій до 0.3 с_{ні} (концентрація нікелю).

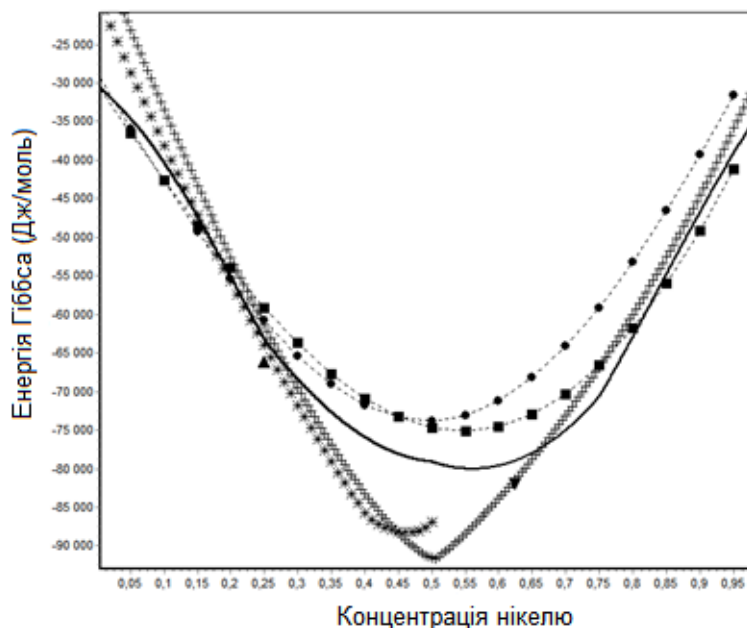


Рис. 2. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К.

Користуючись даними, які представлені у статті [2], ми помітили, що явище контактного плавлення також можна спостерігати (див. рис. 2), але при температурі, яка рівна 625 К, що на 75 К нижче від результату отриманого у попередній статті.

Згідно даних статті [3] метастабільне контактне плавлення (див. рис. 3) можна спостерігати навіть при кімнатній температурі.

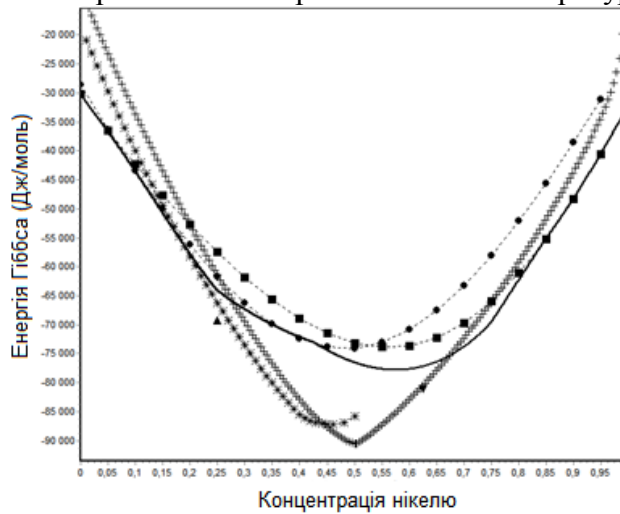


Рис. 3. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К.

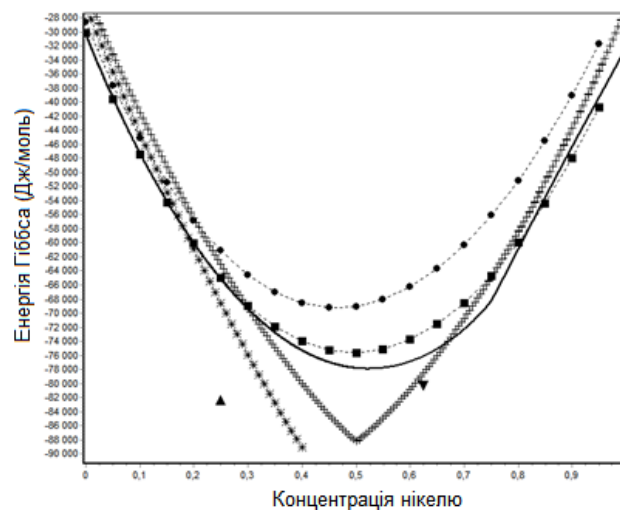


Рис.4. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К.

Відповідно до даних джерела [4] явища контактного плавлення взагалі не спостерігається, про що свідчить проходження кривої рідкого розчину над кривою твердого розчину при температурах вищих 900 К (див. рис. 4).

Розрахунок метастабільних фазових діаграм:

Використовуючи правило спільної дотичної,

$$\frac{\partial g_{\alpha}(c_{\alpha})}{\partial c_{\alpha}} = \frac{\partial g_{\beta}(c_{\beta})}{\partial c_{\beta}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial g_{\alpha}(c_{\alpha})}{\partial c_{\alpha}} = \frac{g_{\beta}(c_{\beta}) - g_{\alpha}(c_{\alpha})}{c_{\beta} - c_{\alpha}}$$

були побудовані метастабільні (на ранніх стадіях всі інтерметалідні фази кінетично пригнічені) фазові діаграми:

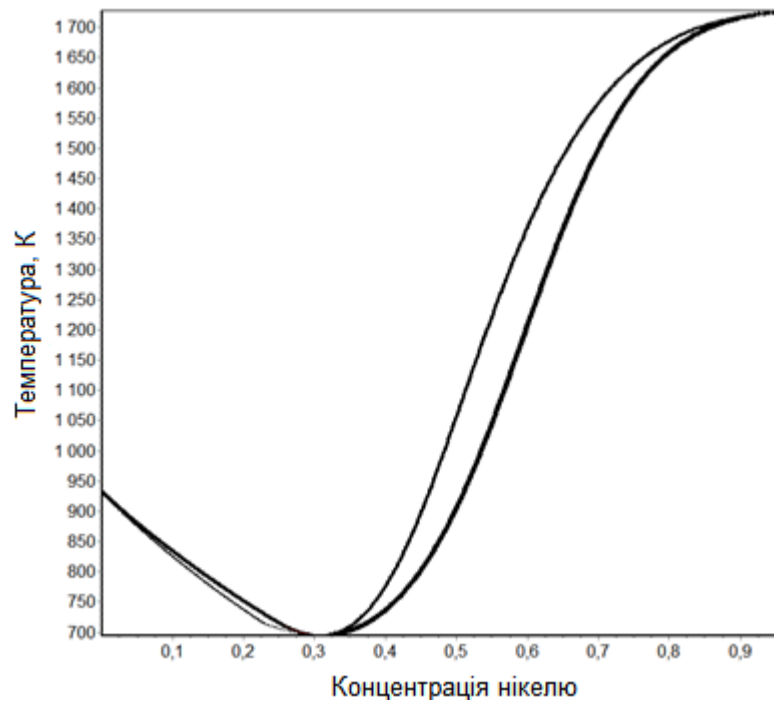


Рис. 5. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [1]).

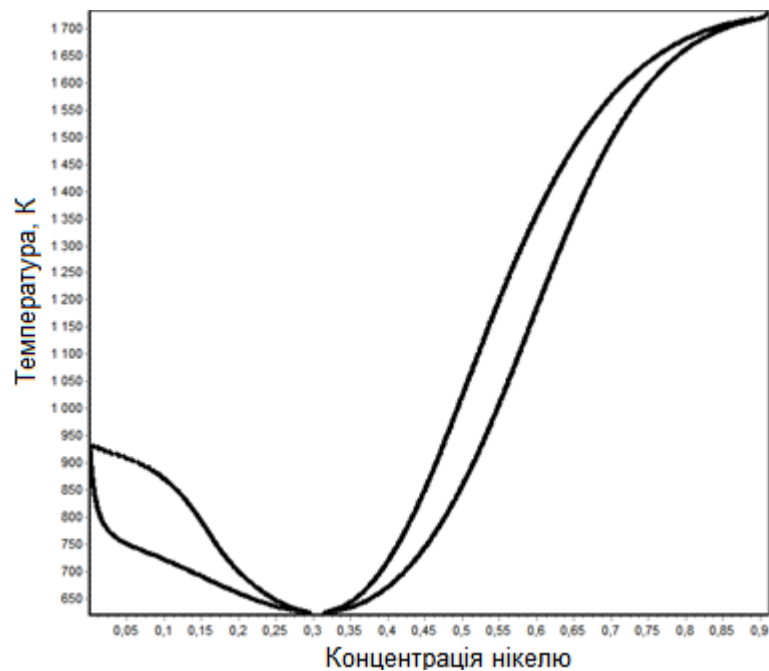


Рис. 6. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [2]).

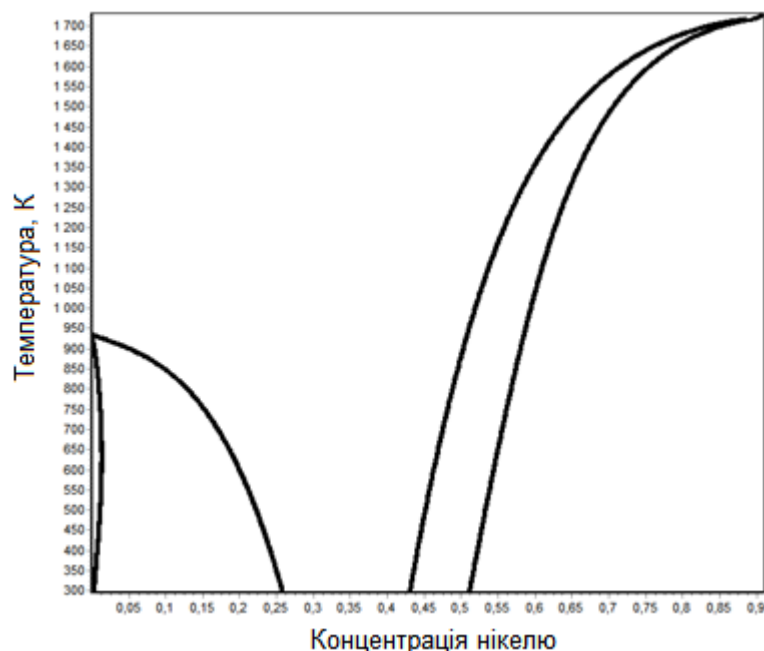


Рис. 7. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [3]).

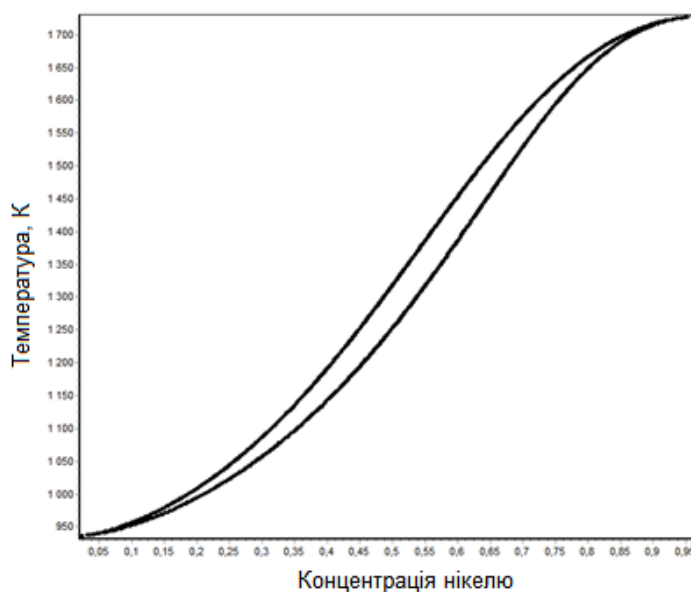


Рис. 8. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [4]).

Розрахунок стимулів зародкоутворення наступної фази:

На нашу думку, малоімовірно спостерігати контактне плавлення при кімнатній температурі. Тоді як при температурах близьких до 700 К явище контактного плавлення може відбуватись. У результатах Ф. Бараса і О. Політано [7] було помічено зниження температури плавлення алюмінію при додаванні до нього нікелю. Нами було вирішено перевірити яка друга фаза повинна виникнути із нікель-алюмінієвого розчину, після повного вичерпання алюмінію (який компонент буде вичерпаний, а який ні, залежить від початкової стехіометрії). Використовуючи результати, отримані із джерел [1, 2], ми знайшли стимули зародкоутворення для всіх інтерметалідних фаз із рідкого розчину.

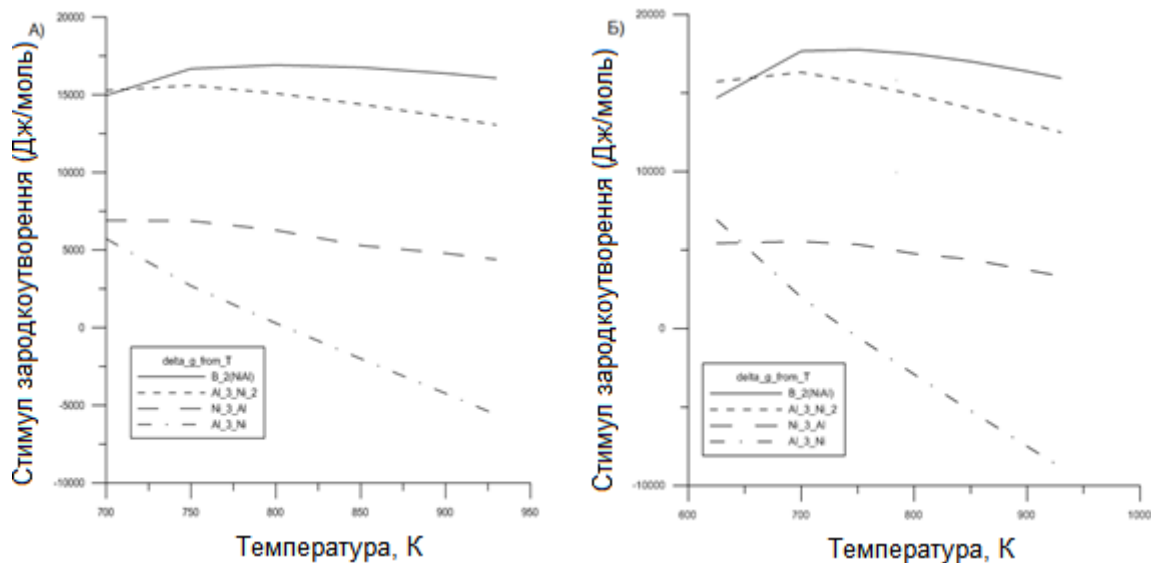


Рис. 9. Стимули зародкоутворення (Дж/моль) від температури К.

Згідно отриманих даних, стимул зародкоутворення найбільший для фази NiAl при температурі порядку 725 К (згідно даних [1], див. рис. 9А), і температурі порядку 650 К (згідно даних [2], див. рис. 9Б). Ці результати корелюють із результатами дослідження [5]. У статті [7] із молекулярно-динамічного дослідження даної системи також спостерігається утворення фази NiAl на нікелевій підкладці із рідкого чи аморфного розчину.

Висновки

Використовуючи дані кожного джерела були побудовані метастабільні фазові діаграми в системі Ni-Al. Грунтуючись на гіпотезі про можливість контактного плавлення в системі Ni-Al ми провели порівняльні термодинамічні оцінки. Згідно джерел [1, 2], у даній системі можна спостерігати явище контактного плавлення при 700 та 625 К відповідно.

Згідно [3], рідкий нікель-алюмінієвий розчин може існувати навіть при кімнатних температурах.

Відповідно до [4] явище контактного плавлення взагалі не відбувається. При цьому плавлення алюмінію розпочинається при 933 К, про що свідчить перетин кривих рідкого і твердого розчину за даної температури.

Така суттєва різниця між результатами, які дають джерела [1-3] та [4] викликана тим, що всі термодинамічні дані «підганялися» під потрібну фазову діаграму [4], тоді як дані перших трьох джерел «підганялися» під бінарну діаграму стану Ni-Al.

Спираючись на джерела [1, 2] на основі правила паралельних дотичних були знайдені стимули зародкоутворення наступної фази з рідкого нікель-алюмінієвого розчину.

Результати, які були отримані на основі цих джерел досить непогано співпадають. Згідно цих даних, із рідкого розчину другою має з'явитися фаза NiAl. Якщо ця фаза буде кінетично пригніченою, то другою фазою має з'явитися фаза Al_3Ni_2 . Якщо і ця фаза буде пригніченою, то другою має виникнути фаза Ni_3Al . Інакше, другою має виникнути фаза Al_3Ni .

Подяки

Автор вдячний професору Гусаку А.М. за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

Література

1. Huang W. A thermodynamic analysis of the Ni-Al system / W. Huang, Y. A. Chang // *Intermetallics*. – 1998. – Vol. 6. – P. 487–498.
2. Huang W. Thermodynamic properties of the Ni-Al-Cr system / W. Huang, Y. A. Chang // *Intermetallics*. – 1999. – Vol. 7. – P. 863–874.
3. Ansara I. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system / I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, B. Sundman // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 247. – P. 20–30.
4. Ohtani H. Thermodynamic analysis of the Co–Al–C and Ni–Al–C systems by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach / H. Ohtani, M. Yamano, M. Hasebe // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2004. – Vol. 28. – P. 177–190.
5. Безпальчук В. М. Металлофизика и новейшие технологии / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьев, А. М. Гусак // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 87–103.
6. Dinsdale T. SGTE data for pure elements / T. Dinsdale // *Calphad*. – 1991. – Vol. 15. – P. 317–425.
7. Rogachev A. S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils / A. S. Rogachev, S. G. Vadchenkova, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimiv, N. V. Sachkova, A. S. Mukasyan // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 66. – P. 86–96

Аннотация. *О.М. Рымар. Сравнение термодинамических оценок системы Ni-Al на ранних стадиях зародышеобразования. В работе представлены результаты феноменологического моделирования наличия или отсутствия контактного плавления в системе Ni-Al методом Calphad. Построены зависимости термодинамического потенциала Гиббса от концентрации одного из компонентов системы. Построенные метастабильные фазовые диаграммы для жидкого и твердого никель-алюминиевого раствора в предположении, что на ранних стадиях все остальные интерметаллидные фазы подавлены. На основе правила параллельных касательных найдены стимулы зародышеобразования интерметаллидных фаз из жидкого раствора. При этом считалось, что интерметаллиды возникают по механизму выделения из жидкого раствора.*

Ключевые слова: Calphad, метастабильная фазовая диаграмма, контактное плавление, стимул зародышеобразования, правило параллельных касательных.

Summary. *O. M. Rymar. Comparison of the thermodynamic assessments of the Ni-Al system at the initial stage of nucleation. The paper presents the comparative results of the phenomenological modeling of the presence or absence of contact melting in the Ni-Al system using the Calphad method. Curves of the Gibbs thermodynamic potential versus nickel concentration were constructed.*

Today the nickel-aluminum system has found a remarkably wide application in the study of SHS phenomena. It was found that the method of preparation of thin films (flow velocity, its density, temperature of substrate) thickness of the multilayers and their period affects on velocity of the front combustion, temperature and phase composition. At isothermal reactions in this system the order of formation equilibrium phases with increase in the share

of nickel are often observed ($Al_3Ni \dots Ni_3Al$). Knowing the order of phase formation we can predict the physical properties of thin films. Investigating of the Ni-Al system by Calphad method it was observed that the use of different articles from thermodynamic evaluation of this system gives quite different results: according to sources [1], [2], [3], we can observe the phenomenon of contact melting even at room temperature, and on the results of the source [4] it is absent. It is considered that the oxide film on the surface of nickel and aluminum are absent. The difference in results is not in the mathematical model that describes the thermodynamics of the process (they are the same), but in adjustable the data that contribute excess to the Gibbs energy (which is associated with account imperfection of lattice).

By the molecular-dynamic research of the F. Baras and O. Politano it was found that the addition of nickel to pure aluminum reduces the melting point of the latter. According to the thermodynamic data [1] the melting temperature of the solution is approximately equal to 700 K, while pure aluminum melts at 933 K. According to this fact, we can assume that even at the stage of preparation of thin films by different methods liquid layer can exists from the beginning on the contact of nickel-aluminum pair.

Using data from each source a metastable phase diagrams were built for the comparison with each other. Based on the parallel tangents rules, the driving forces of intermetallic compounds nucleation from liquid nickel-aluminum solution were found. It was assumed that the intermetallic compounds appear by the mechanism of precipitation from the liquid solution.

Keywords: Calphad, metastable phase diagram, contact melting, driving force of the nucleation, parallel tangents rule.

Одержано редакцією 30/10/2014

Прийнято до друку 15/11/2014

Д.В. Надолінський, А.О. Ковальчук

**ФАЗОВА РІВНОВАГА БІНАРНИХ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ З
УРАХУВАННЯМ НЕЛОКАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ**

У роботі досліджено характер та ступінь впливу нелокальної взаємодії у комбінації із сегрегаційними ефектами на фазовий склад наносплаву для рідкого бінарного розплаву системи Al-In. Розраховано концентраційні профілі у рідкому наносплаві Al-In із сферичною симетрією, використавши розроблений раніше метод чисельної оптимізації густини термодинамічного потенціалу. Одержано розмірні діаграми розпаду для рідкого бінарного розплаву системи Al-In та досліджено їх поведінку у залежності від складу наночастинки та ступеня нелокальної взаємодії. Встановлено, що ефект сегрегації робить вигіднішим розпад в наночастинці, аніж виділення однієї фази із середньою концентрацією, тобто розпад в наночастинці відбувається навіть в зоні стабільності. При цьому, також, на розпад впливає Канівський член, якщо він малий, тоді розпад відбудеться, а з подальшим його підвищенням він послаблюється. Також, знайдені такі режими, при яких нанорозмірні фазові діаграми змістились і вийшли за межі купол-розпаду системи Al-In.

Ключові слова: фазова діаграма стану, нелокальна взаємодія, ефект сегрегації, концентраційний профіль, поверхневий натяг.

Вступ

Добре відомо, що при отриманні нанорозмірних матеріалів стандартний термодинамічний підхід, застосований для об'ємних систем, не може адекватно описати процеси фазових перетворень. Зокрема, фазові діаграми нанорозмірних систем можуть суттєво змінюватися як за формою, так і якісно. З іншого боку, розуміння термодинаміки й кінетики фазоутворення у наносистемах надзвичайно важливе для розробки технологій створення наногетероструктур, що мають практичне застосування. Врахування впливу розміру та поверхні на процеси фазових переходів у наночастинках давно вивчалися і на цьому шляху досягнуто значного прогресу. Проте, ще один важливий фактор, що може суттєво проявитися у наномасштабі, не було систематично досліджено. Йдеться про нелокальну взаємодію, введену Канном та Хіллардом. Дослідження спінодального розпаду та його комп'ютерна симуляція, спираючись на роботи Кана та Хілларда, були описані Хачатуряном [1]. У роботі [2] були розглянуті особливості спінодального розпаду в частинках, для яких поверхневий вклад у вільну енергію приблизно рівний об'ємному вкладові. Вони знайшли концентраційні профілі, які відповідають різним властивостям поверхні наночастинок та показали, що при "адсорбційних" властивостях поверхні частинки можливий немонотонний хід концентрації, який відповідає розшаруванню на збагачені та збіднені (на другий компонент) області [2]. У роботі [3] головним є аналітичний опис взаємозв'язків між розмірним ефектом, поділом і розкладанням в невеликому об'ємі. Також, одним із висновків є те, що сегрегація у «чистому» вигляді утруднює розпад.

Явище нелокальності призводить до розвитку концентраційних профілів у конденсованому середовищі, при чому характерні масштаби неоднорідностей сягають кількох нанометрів. Зрозуміло, що за умов, коли розмір системи співмірний з масштабом нелокальності, цей ефект призведе до суттєвих якісних змін у поведінці системи, порівняно зі стандартним описом. Тож, у полі зору нашої уваги є врахування

нелокальності у комбінації із сегрегаційним ефектом при описі розпаду у наночастинках для рідкого бінарного розплаву системи Al-In.

Постановка задачі та опис моделі

Нелокальний ефект проявляється як макроскопічних, так і в наносистемах. В наносистемах характерний розмір нелокальності співмірний із розміром частинки. Для кожної такої області можна говорити про функціонал потенціалу Гіббса, в який входять локальний доданок $g(x)$ та квадрат градієнта концентрації g_V . Потенціал Гіббса для такої частинки залежить не лише від концентрації в ній, але також від швидкості зміни концентрації від точки до точки, тобто градієнта концентрації. Отже, потенціал Гіббса в частинці визначається не лише концентрацією в цій частинці, але й концентрацією в сусідніх частинках.

Розв'яжемо варіаційну задачу про розпад бінарного сплаву в обмеженій системі із сферичною симетрією:

Густина об'ємного потенціалу Гіббса на атом (для моделі регулярного розчину):

$$g(x) = k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \alpha x + \beta(1-x) + \omega x^2, \quad (1)$$

де при розпаді $\omega < 0$.

Вклад неоднорідності з теорії Кана-Хілліарда (градієнтний):

$$g_V = K(\nabla x)^2 \quad (2)$$

Поверхневий натяг (ефект сегрегації):

$$\sigma(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B x \quad (3)$$

Густина пружної енергії (на атом):

$$e(x) = \varepsilon(x - \bar{x})^2, \quad (4)$$

де $\bar{x}$ – середня мольна концентрація:

$$\bar{x}V = \int_V x dV \quad (5)$$

Запишемо потенціал Гіббса нескінченної системи з поверхнею, врахувавши вище означені позначення:

$$G[x(r)] = \frac{1}{\Omega} \int_V [g(x) + e(x) + g_V] dV + \sigma S \quad (6)$$

Повний функціонал Гіббса F ми запишемо у наступному вигляді (штучний функціонал щоб рішити):

$$F[x(r)] = G[x(r)] - \frac{\mu}{\Omega} \int_V x dV, \quad (7)$$

де μ – невизначений множник Лагранжа.

Для розв'язку цього функціонала запишемо дві умови:
$$\begin{cases} \delta F = 0 \\ \bar{x}V = \int_V x dV \end{cases}$$

Для сферично-симетричної частинки:

$$x(r) = x(r), \nabla x = \frac{\partial x}{\partial r} = x', dV = 4\pi r^2 dr, V = \frac{4}{3}\pi r R^3, S = 4\pi R^2$$

Тоді функціонал F матиме вигляд:

$$F[x(r)] = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^R [g(x) + \varepsilon(x - \bar{x})^2 + K(\nabla x)^2 - \mu x] r^2 dr + 4\pi R^2 [\sigma_A(1-x) + \sigma_B x] \quad (8)$$

Запишемо закон збереження речовини для розв'язку даного функціоналу:

$$\int_0^R x r^2 dr = \frac{\bar{x} R^3}{3} \quad (9)$$

Знайдемо варіацію цього функціонала:

$$\begin{aligned} \delta F = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^R \left[\frac{\partial g}{\partial x} + 2\varepsilon(x - \bar{x}) + 2K \left(x'' + \frac{2}{r} x' \right) - \mu \right] r^2 \delta x dr + \\ + 4\pi R^2 \left(\sigma_B - \sigma_A + \frac{2K}{\Omega} x'_R \right) \delta x_R \end{aligned} \quad (10)$$

Використовуючи першу умову для розв'язку функціоналу, ми знайдемо повну систему рівнянь для оптимізації функціоналу:

$$x'' + \frac{2}{r}x' - \frac{k_B T}{2K} \ln \frac{x}{1-x} - \frac{\omega + \varepsilon}{K}x - \frac{1}{2K}(\alpha - \beta - 2\varepsilon\bar{x} - \mu) = 0 \quad (11)$$

Звідки з необхідністю впливають такі граничні умови:

$$x'_0 = 0 \quad (12)$$

$$x'_R = \frac{\Omega}{2K}(\sigma_B - \sigma_A) \quad (13)$$

$$\int_0^R x r^2 dr = \frac{\beta R}{3} \quad (14)$$

Аналітично розрахований профіль не вийшло використати, тому виключимо в'язі. Нехай концентрація визначається відповідними локальними концентраціями x_i . Також використаємо закон збереження речовини, щоб врахувати перерозподіл речовини між об'ємом і поверхнею.

$$r_i = i \cdot \delta r \quad (15)$$

$$\delta r = \frac{R}{N} \quad (16)$$

$$i = \overline{0, N} \quad (17)$$

Запишемо потенціал Гіббса, концентрація в якому визначається локальними концентраціями частинки:

$$G[x(r)] \cong G(\{x_i\}) = \frac{4\pi\delta r}{\Omega} \sum_{i=0}^N [g_{ch}(x_i) + \varepsilon(x_i - \bar{x})^2] r_i^2 + \frac{4\pi K\delta r}{\Omega} \sum_{i=0}^N \left(\frac{x_i - x_{i-1}}{\delta r} \right)^2 r_i^2 + 4\pi R^2 [\sigma_A(1 - x_N) + \sigma_B x_N] \quad (18)$$

де $G[x(r)]$ – потенціал Гіббса. Введемо обмеження на цей потенціал. Використовуючи вираз для середньої концентрації:

$$\bar{x} = \frac{3\delta r}{R^3} \sum_{i=0}^N x_i r_i^2 \quad (19)$$

Виразимо x_N через всі попередні x_i :

$$x_N = \frac{N\bar{x}}{3} - \sum_{i=0}^{N-1} \frac{x_i i^2}{N^2} \quad (20)$$

Таким чином ми виключили в'язі і тепер ми маємо N незалежних змінних, за рахунок того, що останній приповерхнева локальна концентрація визначається як функція усіх попередніх локальних концентрацій. Таким чином x_N приймає або скидає надлишок тієї речовини, яка додалась або видалилась із внутрішнього об'єму частинки. Залишається лише оптимізувати функцію $n - 1$ змінних як звичайний екстремум, а не умовний.

$$G = G(x_0, x_1, K, x_{N-1}, x_N(x_0, x_1, K, x_{N-1})) \quad (21)$$

Використовуючи метод схожий до методу градієнтного спуску: $i = \overline{0, N-1}$, одержимо:

$$\varphi_i = \frac{\partial G}{\partial x_i} + \frac{\partial G}{\partial x_N} \frac{\partial x_N}{\partial x_i} = \frac{\partial G}{\partial x_i} - \frac{\partial G}{\partial x_N} \left(\frac{i}{N} \right)^2 \quad (21)$$

$$dx_i = -\kappa_i \varphi_i \quad (22)$$

Оцифрування експериментального купол-розпаду системи Al-In

У роботі [2] наведена експериментальна діаграма стану рідкої бінарної системи Al-In на рис. 1. Використаємо цю діаграму стану для одержання концентраційної залежності об'ємної густини хімічного вкладу в термодинамічний потенціал. Для цього нам потрібно спочатку одержати значення точок діаграми, а потім їх апроксимувати. Надалі будемо працювати в області діаграми стану, яка знаходиться вище $T = 674^\circ\text{C}$. Ця область включає лише одну область двох рідких фаз і визначається кривою фазової рівноваги, яка має форму купол-розпаду.

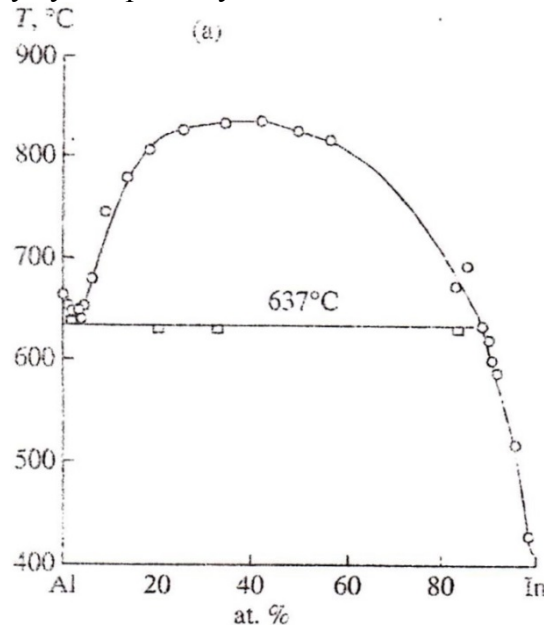


Рис. 1. Діаграма стану системи Al-In [2].

Точки діаграми стану одержуються шляхом оцифрування зображення цієї діаграми, тобто визначення положень точок, з довільно заданим кроком, на зображенні діаграми стану. Одержані значення точок діаграми стану системи Al-In можна апроксимувати поліноміальною функцією. Температура – це поліноміальна функція концентрації, тобто $T = P_{10}(x)$, де $P_{10}(x)$ – поліном 10 степеня від концентрації:

$$T = a_0 + \sum_{i=1}^{n=10} a_i x^i \quad (23)$$

Ми використали апроксимацію поліномом 10 степеня і одержали поліноміальну залежність апроксимованих значень точок діаграми стану, тобто коефіцієнти a_0 - a_{10} для полінома $T = P_{10}(x)$ (рис. 2).

Поліноміальна апроксимація експериментально купол-розпаду повністю визначає концентраційну залежність об'ємної густини хімічного вкладу в термодинамічний потенціал нижче купол-розпаду. Одержана поліноміальна залежність не працює вище купол-розпаду, тому в процедурі підбору діаграм стану ми будемо одержувати лише W-подібну форму для кривої $g(x)$ на всьому проміжку температур, в яких купол-розпаду був оцифрований.

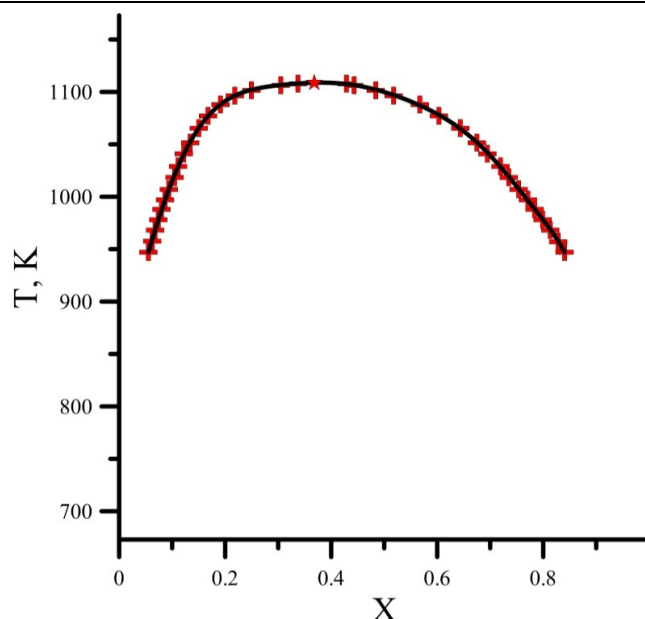


Рис. 2. Апроксимовані значення точок експериментальної діаграми стану системи Al-In, шляхом оцифрування графічних даних.

Підбір діаграми стану рідкого бінарного розплаву системи Al-In

Розглянемо діаграму стану рідкої бінарної системи Al-In на рис. 3. Діаграма стану такої системи є системою евтектичного типу. Запишемо потенціал Гіббса у вигляді:

$$g(x, T) = x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) - \omega \frac{T}{T_0} x(1 - x) + \beta \frac{T}{T_0} x^3, \quad (24)$$

де β та ω – це параметри, які в залежності від своїх значень можуть набувати різного фізичного змісту. β – константа, яка при значенні $\beta = 0$, залишає за ω значення енергії впорядкування в моделі регулярного розчину. Якщо $\beta \neq 0$, тоді ω – це вже просто параметр, який вже не зв'язаний з критичною температурою, яка визначає вершину куполу.

Для того щоб підібрати криву фазової діаграми достатньо ввести у енергетичну частину хімічного потенціалу Гіббса лише два члена, це квадратичний ω і кубічний β . Тобто, достатньо знати, як залежать β та ω від температури для того, щоб знайти потенціал Гіббса експериментального купол-розпаду для системи Al-In. Критерієм по якому ми будемо визначати залежність $\beta(T)$ та $\omega(T)$ це буде наявність будь якого купол-розпаду із заданими параметрами, який проходить через точки досліджуваного нами куполу розпаду. Ці точки були одержані вище, шляхом оцифрування області зображення діаграми стану системи Al-In. Підібрані залежності $\beta(T)$ та $\omega(T)$ для густини термодинамічного потенціалу, мають давати форму купол-розпаду так, щоб точки спільної дотичної для кривої $g(x)$ співпали з точками фазової діаграми досліджуваної системи.

На рис. 3. побудовані залежності квадратичного $\omega(T)$ та кубічного $\beta(T)$ членів потенціалу Гіббса та їх поліноміальні апроксимації, тобто $\beta = P_{10}(T)$ та $\omega = P_{10}(T)$.

Ми одержали поліноміальні апроксимації для $\beta(T)$ та $\omega(T)$ від температури, як параметрів $g(x, T)$. Раніше в роботі ми одержали поліноміальну апроксимацію експериментального купол-розпаду системи Al-In, який апроксимував оцифровані точки області фазової діаграми стану вище температури $T = 674^\circ\text{C}$. Фактично, маючи підібрану криву об'ємної густини термодинамічного потенціалу та невідомі параметри функції густини потенціалу Гіббса $g(x, T)$, ми можемо співставити їх та порівняти (див. рис. 4).

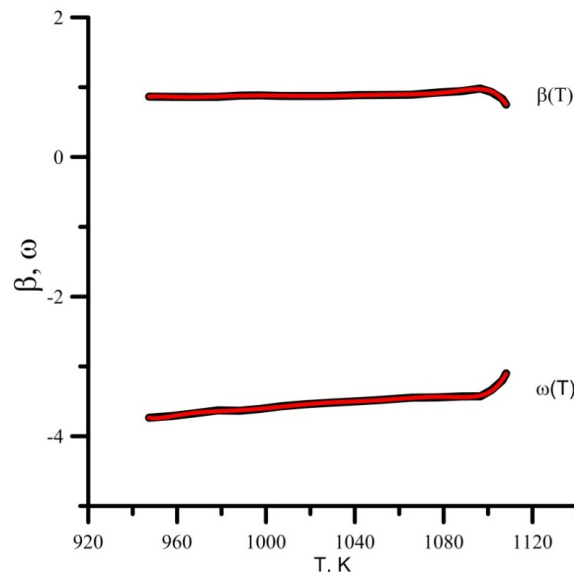


Рис. 3. Криві залежностей параметрів $\beta(T)$ та $\omega(T)$ від температури та їх поліноміальні апроксимації.

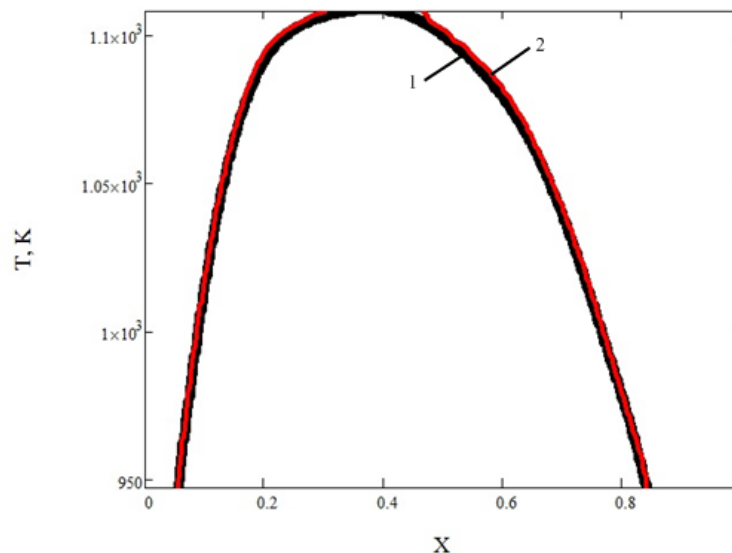


Рис. 4. Лінія 1 зображає поліноміальну апроксимацію оцифрованих графічних даних експериментальної діаграми стану системи Al-In, а лінія 2 – функція густини потенціалу Гіббса, використовуючи знайдені залежності параметрів $\beta(T)$ та $\omega(T)$.

Концентраційна та температурна залежність поверхневого натягу

В оптимізаційній процедурі нам потрібно врахувати поверхневий натяг, який буде робити вклад у функціонал термодинамічного потенціалу. Відомо, що при розпаді наночастинки на зовні буде виділятися компонента з меншим поверхневим натягом. У нашому випадку витягування компоненти на поверхню наночастинки забезпечується граничною умовою для оптимізації функціоналу (13).

Різниця поверхневих натягів у граничній умові записана для конкретної лінійної залежності $\sigma(x)$, однак якби залежність була б іншою, то замість різниці була б похідна:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right|_r \sim - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right|_r \quad (25)$$

Похідна від концентраційного профілю додатна, тобто концентрація на поверхні збільшується (компонент сегрегує), а для $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ має бути від'ємним. Тобто, знайшовши для якого компонента похідна від'ємна, той і сегрегуватиме на поверхні. В нашому випадку це індій.

З експерименту нам потрібно знати похідну $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ у тій точці на радіусі частинці, тобто на краю нашої частинки. Похідна $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ при сталій температурі з від'ємним знаком пропорційна просторовій похідній концентраційного профілю по координаті, тобто по радіусу. Однак спочатку нам потрібно знайти $\sigma(x, T)$. У роботі [2] ми візьмемо потрібні для нас експериментальні дані і на основі деяких із них ми зробимо припущення. Розглянемо рис. 7., який зображає криву поверхневого натягу системи Al-In при температурі $T=700$ К.

Якщо проаналізувати криву поверхневого натягу, то можна побачити, що є різка залежність поверхневого натягу в області з малим вмістом індію, тобто в області з високим вмістом алюмінію. Однак, нас цікавить поверхневий натяг на зовнішньому шарі частинки, де переважає вміст індію.

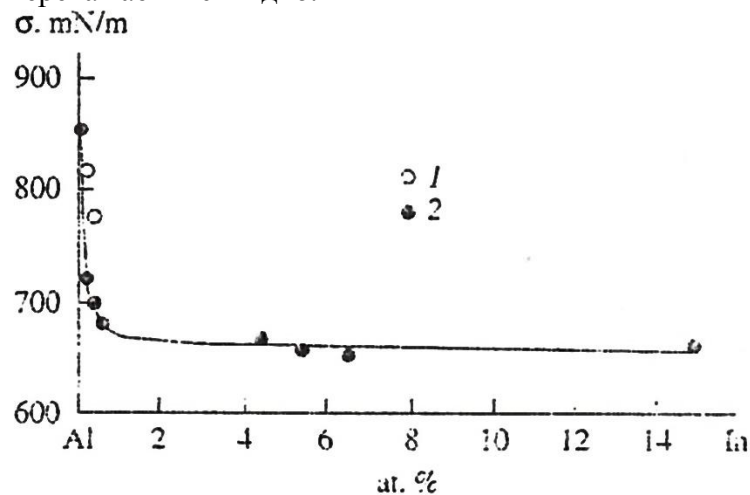


Рис. 5. Крива поверхневого натягу системи Al-In при $T = 700^{\circ}\text{C}$ [2]

На рис. 5. ми можемо побачити, що поверхневий натяг для індію не зображений. З приватної бесіди із професором Ф. Одажем (м. Гренобль, Франція) ми дізналися, що для індію при 100 ат.% значення для поверхневого натягу становить $\sigma(x) = 512 \text{ мН/м}$. Також, на рис. 5. можна відзначити крайню праву точку, її значення буде $\sigma(x) = 660 \text{ мН/м}$. Ми робимо припущення, що на проміжку між крайньою правою точкою кривої поверхневого натягу та значенням поверхневого натягу для індію при 100 ат.% залежність лінійна. З'єднаємо ці точки прямою і знайдемо нахил цієї прямої. На цьому проміжку зміна поверхневого натягу $\sigma' \sim 0.1 \text{ мН/м}$. Із-за лінійної залежності поверхневого натягу похідна є сталою, тому похідну можна як відношення приросту функції до приросту аргументу.

Для розрахунку похідної нам потрібно знати залежність $\sigma(x)$, яку ми візьмемо з експериментальних даних. Розглянемо рис. 6. на якому зображено сімейство кривих поверхневого натягу системи Al-In з різною розчинністю індію в алюмінію. Спочатку апроксимуємо залежності поверхневого натягу $\sigma(x)$ від температури при 6.56 ат.% In в Al.

Нагадаємо, що після збереження значень залежності поверхневого натягу від температури всі результати потрібно перевести в міжнародну систему одиниць. Можна скористатись лінійною апроксимацією одержаних значень. На рис. 7. зображена лінійна

апроксимація графічних даних залежності поверхневого натягу від температури при 6.56 ат.%. In в Al.

Лінійна залежність має наступний вигляд:

$$\sigma_{Al-In}(T) = -8.011547903E - 005 * T + 0.7390247391 \left[\frac{H}{M} \right] \quad (26)$$

Температурна залежність поверхневого натягу для чистих компонентів описана лінійними рівняннями [2]:

$$\sigma_{In}(T) = 556 - 0.081(T - T_{melt}) \left[\frac{mH}{m} \right], \quad (27)$$

при $T_{melt} = 429,32 K$. В подальших розрахунках будемо використовувати це рівняння без префіксу системи СІ. Тепер можемо записати похідну поверхневого натягу по концентрації у наступному вигляді:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{(\sigma_{In}(T) - \sigma_{Al-In}(T))}{(1 - 0.0656)} \quad (28)$$

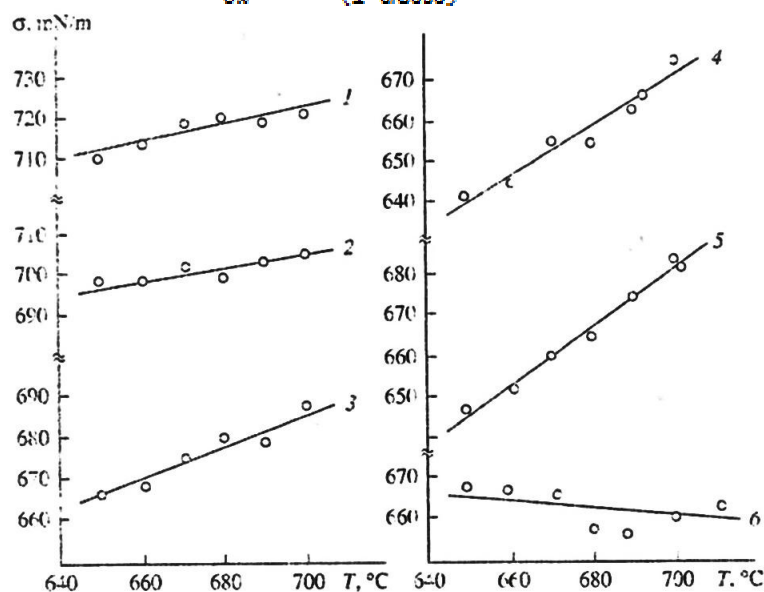


Рис. 6. Сімейство поверхневого натягу сплавів системи Al-In: (1) 0.13 ат. % In. (2) 0.36 ат. % In. (3) 0.6 ат. % In. (4) 4.28 ат. % In. (5) 5.22 ат. % In та 6.56 ат. % In в Al [2].

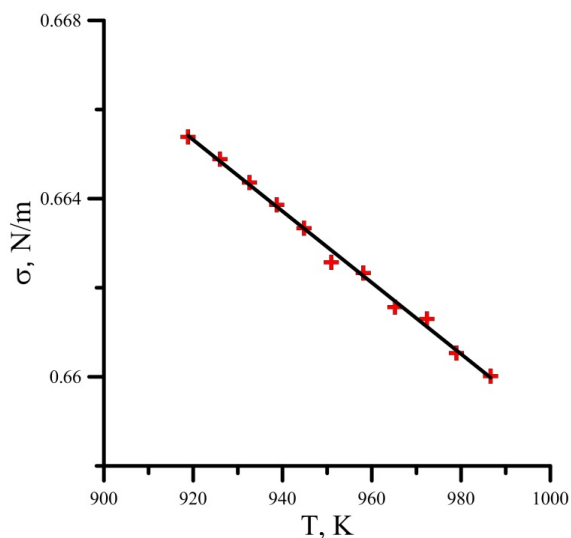


Рис. 7. Лінійна апроксимація залежності поверхневого натягу від температури при 6.56 ат.%. In в Al.

Проведемо невелике дослідження значень похідної на проміжку температур, в якому ми оцифрували купол-розпаду системи Al-In, тобто від $T = 947\text{ K}$ до $T = 1108\text{ K}$. Пропонуємо визначити мінімальне та максимальне значення похідної, які можуть існувати на цьому проміжку:

$$\sigma'_{\min} = -0.159554217100375 \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} \right] \text{ при } T = 947\text{ K} \quad (29)$$

$$\sigma'_{\max} = -0.159706622789769 \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} \right] \text{ при } T = 1108\text{ K} \quad (30)$$

Значення похідної поверхневого натягу по концентрації практично не змінюється.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} \cong \text{const} \quad (31)$$

Знайдений вираз для обрахунку похідної забезпечить нам власні значення похідної на всьому проміжку температур. Ми передбачили температурну залежність $\sigma(x)$ на всьому проміжку температур, але у зв'язку з тим, що вона практично не змінюється, тому її можна зафіксувати зробивши її константою. Насправді, достатньо було б використати і константу, як зміну поверхневого натягу, яка знайдена вище, але ми використаємо знайдений вираз для похідної. Отже, в оптимізаційній процедурі ми використаємо знайдений вираз похідної поверхневого натягу по концентрації $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ при сталій температурі T .

Концентраційні профілі та критерії розпаду в наночастинці

В оптимізаційній процедурі ми використовуємо одержані поліноміальні залежності кривих $\beta(T)$ та $\omega(T)$ та вираз для знаходження похідної поверхневого натягу по концентрації $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$ при сталій температурі T , при чому пружну енергію ми не враховуємо. Для побудови розмірних фазових діаграм нам потрібно фіксувати значення радіусу наночастинки R та температури T , при якій розпад ще відбувається. Який же критерій розпаду? Ми визначили два критерію розпаду:

1. Зникнення будь-якої кількості точок перегину;
2. Захід однієї із крайніх значень концентрації в область спінодалі.

Точка перегину – це точка концентраційного профілю, в якій значення другої похідної дорівнює нулю. При чому нижче і вище точки перегину знак другої похідної різний. Цей критерій має місце, оскільки різні знаки другої похідної потенціалу Гіббса означають існування різних фаз у частинці. Точка перегину означає границю між фазами, тобто переходу від однієї фази до іншої.

Для більш глибокого дослідження концентраційних профілів нам потрібно на графік концентраційного профілю відобразити області бінодалі та спінодалі, та середньої концентрації. Використовуючи дані з оцифрованого графічного зображення діаграми стану системи Al-In можна з легкістю побудувати область бінодалі. Для області спінодалі, то нам потрібно в процедурі підбору діаграми стану прирівняти другу похідну потенціалу Гіббса до нуля і записати розв'язки.

$$g''(x, T) = \frac{1}{x \cdot (1-x)} + 6 \cdot \left(\beta(T) \cdot \frac{T_B}{T} \cdot x \right) + 2 \cdot \omega(T) \cdot \frac{T_B}{T} \quad (32)$$

$$g''(x, T) = 0 \quad (33)$$

Графік концентраційного профілю ми будемо в осях концентрації та безрозмірного радіусу частинки. Після того, як усі лінії відображаються на графіку з концентраційним профілем, можна проводити аналіз профілів, використовуючи критерії розпаду вказані вище.

На рис. 8 та рис. 9 зображені приклади розрахованих концентраційних профілів.

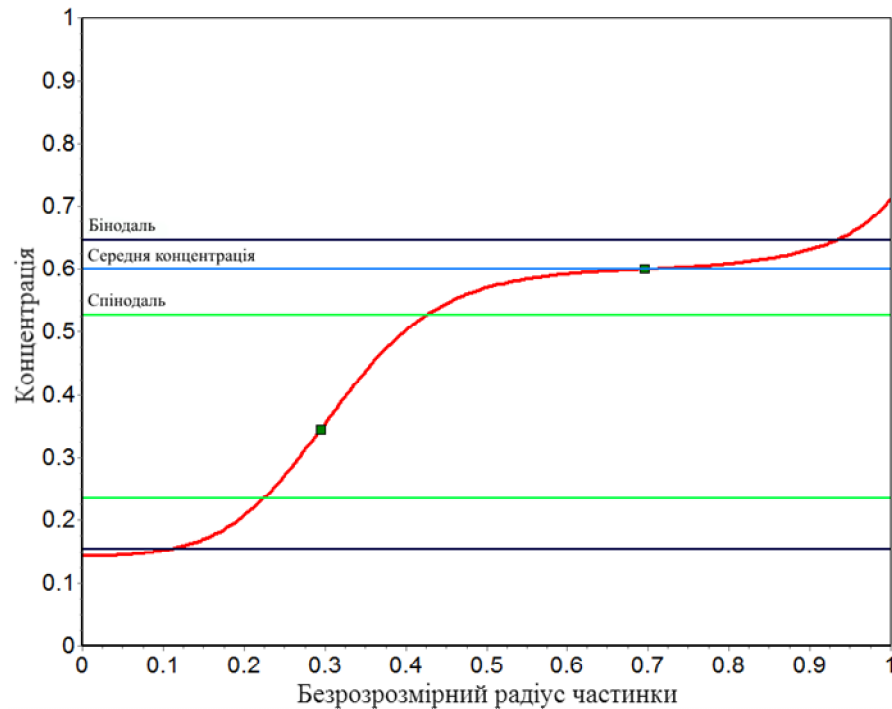


Рис. 8. Розрахований концентраційний профіль для наночастинки радіусом : $R = 43.247 \text{ нм}$ при температурі $T = 1068 \text{ K}$, в якій розпад відбувається.

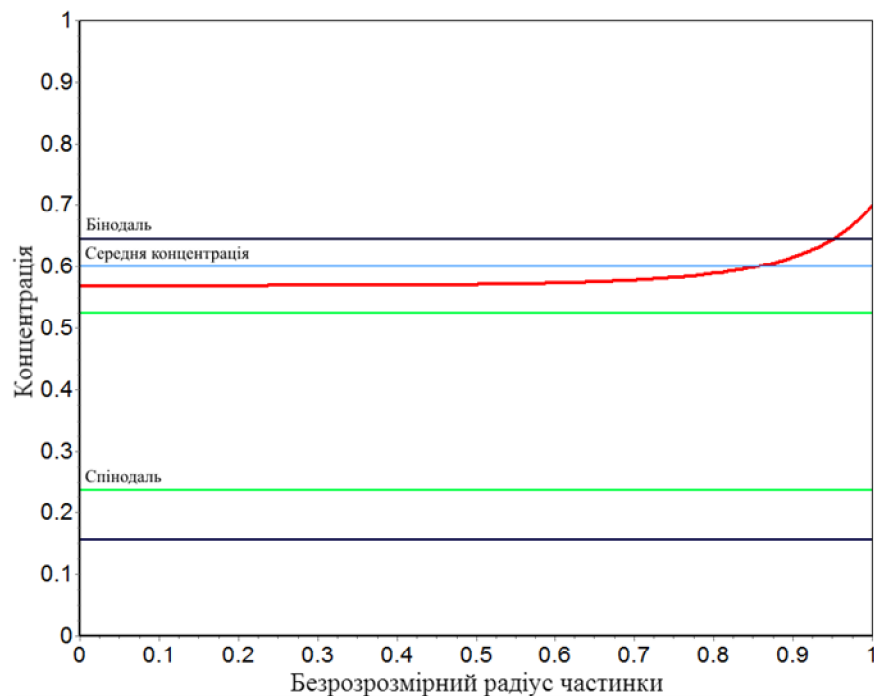


Рис. 9. Розрахований концентраційний профіль для наночастинки радіусом : $R = 43.247 \text{ нм}$ при температурі $T = 1069 \text{ K}$, в якій розпад не відбувається

Спектр значень коефіцієнту нелокальної взаємодії

Вклад неоднорідності з теорії Кана-Хілліарда, тобто градієнтний член, визначається наступним чином: $g_T = K(\nabla x)^2$. Кан зробив оцінку коефіцієнта нелокальної взаємодії K для моделі регулярного розчину, вона має наступний вигляд:

$$K = 10 \cdot w \cdot a^2 \quad (34)$$

де w – це енергія впорядкування, a – параметр решітки, який рівний $a = 3 \text{ \AA}$. На нашу думку таке значення K є заниженим, оскільки істинна природа нелокальної взаємодії поки незрозуміла. На основі регулярного розчину парні взаємодії залишаються ті самі, а інші фактори впливу на коефіцієнт не передбачаються. Значення, яких може набувати коефіцієнт Кана, можна одержати лише провівши експеримент для конкретної системи, однак експериментів для по його визначенню для рідкого розплаву Al-In не має, а тому ми можемо лише дати теоретичну оцінку його значень. Коефіцієнт Кана, приблизно, може знаходитись в межах від 10^{-39} до 10^{-38} . Тому ми будемо варіювати K в цих межах. Ми не ставили перед собою задачі, по визначенні значення цього коефіцієнта для системи Al-In. Ми дослідимо спектр розмірних діаграм розпаду з різними коефіцієнтами Кана K , які могли б справдитись.

Оскільки, ми оцінили межі значень коефіцієнта Кана, тому ми вважаємо за доцільне перевизначити цей коефіцієнт. Використаємо взаємозв'язок температури вершини купол-розпаду та енергії впорядкування:

$$k_B \cdot T = \frac{E - \omega}{4} \quad (35)$$

Виокремимо ω та відставимо у формулу коефіцієнту нелокальної взаємодії:

$$\omega = \frac{4 \cdot k_B \cdot T}{z} \quad (36)$$

$$K = 10 \cdot \frac{4 \cdot k_B \cdot T}{z} \cdot a^2 \quad (37)$$

Рідина має високу щільність заповнення, а тому ми будемо візьмемо кількість найближчих сусідів $z = 12$, оскільки рідина близька до щільної упаковки атомів. Також ми введемо у формулу параметр b , який буде набувати значень: 1, 3, 5, 7, 10 і забезпечить нам спектр значень коефіцієнту Кана:

$$K = b \cdot \frac{k_B \cdot T}{3} \cdot a^2 \quad (38)$$

Отже, використаємо останню формулу для визначення коефіцієнта нелокальної взаємодії в оптимізаційній процедурі.

Розмірні діаграми розпаду для рідкого бінарного розплаву системи Al-In

Використовуючи оптимізаційну процедуру ми розраховали для різних значень концентрацій розмірні фазові діаграми для рідкого розплаву системи Al-In. Ми проводили розрахунки для наступних концентрацій:

$$X_1 = 0.218056, \quad X_2 = 0.3, \quad X_3 = 0.36803991, \quad X_4 = 0.4, \quad X_5 = 0.5, \quad X_6 = 0.6, \\ X_7 = 0.7, \quad X_8 = 0.77116189.$$

Таблиця 1

Спектр коефіцієнтів нелокальної взаємодії, використаних для кожної із середніх концентрацій при розрахунку розмірних фазових діаграм

Середні концентрації, X	Коефіцієнт нелокальної взаємодії, $K = b \cdot \frac{k_B \cdot T}{3} \cdot a^2$	Номер лінії на розмірній фазовій діаграмі
$X_1 = 0.218056,$ $X_2 = 0.3, X_3 = 0.36803991,$ $X_4 = 0.4, X_5 = 0.5,$ $X_6 = 0.6, X_7 = 0.7,$ $X_8 = 0.77116189$	$K = \frac{k_B \cdot T}{3} \cdot a^2$, при $b = 1$	1
	$K = k_B \cdot T \cdot a^2$, при $b = 3$	2
	$K = \frac{5}{3} \cdot k_B \cdot T \cdot a^2$, при $b = 5$	3
	$K = \frac{7}{3} \cdot k_B \cdot T \cdot a^2$, при $b = 7$	4
	$K = 10 \cdot \frac{k_B \cdot T}{3} \cdot a^2$, при $b = 10$	5

Також, при розрахунку розмірних фазових діаграм для кожної із концентрацій ми брали до уваги можливий спектр значень для коефіцієнта нелокальної взаємодії, який реалізували через зміну параметра $b = 1, 3, 5, 7, 10$ у формулі, яка визначає цей коефіцієнт. Таблиця 1. зображає спектр параметрів концентрації та коефіцієнтів нелокальної взаємодії, при яких проводилися розрахунки.

Результати

Для розгляду розмірних фазових діаграм для рідкого розплаву системи Al-In нам потрібно зробити деякі роз'яснення, щодо ліній на діаграмах. Лінії, які розділяють область розпаду та область, де розпаду немає, позначені номерами у відповідності до зростання параметру b , що входить до коефіцієнта нелокальної взаємодії. Кожне значення концентрації, для якої проводилися розрахунки, має свою асимптоту, яка обмежує температурний діапазон розпаду. Якщо розглянемо діаграму стану системи Al-In, то для кожної досліджуваної концентрації, ми можемо провести вертикальні лінії до перетину з куполом-розпаду, після чого провести горизонтальну лінію до вісі температур, таким чином визначивши потрібну температуру. Розглянемо розмірні фазові діаграми для рідкого розплаву системи Al-In при різних значеннях концентрації.

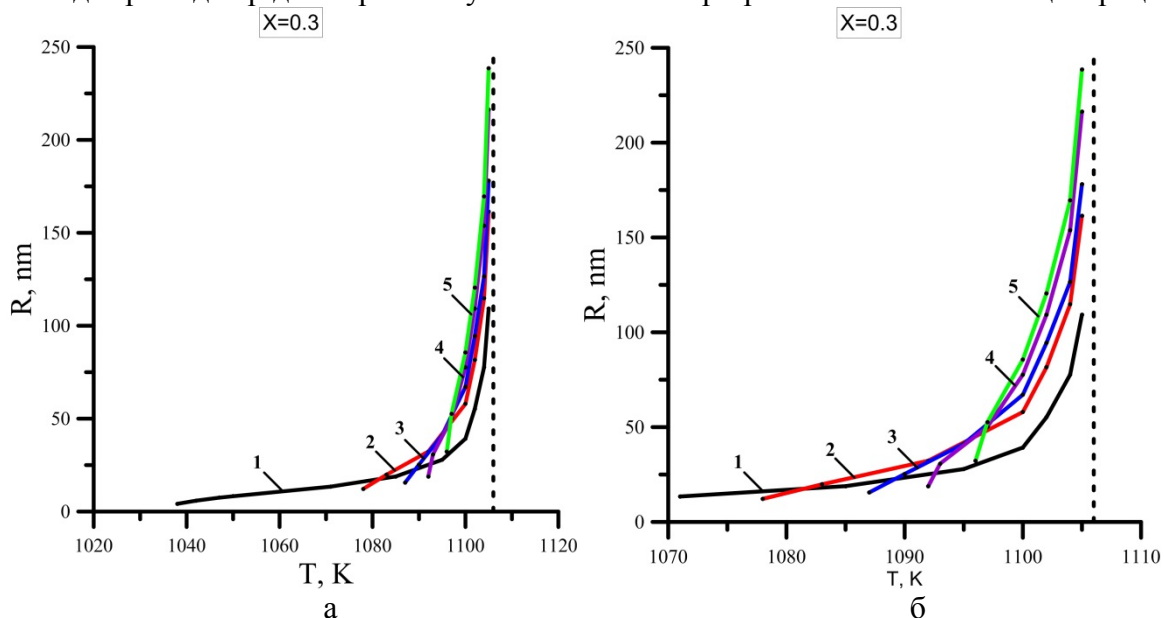


Рис. 10. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.3$:
а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

На рис. 10а. ми бачимо лінії, які розділяють гомогенну та гетерогенну область, при різному вкладі нелокальності в густину термодинамічного потенціалу. Гетерогенна область – це область вище ліній, тобто в ній відбувається розпад на дві фази, а область нижче ліній – гомогенна, в якій розпаду немає. У порядку зростання нумерація ліній вказує на зростання вкладу нелокальності в потенціал Гіббса відповідно до Таблиці 1. Ми бачимо, що із зростанням вкладу нелокальності в густину термодинамічного потенціалу область розпаду зменшується. Також це означає, що температура розпаду в наночастинці зменшується із зростанням вкладу нелокальності в потенціал Гіббса.

В процесі збору даних для розмірних фазових діаграм було встановлено, що ефект сегрегації конкурує із ефектом нелокальності. У роботі [1] головним є аналітичний опис взаємозв'язків між розмірним ефектом, поділом і розкладанням в невеликому об'ємі. Також, одним із висновків є те, що сегрегація у «чистому» вигляді утруднює розпад. Як бачимо на рис. 10б. при малих розмірах наночастинок вплив нелокальності

на розпад набуває більш якісного впливу, тобто коли нелокальність у комбінації із сегрегацією починає сприяти розпаду, на протигагу впливу лише ефекту сегрегації на розпад без врахування ефекту нелокальності.

Кожна лінія одного кольору перетинається лише один раз з іншими. Тобто, існує один режим для кожного набору ліній, при якому відбувається переключення якісного впливу нелокальної взаємодії на розпаду у малих частинках.

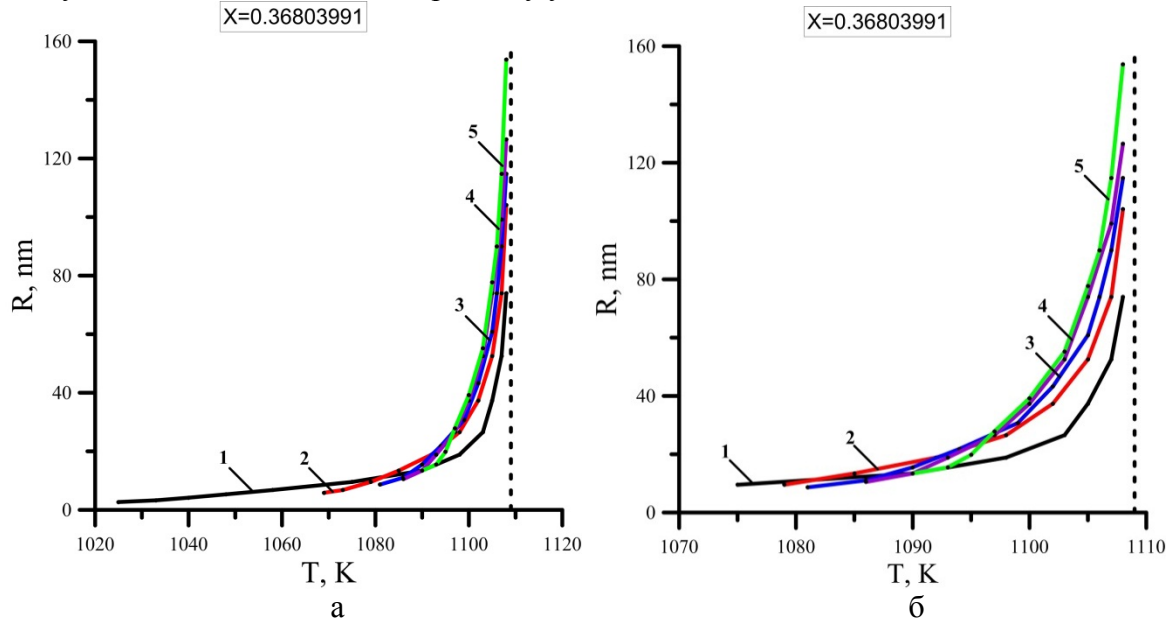


Рис. 11. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.36803991$: а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

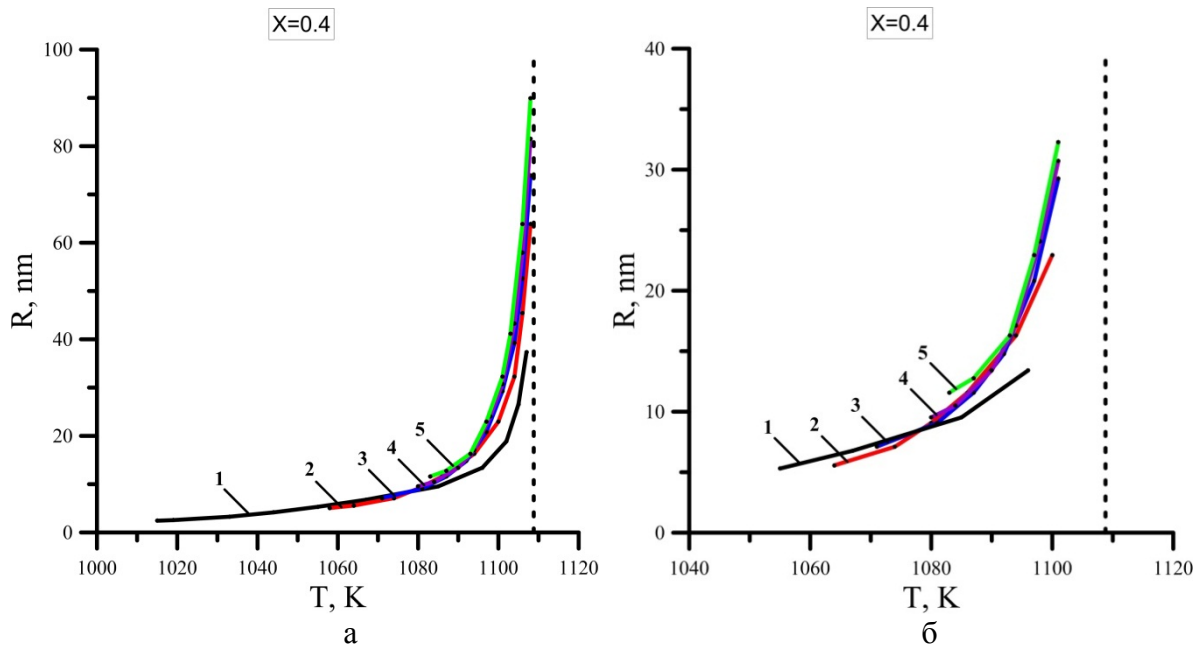


Рис. 12. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.4$: а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

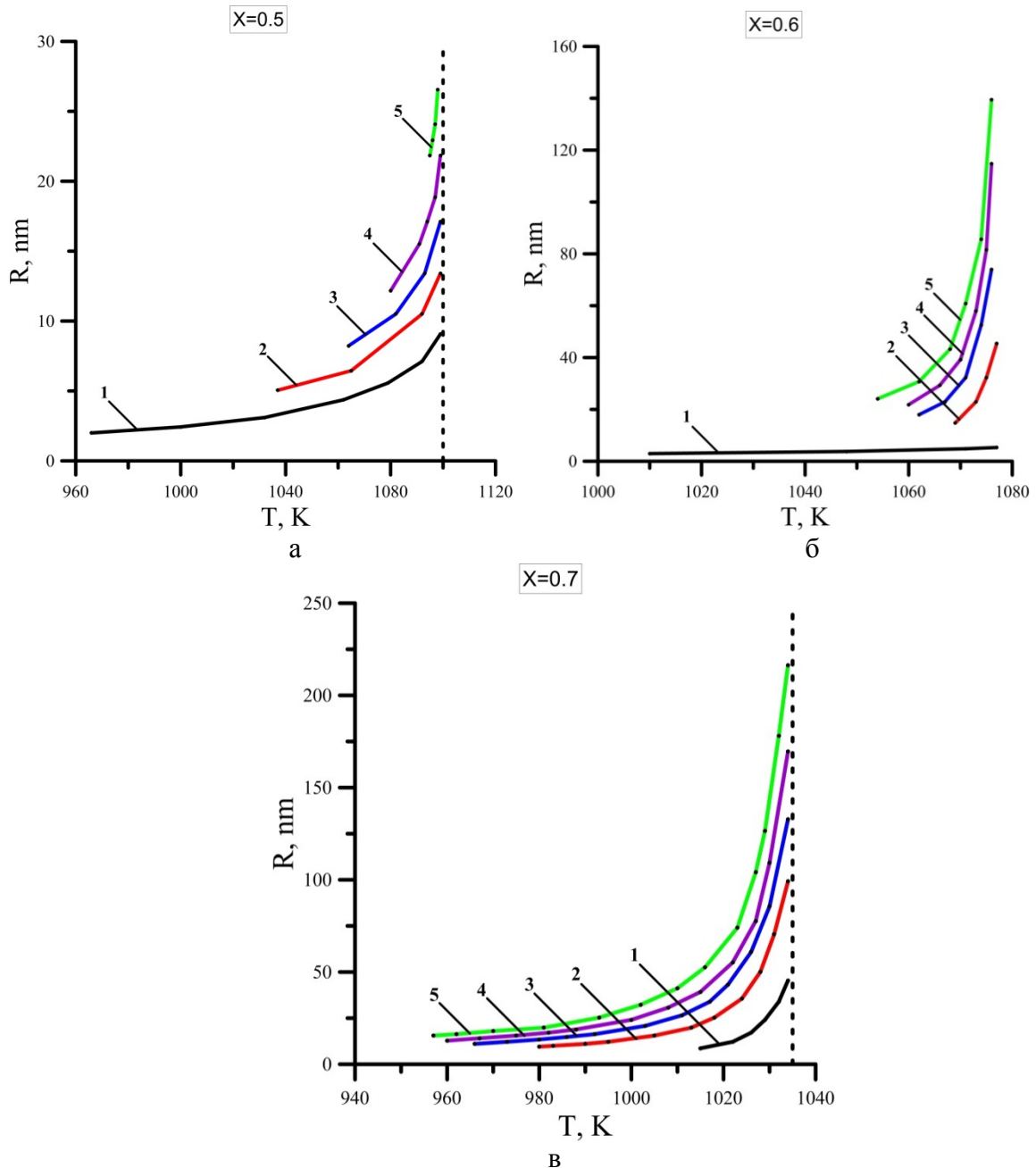


Рис. 13. Розмірні фазова діаграма системи Al-In:
а – при $X = 0.5$; б – при $X = 0.6$; в – при $X = 0.7$.

Також ми побудували розмірні фазові діаграми для значень концентрації, які знаходяться на різних краях купол-розпаду системи Al-In. Купол-розпаду обмежує область розпаду по температурі і по концентрації, а тому для деяких значень концентрації, які знаходяться на краях купол-розпаду, існує певний температурний діапазон, в якому можна розрахувати розмірні фазові діаграми. Ми підібрали оптимальні значення концентрацій на краях купол-розпаду, для яких можна розрахувати достатню кількість точок для побудови діаграми. Для лівого краю купол-розпаду системи Al-In концентрація складає $X_1 = 0.218056$, а для правої - $X_2 = 0.77116189$. Діаграми розпаду із вказаними концентраціями зображені на рис. 14 та рис. 15.

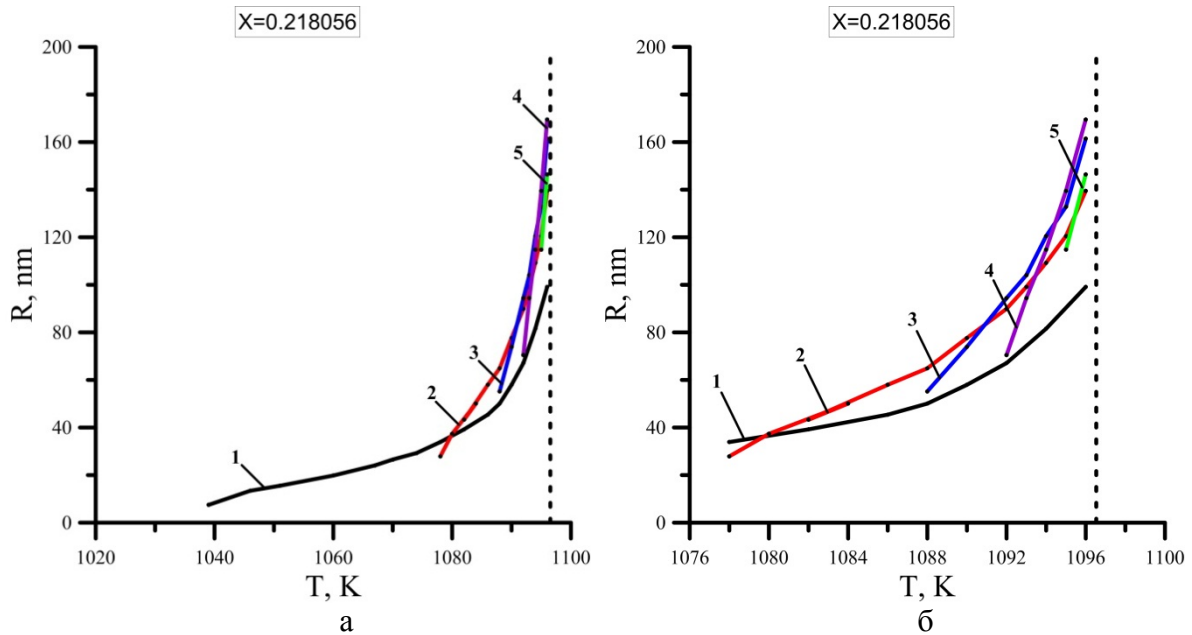


Рис. 14. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.218056$:
а – загальний вигляд; б – детальний вигляд.

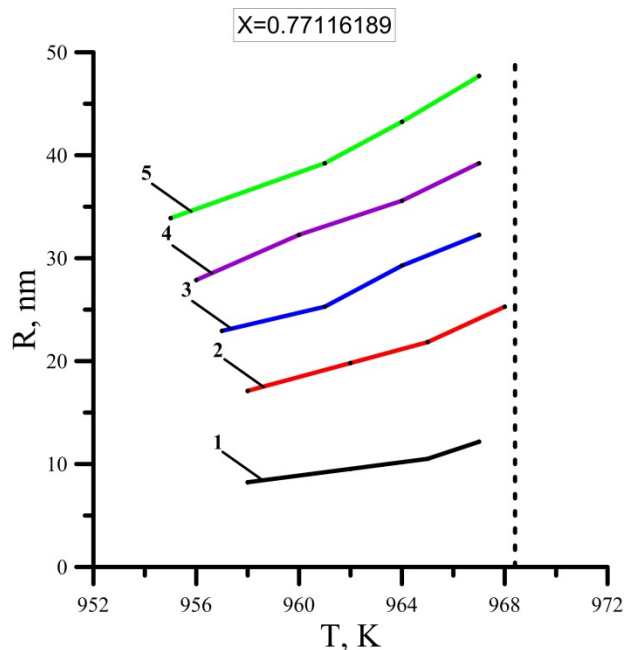


Рис. 15. Розмірна фазова діаграма системи Al-In при $X = 0.77116189$.

Проаналізувавши розмірні фазові діаграми для концентрацій: $X_1 = 0.218056$, $X_2 = 0.3$, $X_3 = 0.36803991$, $X_4 = 0.4$ можна стверджувати, що існує певний діапазон концентрацій, в якому якісний вплив нелокальності на розпад в наночастинці проявляється достатньо виражено. Тобто переключення режиму впливу ефекту нелокальності на розпад відбувається в певному діапазоні концентрації.

Якщо проаналізувати розмірні фазові діаграми для системи Al-In при значеннях концентрацій, що знаходяться на краях купол-розпаду, то можна побачити, що лінії розділу областей гомогенності та гетерогенності різко врізаються в асимптоту. Асимптота будувалась на основі аналізу купол-розпаду макроскопічної системи і визначення значення температури, вище яких розпад унеможлилювався. Тобто,

система має заборонити розпад при температурах вищих, ніж температура асимптоти. А отже, і побудова розмірних фазових діаграм не була б обґрунтованою при цих концентраціях. Однак, щоб заборонити розпад треба підвищити температуру розпаду. Це означає, що купол-розпаду для наносистем має розшириться і вийти за межі макроскопічного купол-розпаду. Ми знайшли такі режими при яких нанорозмірні фазові діаграми розтягуються. Але ці режими можуть бути метастабільними, тобто розпад можливий і може бути за межами купол-розпаду, але ми не перевіряли чи він рівноважний.

Для перевірки того, що наноскопічний купол-розпаду розшириться відносно макроскопічного купол-розпаду, ми провели збір даних для його побудови. На рис. 16. зображені купол-розпаду для нано та макросистем.

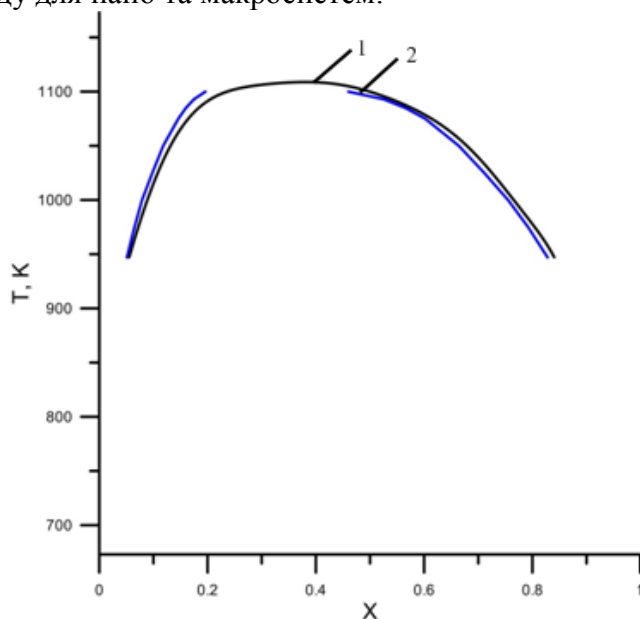


Рис. 16. Куполи-розпаду для макро- (1) та наносистем (2).

Як ми бачимо локальна концентрація в ядрі наночастинки та друга точка перегину утворюють купол-розпаду наносистеми, який дещо розширився відносно макроскопічного купол-розпаду системи Al-In. Ліва гілка купол-розпаду нанорозмірної системи зміщена відносно купол-розпаду для макросистеми. Відомо, що куполи-розпаду для наносистем знаходяться в середині макроскопічного купол-розпаду системи, а отже результат того, що існують режими, при яких куполи-розпаду для наносистем можуть виходити за межі макроскопічного купол-розпаду є новим.

Висновки

В роботі досліджено фазову рівновагу бінарних нанорозмірних систем рідкого розплаву Al-In. Результатами проведеного дослідження є наступні висновки:

1. для різних значень концентрацій ми розрахували розмірні фазові діаграми для рідкого розплаву системи Al-In;
2. встановлено, що можливість розпаду в наночастинці залежить від її розміру і чим менший розмір, тим температура, яка уможлиблює розпад в частинці, зменшується;
3. встановлено, що область розпаду зменшується із збільшенням вкладу неоднорідності (Канівського члена), тобто зменшує температуру розпаду наночастинки;

4. існує такий режим, при якому відбувається переключення якісного впливу нелокальності на розпад у малих частинках, а саме, коли нелокальність у комбінації із сегрегацією починає сприяти розпаду, на противагу лише сегрегації;

5. розпад в наночастинці відбувається навіть в зоні стабільності. Тобто, ефект сегрегації робить вигіднішим розпад в наночастинці, аніж виділення однієї фази із середньою концентрацією. При цьому, також, на розпад впливає Канівський член, якщо він малий, тоді розпад відбудеться, а з подальшим його підвищенням він послаблюється;

6. при значеннях концентрацій, що знаходяться на краях купол-розпаду, система має заборонити розпад при певних значеннях температури. Однак, щоб заборонити розпад треба підвищити температуру, а це означає, що купол-розпаду наносистеми розшириться і вийде за межі макроскопічного купол-розпаду. Ми знайшли такі режими, при яких нанорозмірні фазові діаграми розширились і вийшли за межі купол-розпаду системи Al-In.

Подяки

Автори вдячні за обговорення задачі проф. А.М. Гусаку та за експериментальні дані проф. Ф. Одажу.

Література

1. Khachaturyan A. G. Theory of structural transformations in solids / A. G. Khachaturyan. – New York : A Wiley-Interscience Publication, 1983.
2. Trusov L. Y. Spynodalnyi raspad v ultradispersnykh chastytsakh / L. Y. Trusov, V. F. Petrunyn, E. Y. Kats // Fyz. met. y metallovedenye. – 1979. – Т. 47. – №. 6. – Р. 1229.
3. Gusak A. M. Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles / A. M. Gusak, A. O. Kovalchuk, B. B. Straumal // Philosophical Magazine, 2013. – (doi:10.1080/14786435.2012.753481)
4. Alchagirov B. B. The surface tension of melts of Aluminum-Indium binary system / B. B. Alchagirov, A. M. Chochaeva, V. B. Bekulov, Kh. B. Khokonov // High Temperature. – 2003. – Vol. 41, No. 4. – Pp. 472–476. – (Translated from Teplofizika Vysokikh Temperatur. – 2003. – Vol. 41, No. 4. – Pp. 540–544).

Аннотация. *Д.В. Надолинський, А.А. Ковальчук. Фазовое равновесие бинарных наноразмерных систем с учетом нелокального химического взаимодействия. В работе исследован характер и степень влияния нелокального взаимодействия в сочетании с сегрегационным эффектом на фазовый состав наносплава для жидкого бинарного расплава системы Al-In. Рассчитано концентрационные профили в жидком наносплаве Al-In со сферической симметрией, используя разработанный ранее метод численной оптимизации плотности термодинамического потенциала. Получены размерные диаграммы распада для жидкого бинарного расплава системы Al-In и исследовано их поведение в зависимости от состава наночастицы и степени нелокального взаимодействия. Установлено, что эффект сегрегации делает более выгодным распад в наночастице, чем выделение одной фазы со средней концентрацией, то есть распад в наночастице происходит даже в зоне стабильности. При этом, также, на распад влияет Каневский член, если он мал, тогда распад произойдет, а с дальнейшим его повышением он ослабляется. Также, найдены такие режимы, при которых наноразмерные фазовые диаграммы сместились и вышли за пределы купола распада системы Al-In.*

Ключевые слова: фазовая диаграмма состояния, нелокальное взаимодействие, эффект сегрегации, концентрационный профиль, поверхностное натяжение.

Summary. *D.N. Nadolinskyi, A.O. Kovalchuk. Influence of non-local chemical interactions on the phase formation in nanosystems. The article presents the nature and extent of the influence of nonlocal interactions in combination with segregation on the phase composition in liquid melt of Al-In binary system. The concentration profiles in liquid Al-In nano-alloy with spherical symmetry were calculated using previously developed method of numerical optimization of the thermodynamic potential density. Dimensional diagram obtained for the collapse of the liquid melt of Al-In binary system and studied their behavior depending on the composition of the nanoparticles and the degree of nonlocal interactions. It was established that the effect of segregation makes profitable decay in nanoscale particle than one selection phase with an average concentration, so in nanoscale particle decay occurs even in the area of sustainability. Cahn coefficient effects on the decay, so if it is small, then the decay takes place, but if coefficient is increasing, then input makes weakened. The modes in which nanoscale phase diagrams were displaced and went beyond the spinodal curve in Al-In binary system were found. In this article the phase equilibria in liquid melt of Al-In binary systems was investigated. The results of the study are the following conclusions: 1. for different concentrations values we calculated dimensional phase diagrams for liquid melt of Al-In binary system; 2. established that the possibility of disintegration in nanoscale particle depends on it's size, so for the smaller size, the temperature which allows a particle to decay is reduced; 3. found that the decay region decreases with increasing heterogeneity of deposit (Cahn coefficient), that reduces the temperature of the nanoparticles decay; 4. there is a mode in which the switch qualitative impact of nonlocal interactions influence at decay in small particles. So when the combination of nonlocal interaction and segregation begin to contribute to the decay, as opposed to only segregation influence; 5. collapse in nanoscale particles occurs even in the area of sustainability. So the effect of segregation makes profitable collapse in nanoparticles than one selection phase with an average concentration. Cahn coefficient effects on the decay, so if it is small, then the decay takes place, but if coefficient is increasing, then input makes weakened; 6. for concentrations values that are at the edges of the spinodal curve, the system must ban for certain values of temperature. However, to prevent decay the system should increase the temperature, which means that the phase diagrams for nanosystems will expand and go beyond the macroscopic phase diagram. We have found the following modes in which nanoscale phase diagrams expanded and moved out of Al-In phase diagram.*

Keywords: phase diagram, segregation effect, concentration profile, surface tension.

Одержано редакцією 20/09/2014

Прийнято до друку 15/11/2014

МЕТОДИЧНІ НОТАТКИ – З ДОСВІДУ ВИКЛАДАННЯ ФІЗИКИ В ВИЩІЙ ШКОЛІ

УДК 530.1

PACS 03.30.+p, 03.65.-w

Andriy Gusak

WAVE-PARTICLE DUALITY AND TACHYON-BRADYON SYMMETRY – STRIKING SIMILARITY IN 2D SPACE-TIME (METHODIC NOTE)

Is this idea crazy enough to be correct?
Niels Bohr

Wave-particle duality can be treated (at least, formally) as a symmetry between subluminal and superluminal reference frames.

Keywords: wave mechanics, wave-particle duality, superluminal objects, Lorents transformations

In this note, we are not pretending on any new theory. We just would like to draw attention to almost evident similarity, mentioned in the title.

Last century was marked by many crazy ideas. Some of them appeared to be true (as noticed in well-known phrase of Niels Bohr in the epigraph to this paper), most of them appeared to be false, the rest are still under consideration. In this paper we shall treat two of them

(1) idea of de Broglie about wave-particle duality and, in particular, wave properties of any material object [1],

(2) idea of Terletsky [2], Bilanyuk, Deshpande, Sudarshan [3,4], Feinberg [5] and others about existence of superluminal objects (tachyons) as a natural generalization of special relativity on the case when the relativistically invariant combination of energy and momentum $E^2 - c^2 p^2 = m_0^2 c^2 = \text{const}$ is negative, formally meaning the imaginary value of so-called “rest mass” $m_0 = i\mu$ (“Meta-relativity”).

The first idea (coupled with Heisenberg’s idea of matrix representation of observables) became the basis of quantum mechanics. The second idea (generated about 1960) became popular for short time among limited community of physicists, led to concept of superluminal transition (Recami, Mignani) in 70s [6-8], and eventually was almost buried by causality problems but is still being discussed in the frame of string theory and hidden mass problems in cosmology [9].

Aim of this paper is to demonstrate (using several simple examples) that the mentioned two ideas can be coupled so that tachyons, instead of being independent particles, may appear as an integral part of any material object, “responsible” for its wave properties.

We shall limit ourselves with considering relativity in 2D space-time, leaving aside the additional problems arising with transition to 4D space-time [8].

The starting point of our considerations will be the following remarkable coincidence:

(A) If p and $E = c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$ are the momentum and energy of freely moving particle, represented as de Broglie’s wave, its group velocity $v = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{cp}{\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}} = \frac{c^2 p}{E} \leq c$

and its phase velocity $V = \frac{E}{p} = \frac{c\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}}{p} \geq c$ are linked by the simple relation $V = \frac{c^2}{v}$. At

that, group velocity describes the propagation of energy and information, and the phase velocity (velocity of constant phase front) is not linked with transfer of energy and information and therefore its superluminal magnitude does not cause any problem.

(B) On the other hand, if one adopts for a moment the hypothesis of tachyon with positive energy, moving with superluminal velocity $V > c$ in some fixed inertial frame of reference, then (according to Lorents transformations in time-coordinates and in energy-momentum spaces) in all inertial frames moving in the same direction with subluminal velocities $c > u > \frac{c^2}{V}$ the same tachyon will have negative energy and will be linked with opposite time sequence of events. As a marginal case, if the velocity of reference frame is $u^* = \frac{c^2}{V}$, then the energy of tachyon in this frame is zero, its velocity is infinite, and all events linked with this tachyon, in this reference frame, are simultaneous.

Since tachyons are not studied in standard university courses (it is a pity because, even if tachyon hypothesis fails, since discussion of this hypotheses would be useful for better understanding of relativity theory), we will remind shortly the basic points of classical (meaning not quantum) formal scheme of tachyons. They correspond to negative magnitudes of relativistic invariant $E^2 - c^2 p^2 = -\mu^2 c^2 < 0$, which can be formally described by the imaginary value of the “rest mass” $m_0 = i\mu$. Formally – since in any (subluminal) frame of reference the tachyon will not be in rest (like photon), moving with superluminal velocity (as can be easily checked by direct algebra of relativistic addition of velocities). Then the dependence of tachyon’s energy on velocity,

$$E = \frac{i\mu c^2}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} = \frac{\mu c^2}{\sqrt{\frac{V^2}{c^2} - 1}},$$

shows that it is as impossible to slow down the tachyon to light speed in vacuum as it is impossible to accelerate the usual (subluminal) particle to the same light speed from the other side. Lorents transformations immediately give the magnitude of tachyon energy in some other reference frame moving with subluminal speed u :

$$E' = E \frac{1 - (uV/c^2)}{\sqrt{1 - u^2/c^2}}.$$

In full analogy, time interval between two events connected by tachyon with speed V (in some fixed reference frame), is transformed in other reference frame, moving with velocity u in the same direction, as

$$\Delta t' = \Delta t \cdot \frac{1 - (uV/c^2)}{\sqrt{1 - u^2/c^2}}.$$

Both energy and time intervals change sign at the same condition $u^* = \frac{c^2}{V}$, which allowed Bilanyuk, Deshpande and Sudarshan [3] to introduce the reinterpretation principle interpreting the tachyon moving back in time with negative energy as tachyon moving forward in time with positive energy.

What is very important for us here is that at condition $u^* = \frac{c^2}{V}$ for the velocity of new reference frame the tachyon is SIMULTANEOUSLY EVERYWHERE, its velocity in new reference frame tends to infinity. It means that becomes actually totally delocalized, as does de Broglie's monochromatic wave.

Recami and Mignani introduced the superluminal transformation as the generalization of Lorents transformation. In the frame of this concept, all particles are divided into 3 classes: subluminal (bradyons or tardions), luminal (photons) and superluminal (tachyons). Relative velocity of any tachyon in respect to any other tachyon is LESS than light speed in vacuum.

So, all tachyons are bradyons in respect to each other, and all bradyons are tachyons for them. Luminal particles are luminal for both marginal classes. This symmetric picture looks very nice if one forgets about causality. Detailed analysis of causality cycles leads to final conclusion – tachyons do not contradict experimental facts and causality principles ONLY if we cannot use them for transfer of information with superluminal speed.

Main idea

Let us assume that bradyon and tachyon are not the independent particles but two inseparable parts (twins) of the same material object. For subluminal observer bradyonic part is responsible for corpuscular properties and tachyonic part – for wave properties. For superluminal observer (if any) these parts interchange their places – part which was bradyonic (corpuscular) for us, is tachyonic (wave) for superluminal observer. In other words, superluminal transition transfers the bradyonic part into tachyonic one and vice versa, so that material object looks the same for subluminal observer and superluminal observer (if any).

Let us assume that any particle with rest mass m_0 , rest size l_0 , electric charge q , velocity v has a superluminal twin-part with rest mass im_0 , rest size $-il_0$, electric charge iq , velocity $V = \frac{c^2}{v} > c$.

$$\text{Energy of the superluminal twin part:}$$

$$E^{tachyon} = \frac{im_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{\frac{V^2}{c^2} - 1}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{\frac{(c^2/v)^2}{c^2} - 1}} = c \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = c p^{bradyon}.$$

$$\text{Momentum of the superluminal twin part:}$$

$$p^{tachyon} = \frac{im_0 V}{\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}} = \frac{m_0 c^2/v}{\sqrt{\frac{(c^2/v)^2}{c^2} - 1}} = \frac{m_0 c}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{E^{bradyon}}{c}.$$

Length of the superluminal twin part:

$$l^{tachyon} = -il_0 \sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}} = -il_0 i \sqrt{\frac{(c^2/v)^2}{c^2} - 1} = \frac{l_0 c}{v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = m_0 c l_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{m_0 v} = \frac{m_0 c l_0}{p^{bradyon}}.$$

If we take natural evaluation of the rest length of bradyon,

$$l_0 = \frac{h}{m_0 c} \text{ (Compton length), then we get } l^{tachyon} = \frac{h}{p^{bradyon}}.$$

This last equation can be interpreted as de Broglie's wavelength or as uncertainty relation: if object is immovable then it is smeared all over the universe.

The main conclusions of the above mentioned considerations are simple but may be useful at least for students training:

1. For superluminal observer (if any) corpuscular behavior looks as wave behavior, and vice versa.
2. Wave-particle duality can be treated as a symmetry between subluminal (for us) and superluminal worlds

References

1. Louis de B. Recherches sur la théorie des quanta / Louis de Broglie // Ann. de Physique. – 1925. – Vol. 3. – P. 22–128.
2. Terletsky Ya. P. The causality principle and the second law of thermo-dynamics / Ya. P. Terletsky // Sov. Phys. Doklady. – 1960. – Vol. 5. – P. 782–785.
3. Bilaniuk O. M. P. “Meta” Relativity / O. M. P. Bilaniuk, V. K. Deshpande, E. C. G. Sudarshan // American Journal of Physics. – 1962. – Vol. 30 (10). – P. 718–723.
4. Bilaniuk O. M. P. Particles beyond the Light Barrier / O. M. P. Bilaniuk, E. C. G. Sudarshan // Physics Today. – 1969. – Vol. 22 (5). – P. 43–51.
5. G. Feinberg Possibility of Faster-Than-Light Particles / G. Feinberg // Physical Review. – 1967. – Vol. 159 (5). – P. 1089–1105.
6. Recami E. Classical theory of tachyons (Special relativity extended to superluminal frames and objects / E. Recami, R. Mignani // La Rivista Del Nuovo Cimento Series 2. – 1974. – Vol. 4 (2). – P. 209–290.
7. Recami E. Magnetic monopoles and tachyons in special relativity / E. Recami, R. Mignani // Physics Letters B. – 1976. – Vol. 62 (1). – P. 41–43.
8. Recami E. More about Lorents Transformations and Tachyons / E. Recami, R. Mignani // Lettere Nuovo Cimento. – 1972. – Vol. 4 (4). – P. 144–152.
9. Rylov Y. A. Dynamic equations for tachyon gas / Y. A. Rylov // International Journal of Theoretical Physics. – 2013. – Vol. 52. – P. 3683–3695.

Анотація. *А.М. Гусак. Корпускулярно-хвильовий дуалізм і тахіон-брадіонна симетрія - вражаюча подібність у двовимірному просторі-часі (методичні замітки). Корпускулярно-хвильовий дуалізм може трактуватись (принаймні, формально) як симетрія між досвітловими і надсвітловими системами відліку.*

Ключові слова: волновая механика, корпускулярно-волновой дуализм, сверхсветовые объекты, преобразование Лоренца.

Аннотация. *А.М. Гусак. Корпускулярно-волновой дуализм и тахион-брадионная симметрия – впечатляющее сходство в двумерном пространстве-времени (методические заметки). Корпускулярно-волновой дуализм может трактоваться (по крайней мере, формально) как симметрия между досветовыми и сверхсветовыми системами отсчета.*

Ключевые слова: волновая механика, корпускулярно-волновой дуализм, сверхсветовые объекты, преобразование Лоренца.

Відомості про авторів

Бондар В.Й., кандидат фіз.-мат. наук,
провідний науковий співробітник відділу індукованих мартенситних перетворень,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, v_bon@i.ua

Гусак А.М., доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач кафедри фізики, заслужений діяч науки і техніки України,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, amgusak@ukr.net

Данільченко В.Ю., доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач відділу індукованих мартенситних перетворень,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, danila@imp.kiev.ua

Дерев'янка С. І., студент 4-го курсу ННІ фізики, математики
та комп'ютерно-інформаційних систем,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна

Захаров С. М., кандидат тех. наук, провідний науковий співробітник,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, zaharov@imp.kiev.ua

Зраєв Д.О., магістрант ННІ фізики, математики
та комп'ютерно-інформаційних систем,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, zrayev@mail.ru

Кір'ян І.М., кандидат фіз.-мат. наук, молодший науковий співробітник,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, nike503@mail.ru

Ковальчук А.О., кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, akov@cdu.edu.ua

Корнієнко С.В., кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, semen@phys.cdu.edu.ua

Король Я.Д., кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики,
завідувач навчально-науковим центром фізико-хімічних експериментальних
досліджень, Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, yaking@ukr.net

Кравчук О.В., магістрант ННІ фізики, математики
та комп'ютерно-інформаційних систем,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, leybal@ukr.net

Ладьянов В.І., доктор фіз.-мат. наук, директор Фізико-технічного інституту УрВ РАН,
Фізико-технічний інститут УрВ РАН, м. Іжевськ, вул. Кірова, 132, 426000, Росія,
e-mail: las@pti.udm.ru

Лакхник А.М., кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, lakhnik@imp.kiev.ua

Ляшенко О. Ю., аспірант спільної французько-української аспірантури,
Національний політехнічний інститут Гренобля (SIMaP, PHELMa,
Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble INP, France) та кафедра фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, lyashenko.al@gmail.com

Ляшенко Ю.О., доктор фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики,
директор навчально-наукового інституту фізики, математики та комп'ютерно-
інформаційних систем, Черкаський національний університет імені Богдана
Хмельницького, бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, urico@ukr.net

Морозович В.В., студент 4-го курсу ННІ фізики, математики
та комп'ютерно-інформаційних систем,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна

Надолінський Д.В., магістрант ННІ фізики, математики
та комп'ютерно-інформаційних систем,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, zrayev@mail.ru

Ніконова Р.М., кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
Фізико-технічний інститут УрВ РАН, м. Іжевськ, вул. Кірова, 132, 426000, Росія,
RozaMuz@yandex.ru

Римар О.М., аспірант кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, olegrim2525@ukr.net

Рудь О.Д., кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, gud@imp.kiev.ua

Сторожук Н.В., кандидат фіз.-мат. наук, ст. викладач кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка 81, 18031, Черкаси, Україна, nadushenka@ukr.net

Шматко О.А., доктор техн. наук, професор,
зав. відділом дифузійних процесів,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, mailto:shmatko@imp.kiev.ua

Яковлев В.Є., кандидат фіз.-мат. наук,
молодший науковий співробітник відділу індукованих мартенситних перетворень,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142, Київ, Україна, zvik83@mail.ru

Зміст

Andriy Gusak

Model of porous Cu₃Sn formation by the flux-driven cellular precipitation..... 3

O.Yu. Liashenko

Peculiarities of the nucleation and growth of the intermetallic phases at soldering: ambiguous experimental results and recent developments in modelling..... 15

В.Й. Бондар, В.Ю. Данільченко, В.Є. Яковлев

Вплив циклічних мартенситних перетворень на стабілізацію ревертованого аустеніту в сплавах H32 та Г18С2 34

Я.Д. Король, Н.В. Сторожук

Кристалічні особливості напилених шарів важких металів..... 39

Ю.О. Ляшенко, С. І. Дерев'янюк, О. А. Шматко

Розрахунок впливу додавання третього компонента до системи Cu-Ti на енергію сегрегації в процесах коміркового розпаду 49

О.Д. Рудь, І.М. Кір'ян, Р.М. Ніконова, В.І. Ладьянов, А.М. Лахник

Вивчення структурного стану фулеренів C₆₀ в процесі механоактивації оберненим методом Монте-Карло..... 58

Д.О. Зраєв, С.В. Корнієнко

Дослідження кінетики росту інтерметалічного з'єднання в системі мідь-олово при електроміграції..... 64

С. М. Захаров, В. В. Морозович, Ю. О. Ляшенко

Моделювання дифузії атомів за наявності рухомих та нерухомих пасток під дією зовнішньої стохастичної сили..... 70

О.В. Кравчук, А.О. Ковальчук

Монте-Карло чисельне моделювання фазової рівноваги у системі Ni₃Al..... 76

О.М. Римар

Порівняння термодинамічних оцінок системи Ni-Al на початкових етапах зародкоутворення..... 85

Д.В. Надолінський, А.О. Ковальчук

Фазова рівновага бінарних нанорозмірних систем з урахуванням нелокальної хімічної взаємодії..... 93

Andriy Gusak

Wave-particle duality and tachyon-bradyon symmetry – striking similarity in 2D space-time (methodic note).....111

Відомості про авторів.....115

Content**Andriy Gusak**Model of porous Cu₃Sn formation by the flux-driven cellular precipitation..... 3**O.Yu. Liashenko**Peculiarities of the nucleation and growth of the intermetallic phases at soldering:
ambiguous experimental results and recent developments in modelling..... 15**V.I. Bondar, V.E. Danilchenko, V.E. Iakovlev**Influence of cyclic martensitic transformations on stabilization
of reverted austenite in N32 and G18C2 alloys..... 34**Ya.D. Korol, N.V. Storozhuk**

Crystalline peculiarities of heavy metals sputtering layers 39

Yu.O. Lyashenko, S.I. Derev'yanko, O.A. Shmatko.The calculation influence addition of the third component to system Cu-Ti
on segregation energy in processes of the cellular decomposition..... 49**A.D. Rud, I.M. Kirian, R. M. Nikonova, V. I. Lad'yanov, A.M. Lakhnik.**The study of structural state of fullerenes C₆₀ in the process of ball-milling treatment by
reverse Monte-Carlo method..... 58**D.O. Zraev, S.V. Kornienko***Investigation of the growth kinetics of the intermetallic compound
in the system copper - tin with electromigration..... 64***S. M. Zakharov, V. V. Morozovych, Yu. O. Liashenko**Modelling of the diffusion of atoms in the presence of the mobile
and immobile traps and under the influence of the external stochastic force..... 70**O.V. Kravchuk, A.O. Kovalchuk**Monte-Carlo numerical simulation of phase equilibrium in the Ni₃-Al system..... 76**O.M. Rymar**Comparison of the thermodynamic assessments of the Ni-Al system
at the initial stage of nucleation..... 85**D.N. Nadolinskyi, A.O. Kovalchuk**Influence of non-local chemical interactions on the phase formation
in nanosystems..... 93**Andriy Gusak**Wave-particle duality and tachyon-bradyon symmetry –
striking similarity in 2D space-time (methodic note)..... 111**About the Authors** 115

**ВІСНИК
ЧЕРКАСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія фізико-математичні науки
№ 16 (309)

Відповідальний за випуск:
Гусак А.М.

Відповідальний секретар:
Сторожук Н.В.

Підписано до друку 26.11.2014. Формат 84x108/16.
Ум. Друк. арк. 8,0. Тираж 300 пр. Зам. №

Видавець і виготівник видавничий відділ
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Адреса: 18000, Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117,
Тел.(0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,
e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>
Свідоцтво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.