

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACSnumbers: 05.70.Np, 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.jd, 61.72.Mm, 66.30.Dn, 66.30.Ny

Влияние источников и стоков вакансий на кинетику реакционной диффузии в бинарной системе

С. В. Корниенко, А. М. Гусак

*Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,
бульв. Шевченко, 81,
18031 Черкассы, Украина*

В работе представлена новая модель реакционной диффузии для бинарной системы при наличии в ней неравновесного распределения вакансий. Рассмотрено и проанализировано влияние источников/стоков вакансий на кинетику реакционной диффузии. Показано, что рост толщины фазы происходит с большей скоростью в том случае, когда источники и стоки вакансий действуют не только на межфазных границах, но и в объёме растущей фазы. Учёт неравновесных вакансий при моделировании реакционной диффузии особенно важен для систем, компоненты которых имеют значительное различие диффузионных подвижностей.

Ключевые слова: бинарная система, реакционная диффузия, неравновесные вакансии, источники/стоки вакансий, кинетика.

У роботі представлено новий модель реакційної дифузії для бінарної системи за наявності в ній нерівноважного розподілу вакансій. Розглянуто та проаналізовано вплив джерел/стоків вакансій на кінетику реакційної дифузії. Показано, що зростання товщини фази відбувається з більшою швидкістю в тому випадку, коли джерела і стоки вакансій діють не тільки на міжфазних межах, але і в об'ємі фази, що росте. Врахування нерівноважних вакансій при моделюванні реакційної дифузії особливо важливе для систем, компоненти яких мають значну відмінність дифузійних рухливостей.

Corresponding author: Semen Victorovich Kornienko
E-mail: semen@phys.cdu.edu.ua

*The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, 81 Shevchenko Blvd.,
18031 Cherkasy, Ukraine*

S. V. Kornienko and A. M. Gusak,
Influence of Vacancy Sources and Sinks on the Kinetics of the Reaction Diffusion in a Binary System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 10: 1297–1311 (2015) (in Russian).

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

The paper presents a new model of the reaction diffusion in a binary system with nonequilibrium distribution of vacancies. The influence of sources/sinks of vacancies on the kinetics of the reaction diffusion is considered and analysed. Growth rate of a phase-layer thickness is larger in the case when sources and sinks of vacancies act not only on interfaces, but in the bulk of growing phase too. Account of nonequilibrium vacancies at modelling of the reaction diffusion is especially important for systems with significant difference between the diffusion mobilities of the components.

Key words: binary system, reaction diffusion, nonequilibrium vacancies, sources/sinks of vacancies, kinetics.

(Получено 6 апреля 2015 г.; окончательная версия — 8 сентября 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование систем «ядро–оболочка» и, в частности, полых наноболочек и их свойств вновь привлекли внимание к процессам реакционной диффузии [1–5]. Для наноразмерных диффузионных систем характерным является наличие большой кривизны поверхности, которая создаёт значительные напряжения и приводит к возникновению градиентов концентраций вакансий и других точечных дефектов, которые существенно влияют на кинетику реакционной диффузии и на фазовый состав диффузионной зоны. Так, например, в работах Шмитца [6, 7] показано, что скорость роста интерметаллида существенно зависит от порядка расположения слоёв в диффузионной паре, созданной на острие иглы радиусом 25 нм. Объяснить эти результаты удаётся, лишь приняв во внимание существование неравновесных вакансий в системе.

При взаимной диффузии, которая происходит по вакансионному механизму, неравенство встречных парциальных потоков атомов различных компонентов системы, которое обусловлено их различной подвижностью, приводит к появлению направленного вакансионного потока. Наличие этого направленного потока вакансий приводит к появлению пространственно разделённых областей, где поддерживается избыток и недостаток по концентрации вакансий. Источниками/стоками вакансий являются дислокации, межфазные и межзёрненные границы, микропоры. Экспериментальным свидетельством действия источников/стоков вакансий может служить образование или «залечивание» пор в различных областях диффузионной зоны [8–11].

В работах [12–14] была предложена модель процесса реакционной диффузии, в которой межфазные границы рассматриваются в

качестве неидеальных (то есть, с ограниченной мощностью) источников/стоков неравновесных вакансий. Этот подход позволил объяснить линейный закон ($\Delta x \propto t$) роста толщины слоя промежуточной фазы, который часто можно наблюдать на начальных стадиях реакционной диффузии [15, 16]. В дальнейшем эта модель была применена для анализа реакционной диффузии при одновременном росте двух фаз и при электромиграции [17–20].

Целью данной работы является разработка новой модели реакционной диффузии для бинарной системы, которая учитывает неравновесное распределение вакансий, и действие источников/стоков вакансий, как на межфазных границах, так и в объёме растущей фазы, а также исследование с её помощью кинетики диффузионного роста фазы.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В бинарной системе, которая состоит из чистых, взаимно нерастворимых компонентов А и В, рассмотрим рост фазы α в виде сплошного плоского слоя. Будем считать, что атомы А и В имеют одинаковые объёмы, но атомы сорта А диффузионно подвижнее атомов В ($D_A > D_B$), поэтому результирующий поток вещества в системе отсчёта кристаллической решётки будет направлен по оси ОХ, а результирующий поток вакансий — в противоположную сторону (рис. 1).

Запишем уравнения для потоков компонентов А и В в фазе α относительно системы отсчёта кристаллической решётки с учётом неравновесности вакансионной подсистемы в виде:

$$\Omega j_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{c_A D_A^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (1)$$

$$\Omega j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (2)$$

где j_A, j_B — плотности потоков (далее — просто «потоки») в системе отсчёта кристаллической решётки компонентов А, В в фазе α , соответственно; c_A, c_B, c_V — относительная концентрация (мольная доля) компонентов А, В, вакансий в фазе α , соответственно; D_A^*, D_B^* — коэффициенты изотопной диффузии компонентов А и В в фазе α ; D_A, D_B — парциальные коэффициенты изотопной диффузии компонентов А и В в фазе α ; Ω — объём, который приходится на один атом.

Так как $j_V = -(j_A + j_B)$, то поток вакансий в фазе α выражается следующим уравнением:

$$\Omega j_V^\alpha = (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_V \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (3)$$

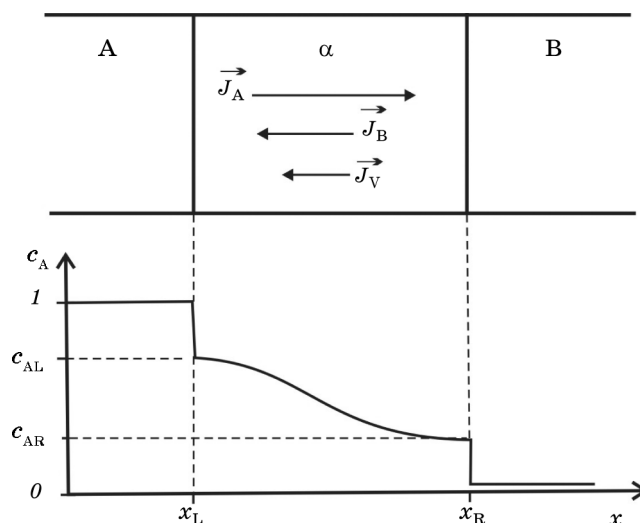


Рис. 1. Схема диффузионных потоков компонентов и вакансий в модельной системе. Концентрационный профиль (по компоненту A) диффузионной зоны.

Fig. 1. The scheme of diffusion fluxes of components and vacancies in the model system. Concentration profile (component A) of the diffusion zone.

где $c_A D_A^* + c_B D_B^* = c_V D_V$ (если пренебречь корреляционным эффектом).

Теперь запишем уравнение для потока компонента A в лабораторной системе отсчёта:

$$\Omega J_A = \Omega j_A + c_A \Omega j_V \quad (4)$$

(отметим, что для вакансий $\Omega j_V = \Omega j_V + c_V \Omega j_V = (1 + c_V) \Omega j_V \approx \Omega j_V$, то есть плотности потока вакансий в обеих системах отсчёта практически одинаковы, так как концентрация вакансий всегда (кроме поры) значительно меньше единицы).

Подставив в уравнение (4) выражения (1)–(3), получим:

$$\Omega J_A = -\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{c_A c_B (D_A^* - D_B^*)}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (5)$$

где $\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A$ — коэффициент взаимной диффузии по Даркену.

После некоторых преобразований уравнение (5) можно представить в следующем виде:

$$\Omega J_A = -\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{(\tilde{D} - D_{NG}) D_V}{(D_A - D_B)} \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (6)$$

где D_{NG} — коэффициент диффузии Назарова–Гурова ($D_{\text{NG}} = D_A D_B / (c_A D_A + c_B D_B)$) [21–23], который также часто называют коэффициентом Нернста–Планка.

Скорость роста толщины фазы α , в предположении о квазистационарности потоков основных компонентов, выражается следующим уравнением:

$$d(\Delta x)/dt = \Omega J_A / c_A c_B, \quad (7)$$

где J_A — поток в лабораторной системе отсчёта компонента А в фазе α (практически одинаковый), Δx — ширина фазы α [24–27].

Для того чтобы найти выражения для градиентов $\partial c_A / \partial x$ и $\partial c_V / \partial x$, запишем уравнение баланса для вакансий в объёме фазы α :

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = - \frac{\partial(\Omega j_V^\alpha)}{\partial x} - \frac{(c_V - c_V^{\text{eq}})}{\tau_{Vg}}, \quad (8)$$

где c_V — концентрация вакансий в объёме фазы α , c_V^{eq} — равновесная концентрация вакансий в объёме фазы α , τ_{Vg} — время релаксации вакансий в объёме.

Предположим, что для вакансий выполняется условие квазистационарности $\partial c_V / \partial t \approx 0$, при таком условии получаем:

$$- \frac{\partial(\Omega j_V^\alpha)}{\partial x} = \frac{(c_V - c_V^{\text{eq}})}{\tau_{Vg}}. \quad (9)$$

Примем, что $U = (c_V - c_V^{\text{eq}})$:

$$(c_V - c_V^{\text{eq}}) = U \Rightarrow \frac{\partial c_V}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial^2 c_V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}. \quad (10)$$

Теперь перепишем уравнение (9), воспользовавшись уравнениями (3) и (10):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left((D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_V \frac{\partial U}{\partial x} \right) = - \frac{U}{\tau_{Vg}}.$$

В случае, когда D_A, D_B, D_V не зависят от координаты, получаем:

$$(D_A - D_B) \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - D_V \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = - \frac{U}{\tau_{Vg}}. \quad (11)$$

Предположим, что во время роста фазы поток компонента А в ней является постоянным, то есть,

$$\partial(\Omega J_A) / \partial x = 0. \quad (12)$$

Здесь может возникнуть кажущееся противоречие. Согласно уравнению (9), дивергенция потока вакансий, в случае неидеальных стоков, отлична от нуля. Поскольку $j_A + j_B + j_V = 0$, и при этом j_A и j_B напрямую между собой не связаны, то это значит, что дивергенция как Ωj_A ($\partial(\Omega j_A)/\partial x$), так и Ωj_B ($\partial(\Omega j_B)/\partial x$) тоже не равны нулю. Эти рассуждения верны, но они вовсе не противоречат условию (12). Действительно, поток ΩJ_A записан в лабораторной системе отсчёта с фиксированной пространственной шкалой. Именно для этой системы и справедливо условие сохранения вещества в виде $\partial c_A/\partial t = -\text{div}(\Omega J_A)$. Поскольку для промежуточного соединения с узким интервалом гомогенности концентрация почти постоянна, то $\partial c_A/\partial t = 0$, а это значит, что $\text{div}(\Omega J_A) = \partial(\Omega J_A)/\partial x = 0$. Наоборот, в системе движущейся решётки приравнять сумму $\partial c_A/\partial t + \text{div}(\Omega j_A)$ нулю нельзя, поскольку движение решётки пространственно неоднородно: одни плоскости достраиваются, другие разбираются. Поэтому любой физически малый объём деформируется, изменяет свою величину, а значит, дивергенция будет ненулевой.

Итак, в нашей работе одновременно используется приближение квазистационарности и вакансий, и компонентов:

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} \approx 0, \quad \frac{\partial c_B}{\partial x} \approx 0, \quad \frac{\partial c_V}{\partial x} \approx 0.$$

Эти условия эквивалентны следующим:

$$\frac{\partial(\Omega J_A)}{\partial x} \approx 0, \quad \frac{\partial(\Omega J_B)}{\partial x} \approx 0, \quad \frac{\partial(\Omega J_V)}{\partial x} \approx \frac{\partial(\Omega j_V)}{\partial x} = -\frac{c_V - c_V^{\text{eq}}}{\tau_V}.$$

При этом

$$\frac{\partial(\Omega j_A)}{\partial x} \neq 0, \quad \frac{\partial(\Omega j_B)}{\partial x} \neq 0.$$

Используя уравнения (6) и (10), это условие можно представить в следующем виде:

$$-\tilde{D} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{(\tilde{D} - D_{\text{NG}})D_V}{(D_A - D_B)} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 0. \quad (13)$$

Из уравнений (11) и (13) получим:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{U}{L_V^2}, \quad (14)$$

где $(D_{\text{NG}} / \tilde{D})D_V \tau_{Vg} = L_V^2$ (L_V — характерная «длина свободного пробега» вакансий в объёме фазы α).

Представим решение уравнения (14) в виде:

$$U = Me^{x/L_V} + Ne^{-x/L_V}, \quad (15)$$

где M и N — константы интегрирования. Подставив U в уравнение (13), получим:

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = \frac{D_V(\tilde{D} - D_{NG})}{\tilde{D}(D_A - D_B)} \frac{1}{L_V^2} (Me^{x/L_V} + Ne^{-x/L_V}), \quad (16)$$

Решая уравнение (16), получим выражение для градиента концентраций компонента А:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial x} &= \frac{\Delta c}{\Delta x} + \frac{D_V(\tilde{D} - D_{NG})}{\tilde{D}(D_A - D_B)} \frac{1}{L_V} (Me^{x/L_V} - Ne^{-x/L_V}) - \\ &- \frac{D_V(\tilde{D} - D_{NG})}{\tilde{D}(D_A - D_B)} \frac{1}{\Delta x} (M(e^{\Delta x/L_V} - 1) + N(e^{-\Delta x/L_V} - 1)). \end{aligned} \quad (17)$$

Чтобы найти константы M и N , запишем уравнение баланса вакансий возле межфазных границ в предположении выполнения условия квазистационарности $\partial c_V / \partial t = 0$:

$$\begin{aligned} \text{L} : \Omega j_V^\alpha / \delta &= -U / \tau_{vb}, \\ \text{R} : \Omega j_V^\alpha / \delta &= U / \tau_{vb}, \end{aligned} \quad (18)$$

где τ_{vb} — время релаксации вакансий на границах, δ — ширина границы (область фазы α , для которой записывается уравнение баланса вакансий).

Подставим в уравнение (18) выражение для потока вакансий (3) с учётом (15):

$$\begin{aligned} \text{L} : (D_A - D_B) \frac{\partial c_A(x_L)}{\partial x} - \frac{D_V}{L_V} \left(Me^{\frac{x_L}{L_V}} - Ne^{-\frac{x_L}{L_V}} \right) &= -\frac{\delta}{\tau_{vb}} \left(Me^{\frac{x_L}{L_V}} + Ne^{-\frac{x_L}{L_V}} \right), \\ \text{R} : (D_A - D_B) \frac{\partial c_A(x_R)}{\partial x} - \frac{D_V}{L_V} \left(Me^{\frac{x_R}{L_V}} - Ne^{-\frac{x_R}{L_V}} \right) &= \frac{\delta}{\tau_{vb}} \left(Me^{\frac{x_R}{L_V}} + Ne^{-\frac{x_R}{L_V}} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Решая систему уравнений (19) с учётом (17), найдём константы M и N :

$$\begin{aligned} M &= \frac{(D_A - D_B)}{D_V} \frac{e^{-\Delta x/L_V} (\Delta c / \Delta x)}{\left[\frac{D_{NG}}{\tilde{D}L_V} \left(1 + e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} \right) + \left(\frac{2}{\Delta x} \left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right) + \frac{\delta}{L_{vb}^2} \right) \left(1 - e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} \right) \right]}, \\ N &= -\frac{(D_A - D_B)}{D_V} \frac{(\Delta c / \Delta x)}{\left[\frac{D_{NG}}{\tilde{D}L_V} \left(1 + e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} \right) + \left(\frac{2}{\Delta x} \left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right) + \frac{\delta}{L_{vb}^2} \right) \left(1 - e^{-\frac{\Delta x}{L_V}} \right) \right]}, \end{aligned} \quad (20)$$

где $L_{vb} = (D_V \tau_{vb})^{1/2}$ — характерная длина для вакансий на межфазных границах в фазе α .

Уравнения для скорости роста толщины новой фазы приобретает следующий вид:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = - \frac{\tilde{D}}{c_A c_B} \frac{\Delta c}{\Delta x} \frac{\left[\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x (1 + e^{-\Delta x/L_V})}{L_V (1 - e^{-\Delta x/L_V})} + \frac{\delta \Delta x}{L_{vb}^2} \right]}{\left[\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x (1 + e^{-\Delta x/L_V})}{L_V (1 - e^{-\Delta x/L_V})} + \frac{\delta \Delta x}{L_{vb}^2} + 2 \left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right) \right]}. \quad (21)$$

Проанализируем полученное уравнение (21), рассмотрев граничные случаи для кинетики роста фазы α .

Эффективность работы источников/стоков вакансий можно определять как количество вакансий, которые рождаются/исчезают в единице объема за единицу времени при фиксированном пересыщении вакансий ($c_V - c_V^{eq}$). Она будет обратно пропорциональной времени релаксации вакансий τ_V и τ_{vb} . Чем эффективнее работают источники/стоки вакансий, тем меньшим будет время релаксации (соответственно и такой параметр, как характерная длина для вакансий L_V и L_{vb}).

1. $L_V \gg \Delta x$. Это условие означает, что источники/стоки вакансий в объеме фазы α не работают. Уравнение (21) принимает вид:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{\tilde{D}}{c_A c_B} \frac{|\Delta c|}{\Delta x} \frac{(\Delta x + m_1)}{(\Delta x + m_2)}, \quad (22)$$

где $m_1 = 2(D_{NG}/\tilde{D})(L_{vb}^2/\delta)$, $m_2 = 2L_{vb}^2/\delta$. Таким образом, $m_1 = D_{NG}m_2/\tilde{D}$ и $m_1 < m_2$.

Полученное уравнение для скорости роста фазы α (22), соответствует модели реакционной диффузии, описанной в работе [14]. Согласно ей, возможны три режима для роста фазы:

а) $\Delta x \ll m_1$

$$\Delta x^2 = [2D_{NG} |\Delta c| / (c_A c_B)]t + \Delta x_0^2 \quad (23)$$

(фаза α начинает расти со слоя толщиной Δx_0);

б) $m_1 \ll \Delta x \ll m_2$

$$\Delta x = [\tilde{D} |\Delta c| / (m_2 c_A c_B)]t + \Delta x_0; \quad (24)$$

в) $\Delta x \gg m_2$

$$\Delta x^2 = [2\tilde{D} |\Delta c| / (c_A c_B)]t + \Delta x_0^2. \quad (25)$$

Уравнение (25) соответствует параболическому режиму роста фазы

α , когда концентрация вакансий в системе является равновесной.

2. $L_V \ll \Delta x$. Это условие означает, что источники/стоки вакансий в объёме фазы α работают эффективно. Уравнение (21) принимает следующий вид:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{\tilde{D}}{c_A c_B} \frac{|\Delta c|}{(\Delta x + n)}, \quad (26)$$

где $n = 2/(\delta/L_{Vb}^2 + D_{NG}/(\tilde{D}L_V))$.

Для этого случая возможны два режима:

а) $\Delta x \ll n$

$$\Delta x = [\tilde{D}|\Delta c| / (nc_A c_B)]t + \Delta x_0; \quad (27)$$

б) $\Delta x \gg n$

$$\Delta x^2 = [2\tilde{D}|\Delta c| / (c_A c_B)]t + \Delta x_0^2. \quad (28)$$

Кинетика роста новой фазы для рассмотренной модели реакционной диффузии представлена на диаграмме (рис. 2).

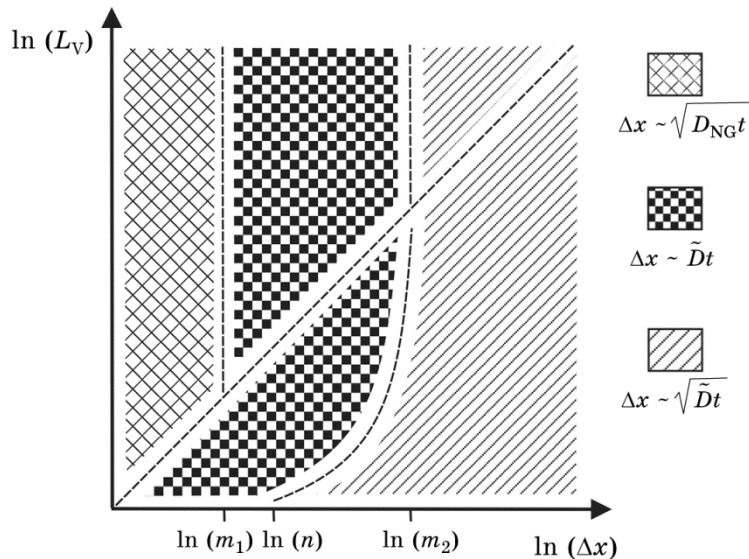


Рис. 2. Зависимость режима роста фазы α от её толщины при различных значениях параметра L_V ($m_1 = 2(L_{Vb}^2/\delta)(D_{NG}/\tilde{D})$, $m_2 = 2L_{Vb}^2/\delta$, $n = 2/[\delta/L_{Vb}^2 + D_{NG}/\tilde{D}L_V]$).

Fig. 2. The dependence of the α -phase growth behaviour on its thickness for various values of the parameter L_V ($m_1 = 2(L_{Vb}^2/\delta)(D_{NG}/\tilde{D})$, $m_2 = 2L_{Vb}^2/\delta$, $n = 2/[\delta/L_{Vb}^2 + D_{NG}/\tilde{D}L_V]$).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

При исследовании кинетики реакционной диффузии в бинарной системе было выполнено сравнение результатов численного решения уравнения, которое описывает скорость роста толщины промежуточной фазы α для различных моделей этого процесса: модель № 1 — в диффузионной системе с неравновесными вакансиями, источники/стоки вакансий действуют не только на межфазных границах, но и в объёме новой фазы α (исследуемая модель); модель № 2 — в диффузионной системе концентрация вакансий является равновесной; модель № 3 — в диффузионной системе есть неравновесные вакансии, но источники/стоки вакансий действуют только на межфазных границах [14].

Параметры системы, при которых выполнялось моделирование: $c_A = 0,7$ — относительная концентрация атомов сорта А в фазе α (среднее значение), $\Delta c = 0,01$ — концентрационный интервал гомогенности фазы α по компоненту А, $D_A = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ — парциальный коэффициент диффузии компонента А в фазе α , $D_B = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ —

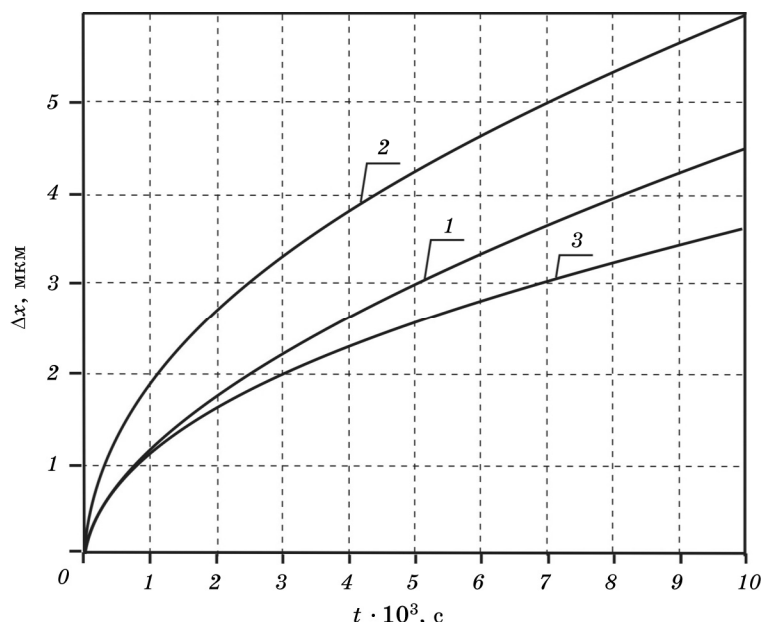


Рис. 3. Зависимость от времени ширины фазы α : 1 — график для модели № 1, 2 — график для модели № 2, 3 — график для модели № 3 ($D_A = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_B = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$).

Fig. 3. The dependence of the width of α -phase on time: 1—plot for the model No. 1, 2—plot for the model No. 2, 3—plot for the model No. 3 ($D_A = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_B = 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$).

парциальный коэффициент диффузии компонента В в фазе α , $D_V = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ — коэффициент диффузии вакансий в фазе α , $\tau_{vb} = 0,01 \text{ с}$ — время релаксации вакансий на межфазных границах, $\tau_{vg} = 0,01 \text{ с}$ — время релаксации вакансий в объёме фазы α , $\delta = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ — ширина межфазной границы, $\Delta x_0 = 10^{-8} \text{ м}$ — начальная ширина фазы α .

Результаты численного моделирования показали, что для системы с неравновесными вакансиями, в которой источники/стоки вакансий действуют как на межфазных границах, так и в объёме растущей фазы α (модель № 1), промежуточная фаза α растёт быстрее, чем в случае, когда такие источники/стоки действуют лишь на межфазных границах (модель № 3), но медленнее, чем для системы с равновесной концентрацией вакансий (модель № 2) (рис. 3).

Чем меньше различие в диффузионной подвижности компонентов системы D_A и D_B , тем меньше отличается кинетика роста фазы для разных моделей этого процесса (рис. 4).

При увеличении времени релаксации вакансий τ_V (уменьшении эффективности источников/стоков вакансий) в объёме фазы α , раз-

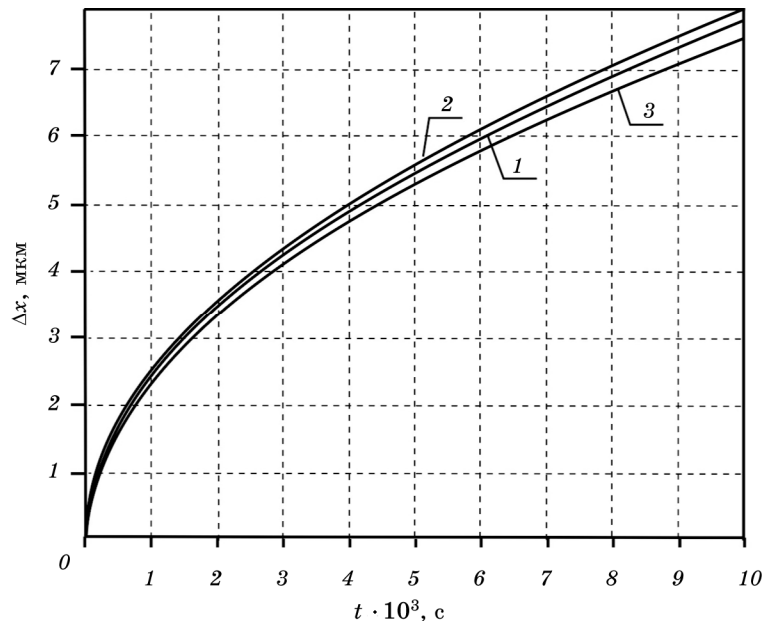


Рис. 4. Зависимость от времени ширины фазы α : 1 — график для модели № 1, 2 — график для модели № 2, 3 — график для модели № 3 ($D_A = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_B = 5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$).

Fig. 4. The dependence of the width of α -phase on time: 1—plot for the model No. 1, 2—plot for the model No. 2, 3—plot for the model No. 3 ($D_A = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_B = 5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$).

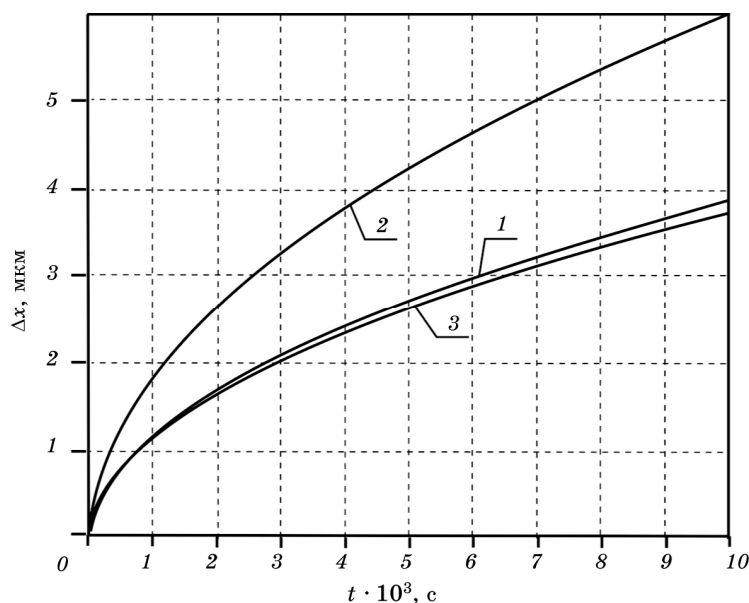


Рис. 5. Зависимость от времени ширины фазы α : 1 — график для модели № 1, 2 — график для модели № 2, 3 — график для модели № 3 ($\tau_v/\tau_{vb} = 10$).

Fig. 5. The dependence of the width of α -phase on time: 1—plot for the model No. 1, 2—plot for the model No. 2, 3—plot for the model No. 3 ($\tau_v/\tau_{vb} = 10$).

личие в кинетике роста фазы для модели № 1 и модели № 3 становится меньше, а между моделями № 1 и № 2 — больше (рис. 5). Уменьшение τ_v приводит к сближению модели № 1 и модели № 2 (рис. 6).

С ростом толщина фазы увеличивается и суммарная мощность источников/стоков вакансий в середине фазы α . Это приводит к тому, что концентрация вакансий в фазе будет приближаться к равновесной. Поэтому с увеличением времени моделирования будет уменьшаться различие в описании процесса реакционной диффузии между моделями № 1 и № 2, но оно будет возрастать между моделями № 1 и № 3.

4. ВЫВОДЫ

1. На кинетику процесса реакционной диффузии существенно влияет действие источников/стоков вакансий, особенно на его начальных стадиях.
2. Введение в модель реакционной диффузии источников/стоков вакансий в объём растущей фазы приводит к увеличению скорости роста её ширины.
3. Учёт неравновесных вакансий при моделировании реакционной

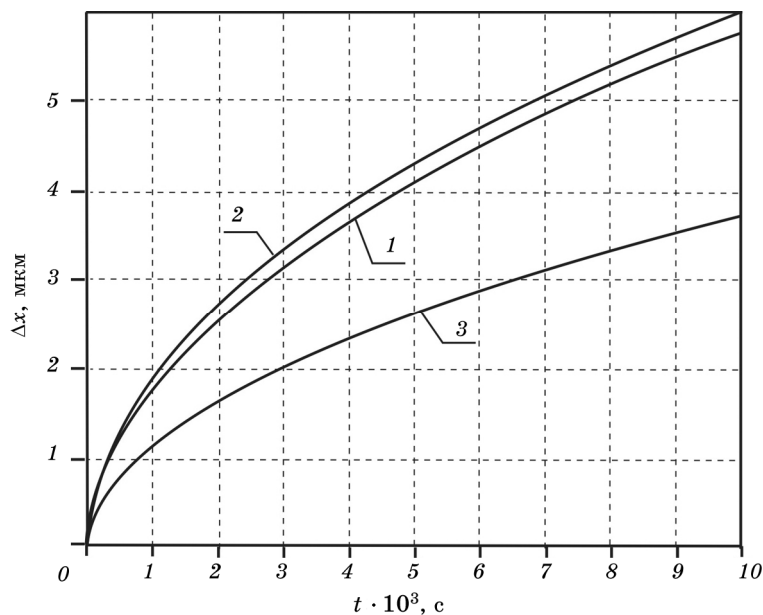


Рис. 6. Зависимость от времени ширины фазы α : 1 — график для модели № 1, 2 — график для модели № 2, 3 — график для модели № 3 ($\tau_v/\tau_{vb} = 0,01$).

Fig. 6. The dependence of the width of α -phase on time: 1—plot for the model No.1, 2—plot for the model No.2, 3—plot for the model No.3 ($\tau_v/\tau_{vb} = 0.01$).

диффузии особенно важен для систем, компоненты которых имеют значительное различие в диффузионной подвижности.

4. Чем эффективнее работают источники/стоки вакансий в объеме новой фазы, тем больше кинетика роста этой фазы соответствует модели реакционной диффузии с равновесными вакансиями

Работа поддержана Министерством образования и науки Украины, регистрационный номер НИР 0115U000638.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**, No. 5671: 711 (2014).
2. Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A. P. Alivisatos, *Adv. Func. Matt.*, **16**: 1389 (2006).
3. R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J. G. Lee, and H. Mori, *Appl. Phys.*, **61**: 1060 (2007).
4. R. Nakamura, J. G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Philos. Mag.*, **88**: 257 (2008).

5. H. Nakajima and R. Nakamura, *J. Nano Research*, **7**: 1 (2009).
6. G. Schmitz, C. B. Ene, and C. Nowak, *Acta Materialia*, **57**: 2673 (2009).
7. Z. Erdelyi and G. Schmitz, *Acta Materialia*, **60**, No. 4: 1807 (2012).
8. F. J. J. Van Loo, *Prog. Solid State Chem.*, **20**: 47 (1990).
9. K. Zeng, R. Stierman, T.-C. Chui, D. Edwards, K. Ano, and K. N. Tu, *J. Applied Physics*, **97**, No. 2: 24508 (2005).
10. K. Mikami and M. Kajihara, *J. Mater. Sci.*, **42**: 8179 (2007).
11. X. Luhua, H. L. John, P. Che, and F. Che, *J. Electron. Mater.*, **37**, No. 6: 880 (2008).
12. К. П. Гуров, А. М. Гусак, *Физ. мет. металловед.*, **53**, № 5: 842 (1982).
13. К. П. Гуров, А. М. Гусак, *Физ. мет. металловед.*, **59**, № 6: 1062 (1985).
14. А. М. Гусак, *Металлофизика*, **14**, № 9: 3 (1992).
15. G. A. Luyez, S. Sommadossi, P. Zieba, W. Gust, and E. J. Mittemeijer, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, No. 2: 459 (2003).
16. Xiao Ren, Guoqing Chen, Wenlong Zhou, Chengwei Wu, and Junshan Zhang, *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **24**, No. 5: 787 (2009).
17. А. М. Гусак, С. В. Корнієнко, *Вісник Черкаського університету. Серія: фізико-математичні науки*, № 114: 11 (2007).
18. S. V. Kornienko and A. M. Gusak, *Philos. Mag.*, **89**: 525 (2009).
19. С. В. Корнієнко, *Вісник Черкаського університету. Серія: фізико-математичні науки*, № 171: 85 (2009).
20. С. В. Корнієнко, *Вісник Черкаського університету. Серія: фізико-математичні науки*, № 185: 39 (2010).
21. А. В. Назаров, К. П. Гуров, *Физ. мет. металловед.*, **37**, № 3: 496 (1974).
22. А. В. Назаров, К. П. Гуров, *Физ. мет. металловед.*, **38**, № 3: 486 (1974).
23. А. В. Назаров, К. П. Гуров, *Физ. мет. металловед.*, **38**, № 4: 689 (1974).
24. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
25. М. А. Иванов, В. И. Глущенко, А. П. Абрамова, С. А. Афанасьев, Д. И. Семенцов, И. Г. Кулеев, Г. П. Грабовецкая, *Физ. мет. металловед.*, **91**, № 5: 5 (2001).
26. М. А. Иванов, В. И. Глущенко, *Физ. мет. металловед.*, **110**, № 5: 435 (2010).
27. А. М. Gusak, T. V. Zaporozhets, Y. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyu, and A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin Films and Nanosystems* (New York: John Wiley & Sons: 2011).

REFERENCES

1. Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, and A. P. Alivisatos, *Science*, **304**, No. 5671: 711 (2014).
2. Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, and A. P. Alivisatos, *Adv. Func. Matt.*, **16**: 1389 (2006).
3. R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J. G. Lee, and H. Mori, *Appl. Phys.*, **61**: 1060 (2007).
4. R. Nakamura, J. G. Lee, H. Mori, and H. Nakajima, *Philos. Mag.*, **88**: 257 (2008).
5. H. Nakajima and R. Nakamura, *J. Nano Research*, **7**: 1 (2009).
6. G. Schmitz, C. B. Ene, and C. Nowak, *Acta Materialia*, **57**: 2673 (2009).
7. Z. Erdelyi and G. Schmitz, *Acta Materialia*, **60**, No. 4: 1807 (2012).

8. F. J. J. Van Loo, *Prog. Solid State Chem.*, **20**: 47 (1990).
9. K. Zeng, R. Stierman, T.-C. Chui, D. Edwards, K. Ano, and K. N. Tu, *J. Applied Physics*, **97**, No. 2: 24508 (2005).
10. K. Mikami and M. Kajihara, *J. Mater. Sci.*, **42**: 8179 (2007).
11. X. Luhua, H. L. John, P. Che, and F. Che, *J. Electron. Mater.*, **37**, No. 6: 880 (2008).
12. K. P. Gurov and A. M. Gusak, *Fiz. Met. Metalloved.*, **53**, No. 5: 842 (1982) (in Russian).
13. K. P. Gurov and A. M. Gusak, *Fiz. Met. Metalloved.*, **59**, No. 6: 1062 (1985) (in Russian).
14. A. M. Gusak, *Metallofizika*, **14**, No. 9: 3 (1992) (in Russian).
15. G. A. Lypez, S. Sommadossi, P. Zieba, W. Gust, and E. J. Mittemeijer, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, No. 2: 459 (2003).
16. Xiao Ren, Guoqing Chen, Wenlong Zhou, Chengwei Wu, and Junshan Zhang, *J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **24**, No. 5: 787 (2009).
17. A. M. Gusak and S. V. Kornienko, *Visnyk Cherkas'kogo Universytetu Seriya: Fyzyko-Matematychni Nauky*, No. 114: 11 (2007) (in Ukrainian).
18. S. V. Kornienko and A. M. Gusak, *Philos. Mag.*, **89**: 525 (2009).
19. S. V. Kornienko, *Visnyk Cherkas'kogo Universytetu. Seriya: Fyzyko-Matematychni Nauky*, No. 171: 85 (2009) (in Ukrainian).
20. S. V. Kornienko, *Visnyk Cherkas'kogo Universytetu. Seriya: Fyzyko-Matematychni Nauky*, No. 185: 39 (2010) (in Ukrainian).
21. A. V. Nazarov and K. P. Gurov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **37**, No. 3: 496 (1974) (in Russian).
22. A. V. Nazarov and K. P. Gurov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **38**, No. 3: 486 (1974) (in Russian).
23. A. V. Nazarov and K. P. Gurov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **38**, No. 4: 689 (1974) (in Russian).
24. Ya. E. Geguzin, *Diffuzionnaya Zona* [The Diffusion Zone] (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
25. M. A. Ivanov, V. I. Glushchenko, A. P. Abramova, S. A. Afanas'ev, D. I. Sementsov, I. G. Kuleev, and G. P. Grabovetskaya, *Fiz. Met. Metalloved.*, **91**, No. 5: 5 (2001) (in Russian).
26. M. A. Ivanov and V. I. Glushchenko, *Fiz. Met. Metalloved.*, **110**, No. 5: 435 (2010) (in Russian).
27. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Y. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, and A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin Films and Nanosystems* (New York: John Wiley & Sons: 2011).