

УДК 669.017.3 : 539.219.3

## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ДИФФУЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН И ГРАНИЦАМ ФАЗ

Л. М. Клингер, И. Р. Когай, Б. Б. Страумал

Решена диффузионная задача, описывающая процесс роста клина промежуточной фазы в приграничной области. Определены параметры пограничной и объемной диффузии при образовании клина  $\gamma$ -фазы во время диффузии индия по одиночной межфазной границе кручения  $\langle 001 \rangle$  олово — германий с углом разориентации  $\varphi = 3^\circ$ .

Известно, что если на диаграмме состояния двух элементов есть промежуточные фазы, то в диффузионной паре, составленной из этих элементов, могут образовываться и расти слои, состоящие из этих промежуточных фаз. Впервые вопрос о таких концентрационных фазовых переходах рассматривался Вагнером [1, 2], подробнее об этом можно прочесть в [3].

С другой стороны, известно, что границы зерен и границы фаз являются путями ускоренной диффузии [4, 5] и можно ожидать, что в диффузионных парах с промежуточными фазами в этом случае будет происходить «затягивание» диффузионных профилей и образование «клина» промежуточной фазы в приграничной области.

В работе рассматривается и решается диффузионная задача, опи-

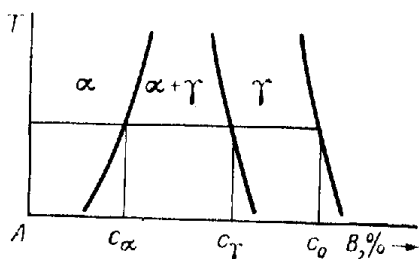


Рис. 1. Схема диаграммы состояния системы АВ с промежуточной фазой  $\gamma$ .

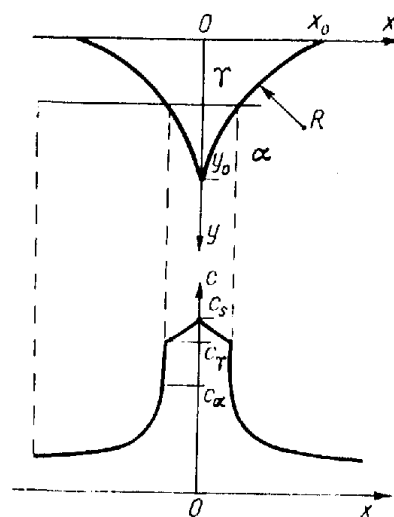


Рис. 2. Клин промежуточной  $\gamma$ -фазы, образующейся при диффузии по границе раздела  $x=0$  (вверху) и вид поперечного концентрационного профиля (внизу).

сывающая это явление, и приводятся результаты экспериментов, в которых оно впервые наблюдалось. При диффузии атомов элемента В из слоя с концентрацией  $c_0$  по границе зерен образуется клин промежуточной  $\gamma$ -фазы (рис. 1 и 2).

Пусть, как в модели Фишера [6], граница представляет собой однородный слой с большой диффузионной проницаемостью, нет диффузионного потока с поверхности в объем и нет диффузионного перемешивания в объеме. Форма межфазной границы описывается уравнением  $x = \xi(y, t)$ . Тогда объемная диффузия атомов В в  $\gamma$ -области описывается уравнением

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} = D_\gamma \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$t$  — время;  $c_1$  — концентрация элемента В в объеме;  $D_\gamma$  — коэффициент объемной диффузии в  $\gamma$ -фазе. Диффузия по границе зерен в  $\gamma$ -фазе описывается уравнением

$$\frac{\partial^2 c_{s\gamma}}{\partial y^2} = \frac{2D_\gamma}{D_{s\gamma} \cdot \delta} \cdot \frac{\partial c_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad (2)$$

$c_{s\gamma}$  — концентрация на границе;  $D_{s\gamma}$  — коэффициент диффузии по границе зерен в  $\gamma$ -фазе;  $\delta$  — ширина границы. Граничные условия для (1) имеют вид:

$$c_1 \Big|_{t=0} = 0; \quad (3)$$

$$c_1 \Big|_{x=0} = c_{s\gamma}; \quad (4)$$

$$c_1 \Big|_{x=\xi} = c_\gamma; \quad (5)$$

$c_\gamma$  — предел растворимости в  $\gamma$ -фазе (см. рис. 1).

Граничные условия для уравнения (2) можно представить в виде:

$$c_{s\gamma} \Big|_{y=0} = c_0; \quad (6)$$

$$c_{s\gamma} \Big|_{y=y_0} = c_\gamma. \quad (7)$$

Аналогично в  $\alpha$ -области

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}; \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 c_{s\alpha}}{\partial y^2} = \frac{2D_\alpha}{D_{s\alpha} \cdot \delta} \cdot \frac{\partial c_2}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad (9)$$

$$c_2 \Big|_{t=0} = 0; \quad (10)$$

$$c_2 \Big|_{\substack{x=\xi \\ y < y_0}} = c_\alpha; \quad (11)$$

$$c_2 \Big|_{\substack{x=0 \\ (y > y_0)}} = c_{s\alpha}; \quad (12)$$

$$c_2 \Big|_{x=\infty} = 0; \quad (13)$$

$$c_{s\alpha} \Big|_{t=y_0} = c_2; \quad (14)$$

$$c_{s\alpha} \Big|_{y=\infty} = 0; \quad (15)$$

где  $D_\alpha$  — коэффициент объемной диффузии;  $D_{s\alpha}$  — коэффициент диффузии по границе зерна в  $\alpha$ -фазе;  $c_2$  — концентрация в  $\alpha$ -фазе;  $c_\alpha$  — предел растворимости в  $\alpha$ -фазе (см. рис. 1). Диффузионными потоками по границе фаз  $\alpha$ — $\gamma$ , а также паразитным границам зерен в  $\gamma$ -фазе пренебрегаем. Решение указанной задачи имеет вид:

$$c_1 = c_{s\gamma} - \frac{c_{s\gamma} - c_\gamma}{\operatorname{erf} b} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2 \sqrt{D_\gamma t}} \right), \text{ при } 0 \leq x \leq 2b \sqrt{D_\gamma t}; \quad (16a)$$

$$c_2 = \frac{c_\alpha}{\operatorname{erfc}(b \sqrt{D_\gamma D_\alpha})} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{D_\alpha t}} \right), \text{ при } x \geq 2b \sqrt{D_\gamma t}. \quad (16b)$$

Уравнение (13b) справедливо при  $y < y_0$  (см. рис. 2). При  $y > y_0$ , как и у Фишера

$$c_2 = c_{s\alpha} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{D_\alpha t}} \right). \quad (17)$$

Неизвестный параметр определяется из условия баланса вещества в точке, лежащей на границе  $\alpha-\gamma$  ( $x = \xi = 2b\sqrt{D_\gamma t}$ )

$$(c_\gamma - c_\alpha) \frac{d\xi}{dt} = D_\gamma \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=2b\sqrt{D_\gamma t}} + D_\alpha \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=2b\sqrt{D_\gamma t}} \quad (18)$$

Подставляя (16), получим

$$c_\gamma - c_\alpha = \frac{c_s - c_\gamma}{\sqrt{\pi b e^{b^2} \operatorname{erf} b}} \frac{c_\alpha}{\sqrt{\pi b \eta^{-1} e^{b^2} \eta^{-2} \operatorname{erfc}(b, \eta)}}, \quad (19)$$

где  $\eta = \sqrt{D_\alpha / D_\gamma}$ .

В дальнейшем будем рассматривать только случай малых  $b$ . Тогда из (19) получим

$$b = \frac{c_s - c_\gamma}{c_\alpha} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \sqrt{D_\gamma D_\alpha}. \quad (20)$$

Это приближение, по существу, означает, что концентрация линейно спадает с ростом  $x$  в пределах  $\gamma$ -области

$$c = c_\gamma - \frac{c_s - c_\gamma}{2b\sqrt{D_\gamma t}} \cdot x = c_s - \frac{c_\alpha \sqrt{D_\alpha}}{\sqrt{\pi t} \cdot D_\gamma} \cdot x. \quad (21)$$

При этом диффузионный «отсос» из границы

$$\frac{2}{\delta} D_\gamma \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{2}{\sqrt{\pi t} \cdot \delta} \cdot c_\alpha \quad (22)$$

не зависит от  $y$ , а следовательно, в пределах  $\gamma$ -области зависимость  $c_s(y)$ , определяемая из уравнения

$$D_{S\gamma} \frac{\partial^2 c_s}{\partial y^2} - \frac{2}{\delta} D_\gamma \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = 0, \quad (23)$$

имеет вид параболы

$$c_s = c_0 - \frac{c_0 - c_\gamma}{y_0} y - \frac{c_\alpha}{2L_1^2} (yy_0 - y^2), \quad (24)$$

где

$$L_1 = \left\{ \frac{\sqrt{\pi t} D_{S\gamma} \delta}{2 \sqrt{D_\alpha}} \right\}^{1/2}, \quad (25)$$

а  $y_0$  — максимальная глубина  $\gamma$ -области, которая находится из условия

$$c_s|_{y=y_0} = c_\gamma.$$

Уравнение (24) позволяет найти форму клина  $\gamma$ -фазы

$$\begin{aligned} \xi(y) &= 2b\sqrt{D_\gamma t} = \frac{c_s - c_\gamma}{c_\alpha} \sqrt{\pi t} \frac{D_\alpha}{D_\gamma} \\ &= \left[ \frac{c_0 - c_\gamma}{c_\alpha} - \frac{c_0 - c_\gamma}{c_\alpha y_0} y - \frac{y y_0 - y^2}{2L_1^2} \right] \sqrt{\pi t} \frac{D_\alpha}{D_\gamma}. \end{aligned} \quad (26)$$

Это — парабола с «шириной»  $\lambda_0$  при основании (см. рис. 2)

$$\lambda_0 = \frac{c_0 - c_\gamma}{c_\alpha} \sqrt{\pi t D_\alpha}. \quad (27)$$

и кривизной

$$\xi''(y) = \frac{\sqrt{\pi t D_\gamma}}{L_1^2 + D_\alpha} - \frac{2D_\gamma}{D_\gamma s - \delta} \quad (28)$$

Если  $\frac{D_\gamma}{D_\gamma s \delta} \gg (y_0 - x_0)$ , то можно пренебречь кривизной параболы

$$\xi(y) = x_0(t) - \frac{x_0(t)}{y_0(t)} y. \quad (29)$$

А если, кроме того, выполняется условие

$$\left(\frac{y_0}{L_1}\right)^2 \ll \frac{c_0 - c_\gamma}{c_\alpha}, \quad (30)$$

то распределение  $c_s(Y)$  в пределах  $\gamma$ -области также можно считать нелинейным

$$c_s(Y) = c_\gamma + (c_0 - c_\gamma) \left(1 - \frac{y}{y_0}\right). \quad (31)$$

Для определения  $y_0(t)$  необходимо «сшить» решение (16) для  $\gamma$ -области с решением (32) для  $\alpha$ -области

$$c_s(Y) = c_\alpha \exp\left(-\frac{y - y_0}{L_2}\right); \quad (32a)$$

$$c = c_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right), \quad (32b)$$

где

$$L_2 = \sqrt{\frac{D_{s\alpha}}{D_{s\gamma}}} L_1. \quad (33)$$

«Сшивка» осуществляется из условия

$$(c_\gamma - c_\alpha) \frac{dy_0}{dt} = -D_{s\gamma} \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=y_0} + D_{s\alpha} \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=y_0}. \quad (34)$$

Подставляя в это условие уравнения (16) и (32), получим

$$(c_\gamma - c_\alpha) \frac{dy_0}{dt} = D_{s\gamma} \frac{c_0 - c_\gamma}{y_0} = D_{s\gamma} \frac{c_\alpha}{2L_1^2} y_0 = \frac{c_\alpha}{L_2} D_{s\alpha}. \quad (35)$$

В уравнении (35) левая часть много меньше второго члена в правой части. В самом деле

$$(c_\gamma - c_\alpha) \frac{dy_0}{dt} \sim (c_\gamma - c_\alpha) \frac{y_0}{t} \quad (36)$$

и отношение этих членов порядка

$$\frac{c_\gamma - c_\alpha}{c_\alpha} \frac{2L_1^2}{D_\gamma s t} \sim \frac{c_\gamma - c_\alpha}{c_\alpha} \frac{\delta}{D_\alpha t} \ll 1. \quad (37)$$

Поэтому пренебрежем левой частью и получим для определения  $y_0$  квадратное уравнение

$$\left(\frac{y_0}{L_1}\right)^2 + 2\varphi_S \left(\frac{y_0}{L_1}\right) - 2\frac{c_0 - c_\gamma}{c_\alpha} = 0, \quad (38)$$

где  $\varphi_S = \sqrt{\frac{D_{s\alpha}}{D_{s\gamma}}}$ .

Из (38) следует

$$\frac{y_0}{L_1} = q_s + \sqrt{q_s^2 + 2 \frac{c_0 - c_\gamma}{c_\alpha}}; \quad (39)$$

$$\frac{y_0}{L_2} = 1 - \sqrt{1 - 2 \frac{c_0 - c_\gamma}{c_\alpha} q_s^{-1}}. \quad (40)$$

Схема зависимости  $\ln c_\alpha - y$  приведена на рис. 3.

Таким образом, получив экспериментально зависимость  $\ln c_\alpha(y)$ , величины  $y_0$  и  $x_0$ , и зная величину  $D_\alpha$ , можно вычислить на основе уравнений (27), (40), (33) и (28) значения  $D_\gamma$ ,  $D_{s\gamma}$  и величину кривизны границы  $\alpha-\gamma$ . Для этого необходимо предварительно определить коэффициент диффузии по границе в  $\alpha$ -фазе. Из (36) и (37) следует, что его можно вычислить, как обычно, зная наклон прямой  $\ln c_{s\alpha} - y$

$$D_{s\alpha} \delta = \left( \frac{D_\alpha}{\pi t} \right)^{1/2} \left( \frac{y}{\ln c_\alpha} \right)^2. \quad (41)$$

Решение задачи (1)---(12) легко обобщить на случай диффузии по межфазной границе, когда диффузия в объем идет только в одну из фаз с помощью замены

$$\frac{\delta}{2} \rightarrow \delta. \quad (42)$$

Приведенное нами приближенное решение задачи справедливо, когда ширина клина второй фазы много меньше ширины диффузионного клина

$$x_0 \ll \sqrt{D_\alpha t}. \quad (43)$$

Однако глубина клина второй фазы может быть сравнима с глубиной диффузионного клина:

$$y_0 \sim L. \quad (44)$$

Нами впервые изучалась диффузия индия по одиночным межфазным границам в бикристаллах Sn—Ge. При этом наблюдалось образование клина промежуточной  $\gamma$ -фазы. Эксперимент проводился следующим образом. На поверхность бикристалла перпендикулярной плоской границе раздела фаз электролитически наносился слой индия. После отжига, в результате концентрационного фазового перехода образовывалась  $\gamma$ -фаза переменного состава (с областью гомогенности от 11 до 25 ат. % In [7, 8]).

Процесс исследовался на одиночных межфазных границах с заданными кристаллографическими параметрами в бикристаллах, полученных разработанным нами способом [9]. Диффузионные отжиги проводились при температуре 161°С в течение  $5 \cdot 10^5$  с. После отжига до момента измерений образцы хранились при температуре 77 К.

Диффузионные профили, подобные изображенным схематически на рис. 2, получались нами с помощью рентгеновского микроанализа на приборе JXA-5. Съемка проводилась с использованием эталона индия высокой чистоты (99,995 ат. % In) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Типичное отношение интенсивности линии  $L_{\alpha_1} \text{ In}$  на эталоне к фону на образце равнялось 300—350. Это позволяло измерять интенсивности излучения индия до величин, соответствующих его концентрации в образце 0,8—1,0 ат. %. Локальность анализа составляет при данном ускоряющем напряжении 2,7 мкм [10]. Нами были рассчитаны величины поправок на поглощение, обратное рассеяние электронов, тормозную способ-

ность, которые лежат в пределах 0,1%. Столь малая величина поправок объясняется близкими свойствами диффузанта и матрицы (величина  $\Delta Z/Z$  для Sn и In равна 0,02). Измерение концентраций In вблизи межфазных границ затрудняется возможной флуоресценцией, вызванной непрерывным спектром и характеристическим излучением Ge. Расчет этих поправок по методам [10] привел, однако, к пренебрежимо малым величинам: их максимальный вклад составил соответственно 0,1 и 0,2%.

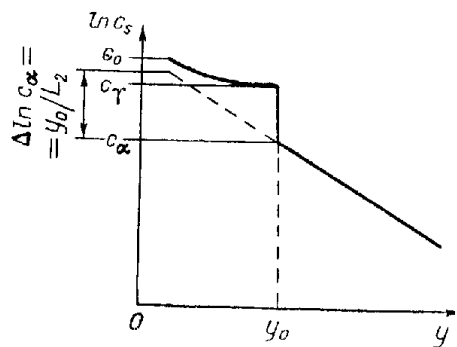


Рис. 3. Схема зависимости концентрации  $c_s$  вблизи границы от глубины  $y$ .

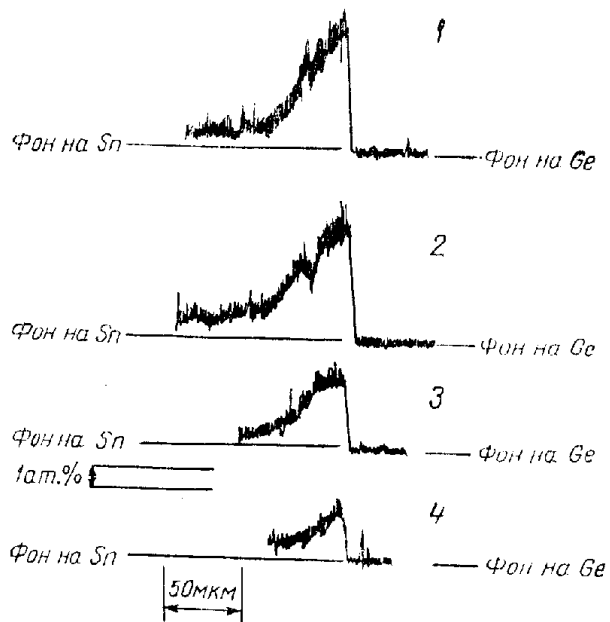


Рис. 4. Поперечные концентрационные профили диффузии индия по межфазной границе кручения  $\langle 001 \rangle$  Sn—Ge,  $\varphi = 3^\circ$ : 1, 2 — в области клина  $\gamma$  фазы ( $y < y_0$ ); 3, 4 — при  $y > y_0$ .

Для определения концентрации  $c_s$  по пику диффузионного профиля в общем случае необходимо учитывать эффект разбавления, который связан с тем, что в суммарную интенсивность вносят вклад соседние с границей области, где концентрация ниже, чем в границе. При этом (в рамках модели Фишера) мы измеряем концентрацию  $\bar{c}$ , усредненную по области шириной  $L = 2,7$  мкм;  $\bar{c}/c \approx 1$ , если  $2\sqrt{D_{обт}t} \gg L$ . В нашем эксперименте  $\sqrt{D_{обт}t} = 28$  мкм. Следовательно, эффектом разбавления можно пренебречь.

Ниже приводятся результаты изучения процесса гетеродиффузии In по межфазной границе Sn—Ge с одновременным образованием клина  $\gamma$ -фазы для одной из границ (граница кручения с общей осью  $\langle 001 \rangle$  в Sn и Ge и углом разворота  $3^\circ$ ). На рис. 4 приводятся диффузионные профили In, снятые перпендикулярно межфазной границе. Легко видеть, что профили несимметричны, так как диффузионного «отсоса» в Ge не происходит (коэффициент диффузии In в Ge при этой температуре  $10^{-33}$  см<sup>2</sup>/с). Интенсивность пиков падает по мере удаления от поверхности образца. На первых двух кривых видна область  $\gamma$ -фазы, которая сужается по мере роста  $y$  и на кривых 3 и 4 полностью отсутствует. Как видим, вид профилей соответствует теоретическим представлениям (см. рис. 2). На рис. 5 теми же номерами (1—4) отмечены линии, вдоль которых снимались профили, и точки с соответствующими величинами  $c_s$ . На рис. 5 изображена схема образца с границей ( $\beta$ -Sn)— $\gamma$ . Профиль границы также получен с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Вид профиля отвечает теоретическому (см. рис. 2). На нижней части рис. 5 приведена полученная экспериментально зависимость  $\ln c_s - y$ . Точки на ней соответствуют максимумам на диффузионных профилях (см. рис. 4). Видно, что эта зависимость также слабо отличается от

предсказанной в первой части статьи (см. рис. 3). Горизонтальный участок с концентрацией  $c_0$ , вероятно, связан с диффузией по границе ( $\beta$ -Sn) —  $\gamma$ , которой в расчете пренебрегается.

Хорошее спрямление участка  $\ln c_s - y$  ниже  $c_0$  свидетельствует о применимости модели Фишера для вычисления коэффициента  $D_{s\alpha}$ . Его величина составила  $D_{s\alpha}\delta = 7,27 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. (Величина коэффициента объемной диффузии  $D_\alpha$  определялась нами экспериментально по диффузионному профилю, снятому перпендикулярно поверхности  $\beta$ -Sn впа-

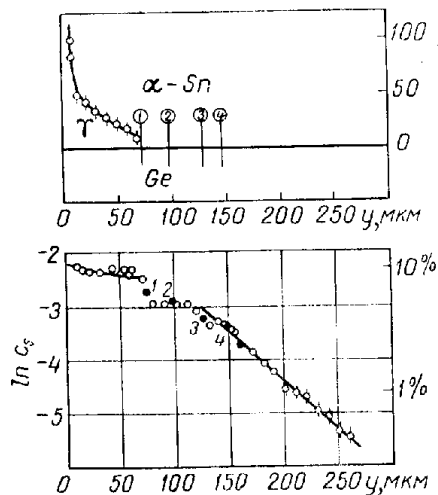


Рис. 5. Зависимость концентрации  $c_s$  от глубины  $y$  и профиль клина  $\gamma$ -фазы при диффузии индия по межфазной границе кручения  $\langle 001 \rangle$ , Sn—Ge,  $\varphi = 3^\circ$ . Цифрами отмечены залитые точки, диффузионные профили для которых приведены на рис. 4.

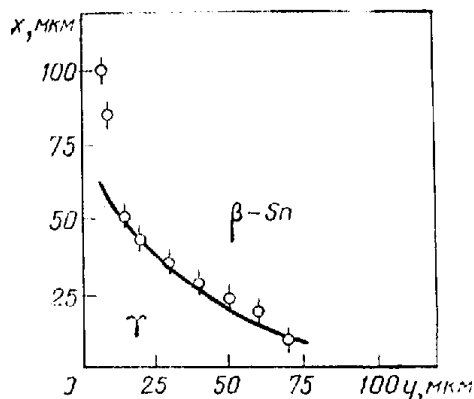


Рис. 6. Теоретический (сплошная линия) и экспериментальный (точки) вид профиля клина  $\gamma$ -фазы при диффузии индия по межфазной границе кручения  $\langle 001 \rangle$  Sn—Ge,  $\varphi = 3^\circ$ .

ли от границы и согласуется с литературными данными [11].) Далее, зная  $x_0 = 4,8 \cdot 10^{-5}$  м и  $y_0 = 7,0 \cdot 10^{-5}$  м, можно рассчитать по формулам (27), (40), (33) и (28) значение  $D_\gamma = 3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с;  $D_{s\gamma}\delta = 5 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с;  $1/R = 0,25$  см<sup>-1</sup>. При этом использовались значения концентраций, определенные на рис. 5:  $c_0 = 0,105$ ;  $c_\gamma = 0,083$ ;  $c_\alpha = 0,052$ .

На рис. 6 приводится экспериментальная форма границы  $\beta$ -Sn— $\gamma$  (точки) и рассчитанная по формуле (29) (сплошная линия). Следует отметить хорошее согласие теории и эксперимента.

Институт физики  
твёрдого тела АН СССР

Поступила в редакцию  
12 мая 1981 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner C. Zs. Phys. Chem (B), 1933, 23, p. 25.
2. Wagner C. Zs. Phys. Chem (B), 1936, 32, p. 447.
3. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979.
4. Алешин А. Н., Бокштейн Б. С., Петелин А. Л., Швиндлерман Л. С. Металлофизика, 1980, № 2, с. 83.
5. Juvé-Duc D., Ireheux D., Guiraldenor P. Acta Met., 1979, 27, p. 1487.
6. Fisher J. C. J. Appl. Phys., 1951, 22, p. 74.
7. Goulding C. W., Raynor G. V. J. Inst. Metals, 1956—1957, 85, p. 535.
8. Raynor G. V., Graham T. Research, 1957, 10, p. 369.
9. Бокштейн Б. С., Клиндер Л. М., Страумал Б. Б., Швиндлерман Л. ФТТ, 1981, 23, с. 202.
10. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979.
11. Sawatsky A. J. Appl. Phys., 1958, 19, p. 1303.