

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.jd, 61.72.Lk, 61.72.Qq, 66.30.-h

### Конкуренция эффектов Френкеля и Киркендалла при взаимной диффузии

Н. В. Сторожук, А. М. Гусак

*Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого,  
бульв. Шевченко, 81,  
18000 Черкассы, Украина*

Рассмотрен процесс роста пор при взаимной диффузии. Представлена компьютерная модель роста пор в диффузионной зоне бинарной диффузионной пары с учётом конкуренции между течением решётки и порообразованием. Показано влияние мощности киркендалловых стоков на кинетику роста пор. Получена зависимость среднего радиуса пор от длины свободного пробега вакансий и выяснена эволюция распределения пор по размерам.

Розглянуто процес росту пор при взаємній дифузії. Представлено комп'ютерну модель росту пор у дифузійній зоні бінарної дифузійної пари з урахуванням конкуренції між течією ґратниці та пороутворенням. Показано вплив потужності Кіркендаллових стоків на кінетику росту пор. Одержано залежність середнього радіусу пор від довжини вільного пробігу вакансій та з'ясовано еволюцію розподілу пор за розмірами.

The process of voids' growth during interdiffusion is considered. The numerical model of the voids' growth in the diffusion zone of binary diffusion couple under competition between lattice shift and voids' formation is presented. The influence of Kirkendall sinks' power on the void growth kinetics is studied. The dependence of average void radius on the mean free path of vacancies is found. Evolution of voids size distribution is determined.

**Ключевые слова:** диффузия, эффект Френкеля, эффект Киркендалла, бинарная система, длина свободного пробега вакансий, порообразование.

*(Получено 16 декабря 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой прочности соединения двух материалов является

ся проблема порообразования в месте контакта. Это приводит к ненадежности контакта, ухудшает механические свойства материалов и их соединений [1, 2]. Образование пор является следствием релаксации чистого материала или сплава, пересыщенного вакансиями. Важно, что релаксация неравновесных вакансий может происходить двумя путями:

1) порообразование в результате потоков избыточных вакансий на так называемые  $F$ -стоки (терминология Я. Е. Гегузина [3]), т.е. объединение вакансий в поры;

2) аннигиляция лишних вакансий на так называемых  $K$ -стоках (то есть на дислокационных ступеньках, на поверхности кристаллических зерен) без образования пор, согласно той же терминологии Я. Е. Гегузина. Исчезновение или рождение вакансий на  $K$ -стоках приводит к восхождению дислокаций и, как следствие, к движению решетки как целого, т.е. к эффекту Киркендалла.

Группой Я. Е. Гегузина в экспериментах с диффузионными парами при относительно невысоком давлении была исследована конкуренция  $K$ - и  $F$ -стоков в процессе взаимной диффузии [4]. В частности, было показано, что давление в 100 атмосфер почти не влияет на частоту диффузионных прыжков, но почти полностью подавляет образование пор. Таким образом, эффект Френкеля при взаимной диффузии практически исчезал, зато усиливался эффект Киркендалла (смещение меток в результате движения решетки). Сравнительно недавно группами Аливизатоса [5, 6], Гёзеле [7], Накамуры [8], Беке [9, 10] в наноразмерных сферических и цилиндрических оболочках был реализован противоположный случай — подавление эффекта Киркендалла (смещения решетки) и почти полное использование неравновесных вакансий для образования центрально-симметричной поры, т.е. для получения полых нанооболочек. Такие оболочки можно использовать, например, в медицине для «drug delivery» (теоретический анализ эффекта можно найти в [11–14]).

В данной работе продемонстрирован алгоритм и результаты компьютерной модели роста пор в диффузионной зоне диффузионной пары (до стадии коалесценции) с учетом конкуренции  $F$ - и  $K$ -стоков независимо от причины пресыщения вакансиями.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим диффузионную пару, в которой еще до начала взаимной диффузии присутствуют нанопоры (готовые зародыши будущих пор). Пусть начальный профиль концентраций является ступенчатым:  $c_L$  — слева и  $c_R$  — справа. Нашей целью является исследовать рост пор в диффузионной зоне бинарной диффузионной пары.  $N_V$  — это количество пор в единице объема с начальным радиу-

сом  $R_{\min}$ . В нашей модели дислокационные источники и стоки вакансий «размазаны» по решетке, а их мощность учитывается длиной свободного пробега вакансий  $L_V$ . Временную эволюцию концентрации атомов  $B$  определяем уравнением непрерывности с учетом отклонений концентрации вакансий от равновесной [3, 15]:

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_D \frac{\partial c_B}{\partial x} - \frac{c_A c_B}{c_V} (D_B^* - D_A^*) \frac{\partial \Delta c_V}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $c_A, c_B, c_V$  — атомные концентрации (молярные доли) атомов  $A, B$  и вакансий ( $c_A + c_B + c_V = 1$ ),  $\Delta c_V = c_V - c_V^{\text{eq}}$  — отклонение концентрации вакансий от равновесного значения,  $D_D = c_A D_B + c_B D_A$ ,  $D_{A,B} = D_{A,B}^* \phi$ ,  $D_A^*, D_B^*$  — коэффициенты диффузии меченых атомов, которые определяются как  $D_A^* = D_{A0}^* c_V \exp(\alpha_A c_B)$ ,  $D_B^* = D_{B0}^* c_V \exp(\alpha_B c_A)$ , в нашей модели  $D_{A0}^* = 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с,  $D_{B0}^* = 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с,  $\alpha_A = \alpha_B = 1$ .

Теперь запишем изменение концентрации вакансий со временем в огрубленной пространственной шкале, где последние два слагаемых учитывают наличие киркендалловых и френкелевских стоков. Киркендалловы стоки учитываем в релаксационном приближении:

$$\left( \frac{\partial c_V}{\partial t} \right)_{\text{Кирк}} = -(c_V - c_V^{\text{eq}}) / \tau_V,$$

где  $\tau_V$  — время релаксации вакансий к равновесному значению. Этот параметр удобнее выражать через среднюю длину свободного пробега вакансий и коэффициент диффузии вакансий  $\tau_V = L_V^2 / D_V$ .

Действие френкелевских стоков учитываем с помощью функции распределения пор по размерам  $f(t, R, x)$ :

$$\left( \frac{\partial c_V}{\partial t} \right)_{\text{Френк}} = - \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} 4\pi R^2 (dR/dt) f(t, R, x) dR.$$

Движение пор в пространстве размеров  $R$  и в реальном пространстве  $x$  учитывается в основном кинетическом уравнении, содержащем дивергенции по  $R$  и по  $x$ :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial R} \left( f(t, R, x) D_V^{\text{ef}} (c_V - c_V^{\text{eq}}) (R^{-1} + (L_V^{\text{ef}})^{-1}) \right) - \frac{\partial}{\partial x} (f(t, R, x) u(t, x)), \quad (2)$$

где скорость движения решетки  $u = (D_B - D_A)(\partial c_B / \partial x) - D_V(\partial c_V / \partial x)$ ,  $D_V^{\text{ef}} = D_A^* D_B^* [c_V (D_A^* c_B + D_B^* c_A)]^{-1}$  — эффективный коэффициент диффузии вакансий в сплаве, который контролируется медленным компонентом. Поэтому и скорость роста поры при отсутствии  $K$ -стоков контролируется более медленным компонентом сплава (впервые получено авторами [17]),  $c_V^{\text{eq}}$  — равновесная концентрация вакансий,  $L_V^{\text{ef}} = (D_V^{\text{ef}} \tau_V)^{1/2} = L_V (D_V^{\text{ef}} / D_V)^{1/2}$  — модифицированная длина свободного пробега вакансий,  $R$  — радиус поры в данный мо-

мент времени.

Скорость роста или уменьшения поры  $dR/dt$  в условиях действия «размазанных»  $K$ -стоков найдена нами недавно [16] и определяется по формуле:

$$dR/dt = D_V^{\text{ef}}(c_V - c_V^{\text{eq}})(R^{-1} + (L_V^{\text{ef}})^{-1}).$$

Таким образом, перераспределение концентрации вакансий с учетом всех стоков будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -(D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial x} + D_V \frac{\partial c_V}{\partial x} \right) - D_V^{\text{ef}}(c_V - c_V^{\text{eq}})(L_V^{\text{ef}})^{-2} - \\ - D_V^{\text{ef}}(c_V - c_V^{\text{eq}}) 4\pi \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R^2 (R^{-1} + (L_V^{\text{ef}})^{-1}) f(t, R, x) dR, \end{aligned} \quad (3)$$

В нашей модели сделаны определенные предположения:

- зародышеобразование пор является гетерогенным, причем система всегда обеспечивает одинаковое количество зародышей пор в единице объема. Математически это означает постоянство интеграла  $\int f(R|t, x) dR$ , а физически — исчезновение максимума при  $R_{\min}$  и постепенный сдвиг его в сторону больших радиусов;
- граничные условия для концентраций принимаются периодическими (условия Борна–Кармана).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

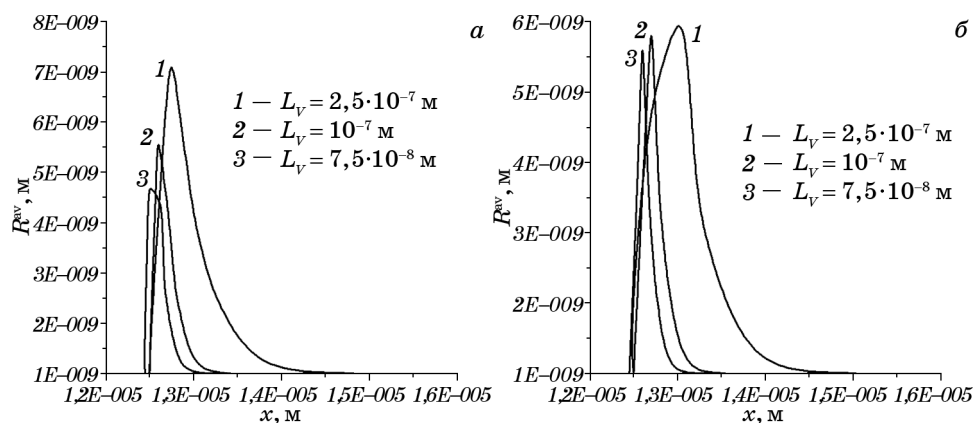
По результатам модели нами была получена зависимость среднего радиуса пор  $R^{\text{av}}$  от координаты плоскости  $x$  при фиксированном времени отжига и различных длинах свободного пробега вакансий  $L_V$ . Средний радиус пор в каждой плоскости определялся по уравнению (4):

$$R^{\text{av}}(t, x) = \int R f(R|t, x) dR / \int f(R|t, x) dR. \quad (4)$$

Из рисунка 1 видно, что меняется не только средний радиус пор, но и ширина зоны, в которой на данный момент времени начался рост пор.

Кинетика роста среднего размера пор со временем в определенной плоскости вблизи контакта при различных  $L_V$  приведена на рис. 2.

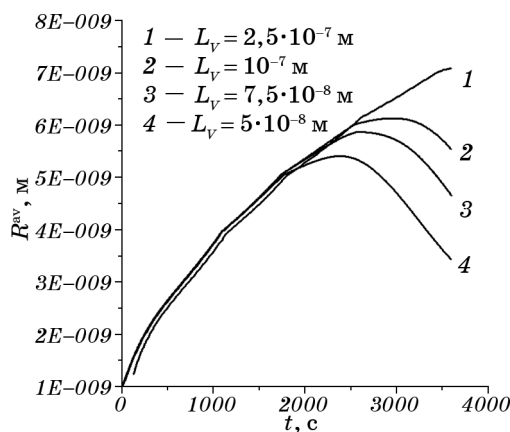
Проанализируем конкуренцию  $K$ - и  $F$ -стоков, а именно, влияние мощности  $K$ -стоков на размер образующихся пор. В качестве характеристики размера мы выбрали максимум зависимости  $R^{\text{av}}(x)$ . В общем,  $R_{\max}^{\text{av}}$  увеличиваются с ростом  $L_V$ , то есть величина образуе-



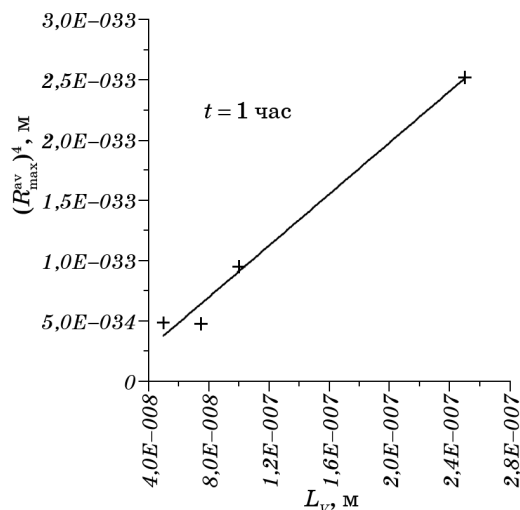
**Рис. 1.** Распределение среднего радиуса пор по координате после отжига в течение одного часа (а) и полутора часов (б) при различных длинах свободного пробега вакансий  $L_v$ . Координата  $1,25 \cdot 10^{-5}$  — плоскость контакта двух компонент.

мых пор увеличивается из-за уменьшения плотности  $K$ -стоков. После одного часа отжига наблюдалась линейная зависимость четвертой степени максимального среднего радиуса пор  $(R_{\max}^{av})^4$  от длины свободного пробега вакансий  $L_v$  (см. рис. 3).

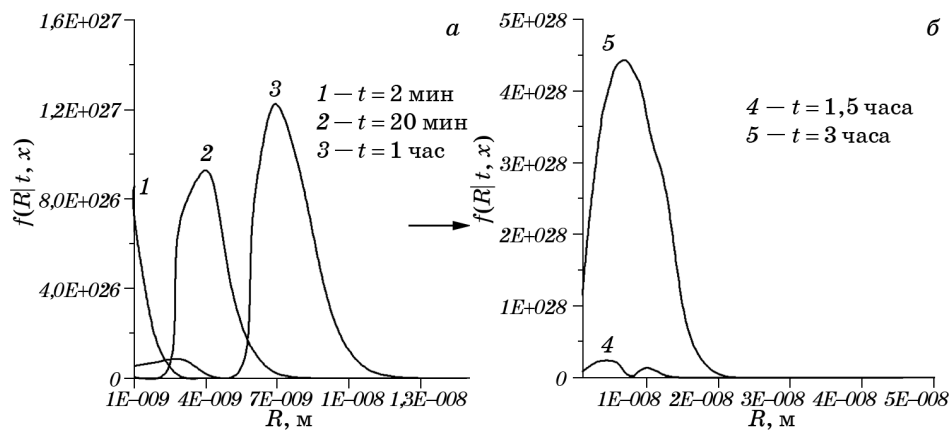
Типичное поведение самой функции распределения пор в фиксированной плоскости диффузионной пары показано на рис. 4: распределение движется вправо, его абсолютная ширина (стандартная девиация) медленно возрастает, но относительное среднеквадратическое отклонение падает. Такое поведение связано с тем, что вза-



**Рис. 2.** Кинетика роста среднего размера пор со временем в определенной плоскости вблизи контакта при различных  $L_v$ .



**Рис. 3.** Зависимость максимального среднего радиуса пор от длины свободного пробега вакансий, сплошная линия — аппроксимация  $(R_{\max}^{\text{av}})^4 = k_1 L_v + R_{01}^4$ .



**Рис. 4.** Типичная эволюция распределения пор по размерам в плоскости с максимальным средним радиусом при  $L_v = 2,5 \cdot 10^{-7}$  м.

имная диффузия поддерживает пересыщение по вакансиям, достаточное для одновременного роста всех пор, то есть режим коалесценции на данной стадии еще не достигается. Со временем мы наблюдаем формирование еще одного пика функции распределения пор. Вероятнее всего, второй пик создается порами, которые переползают из соседних плоскостей.

#### 4. ВЫВОДЫ

По результатам работы можно сделать выводы, что процесс порообразования контролируется конкуренцией между киркендалловыми и френкелевскими стоками вакансий. Плотность киркендалловых стоков в нашей модели характеризуется длиной свободного пробега вакансий между этими стоками, изменение которой существенно влияет на максимальный размер пор, на общий объем пор и на распределение пор по размерам в различных сечениях диффузионной зоны. С увеличением длины свободного пробега вакансий, поры ( $F$ -стоки) достигают больших максимальных радиусов. Таким образом, можно предложить способ уменьшения пористости соединений путем, например, предварительной пластической деформации материала, содержащего более подвижный компонент диффузионной зоны.

Следует признать, что приведенные результаты получены в предположении исключительно гетерогенного зародышеобразования пор. Более общий случай, учитывающий возможность гомогенного зародышеобразования, будет рассмотрен отдельно.

Идея данной работы была впервые сформулирована в [18]. Однако, граничные условия для функции распределения по размерам, использованные в [18], оказались не реалистичными.

Работа поддержана Государственным фондом фундаментальных исследований Украины (проект № Ф53.7/081) и Министерством образования и науки Украины.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. N. Tu, *Solder Joint Technology* (New York: Springer: 2007).
2. K. N. Tu, *Electronic Thin-Films Reliability* (New York: Cambridge University: 2011).
3. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
4. Я. Е. Гегузин, Н. Ч. Бао, Л. Н. Парицкая, *Физика металлов и металловедение*, **27**, № 3: 450 (1969).
5. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**, No. 5671: 711 (2004).
6. Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A. P. Alivisatos, *Adv. Functional Mater.*, **16**: 1389 (2006).
7. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, and U. Gösele, *Nano Letters*, **7**, No. 4: 993 (2007).
8. R. Nakamura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Philos. Mag.*, **88**: 257 (2008).
9. G. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszeda, and D. L. Beke, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 113109 (2010).
10. G. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszeda, and D. L. Beke, *Philos. Mag.*, **92**: 3806 (2012).
11. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, K. N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.*, **85**: 4445 (2005).
12. A. M. Gusak and K. N. Tu, *Acta Mater.*, **57**: 3367 (2009).

13. A. M. Gusak and T. V. Zaporozhets, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**: 415303 (2009).
14. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, and A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films and Nanosystems* (Berlin: Wiley-VC: 2010).
15. Н. В. Тютюнник, А. М. Гусак, *Укр. фіз. журн.*, **57**, № 6: 629 (2012).
16. А. М. Гусак, Н. В. Сторожук, *Фізика металлов и металловедение*, **114**, № 3: 217 (2013).
17. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, K. N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.*, **85**: 4445 (2005).
18. Н. В. Сторожук, *Вісник ЧУ. Серія фізико-математичні науки*, **16**, вип. 229: 40 (2011).

## REFERENCES

1. K. N. Tu, *Solder Joint Technology* (New York: Springer: 2007).
2. K. N. Tu, *Electronic Thin-Films Reliability* (New York: Cambridge University: 2011).
3. Ya. E. Geguzin, *Diffuzionnaya Zona* (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
4. Ya. E. Geguzin, N. Ch. Bao, and L. N. Paritskaya, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **27**, No. 3: 450 (1969) (in Russian).
5. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**, No. 5671: 711 (2004).
6. Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A. P. Alivisatos, *Adv. Functional Mater.*, **16**: 1389 (2006).
7. H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, D. Hesse, K. Nielsch, M. Zacharias, and U. Gösele, *Nano Letters*, **7**, No. 4: 993 (2007).
8. R. Nakamura, J.-G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Philos. Mag.*, **88**: 257 (2008).
9. G. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszedá, and D. L. Beke, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 113109 (2010).
10. G. Glodán, C. Cserhádi, I. Beszedá, and D. L. Beke, *Philos. Mag.*, **92**: 3806 (2012).
11. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, K. N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.*, **85**: 4445 (2005).
12. A. M. Gusak and K. N. Tu, *Acta Mater.*, **57**: 3367 (2009).
13. A. M. Gusak and T. V. Zaporozhets, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**: 415303 (2009).
14. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko et al., *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films and Nanosystems* (Berlin: Wiley-VC: 2010).
15. N. V. Tyutyunnyk and A. M. Gusak, *Ukr. J. Phys.*, **57**, No. 6: 628 (2012) (in Ukrainian).
16. A. M. Gusak and N. V. Storozhuk, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **114**, No. 3: 217 (2013) (in Russian).
17. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, K. N. Tu, and U. Gösele, *Philos. Mag.*, **85**: 4445 (2005).
18. N. V. Storozhuk, *Visnyk Cherkasy Univ. Seriya Fizyko-Matematychni Nauky*, **16**, Iss. 229: 40 (2011) (in Ukrainian).