

А.М. ГУСАК, С.В. МАРЧЕНКО, В.В. ТУРЛО, О.О. БОГАТИРЬОВ

Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького  
(Бульвар Шевченка, 81, Черкаси 18000)

## МОДЕЛЮВАННЯ ВИРОБНИЦТВА ЕНТРОПІЇ ТА САМООРГАНІЗАЦІЇ МЕТАЛІЧНОГО СПЛАВУ, ЩО РОЗПАДАЄТЬСЯ, ПІД ДІЄЮ СИЛЬНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

УДК 536.7, 621.039.333.4

*Синергія розпаду та електроміграції в бінарних сплавах під дією дуже сильного електричного струму проаналізована в рамках підходу швидкості виробництва ентропії і промодельована методом Монте-Карло. Еволюція структури і часова залежність джоулевого нагрівання залежить від того, що саме фіксується під час електроміграції – струм чи напруга.*

*Ключові слова:* електроміграція, сплав, розпад, джоулеве нагрівання, виробництво ентропії, електронний вітер, метод Монте-Карло, структура.

### 1. Вступ

Пропускання струму в металічному сплаві призводить, як мінімум, до двох ефектів – 1) виділення джоулевого тепла (та відповідної швидкості виробництва ентропії  $\dot{S}^{\text{Joule}}$  [1] внаслідок розсіювання електронів на дефектах), 2) електроміграції атомів обох компонентів сплаву під дією електронного вітру [2–5]. Другий ефект також пов'язаний з виробництвом ентропії  $\dot{S}^{\text{atomic}}$ , проте вимагає для своєї фіксації більш тривалого періоду часу і великих густин струму. Якщо сплав неоднорідний (наприклад, якщо це суміш двох фаз), то виникають також і перехресні ефекти більш високого порядку. Наприклад, відмінність питомих опорів фаз призводить до локально неоднорідного тепловіділення і, як наслідок, до локальних градієнтів температури. Локальні градієнти температури викликають термоміграцію і, в деяких випадках, можуть призвести до “антикоалесценції” [6]. Тут ми не будемо заходити настільки далеко, а обмежимося лише двома основними процесами – джоулевим теплом і електроміграцією, проте при цьому дослідимо взаємозалежність цих процесів з процесом дифузійного розпаду сплаву. Крім того, ми обговоримо, чи реалізуються часто обговорювані принципи екстремальності виробництва ентропії та інші екстремальні принципи [7–10]. При цьому

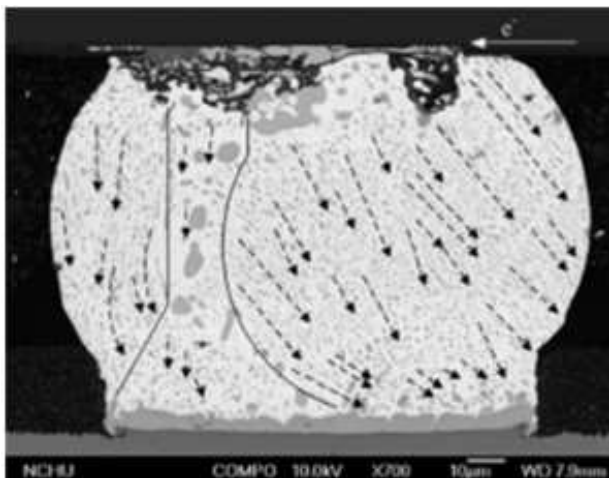
важливо буде чітко фіксувати, на якій саме множині шукається екстремум. Одна справа – екстремум виробництва ентропії відносно варіацій просторового розподілу потенціалів і густин струму за фіксованого розподілу атомів. Інша справа – екстремум (якщо він існує!) виробництва ентропії відносно варіацій просторових розподілів атомів, до якого прямує виробництво ентропії з часом разом з еволюцією морфології сплаву.

У зв'язку з мініатюризацією елементів інтегральних схем густини струмів у них суттєво виростили. У деяких випадках це призводить до утворення впорядкованих структур. Приклад впорядкування двофазної структури приполю вздовж ліній струму наведено на рис. 1 (див., наприклад, монографію [11]). Оскільки дана структура є відкритою системою в полі зовнішніх струмів, її можна трактувати як приклад самоорганізації у відкритих системах, яка пов'язана з екстремальними властивостями виробництва ентропії. Крім того, саме мінімізація виробництва ентропії, як запропоновано К.-Н. Ту [2], може бути причиною так званих градієнтних сил, що діють на нанопору в умовах різко неоднорідного розподілу струмів у мікросхемі. А саме, емпірично помічено, що пори прагнуть вийти з області згущення ліній струму (з областей “current crowding”). К.-Н. Ту пояснює це прагненням до зменшення дисипації енергії.

Розглянемо стаціонарний розподіл густини струму  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  та електричного потенціалу  $\varphi(\mathbf{r})$  в нео-

© А.М. ГУСАК, С.В. МАРЧЕНКО, В.В. ТУРЛО,  
О.О. БОГАТИРЬОВ, 2017

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 12



**Рис. 1.** Типова морфологія двофазного припою під впливом електроміграції. Стрілками вказані локальні напрямки струму [11]

днорідному (наприклад, двофазному) провідному сплаві з відомим просторовим розподілом електричної провідності  $\sigma(\mathbf{r})$ . Локальна форма закону Ома для густини струму ( $\mathbf{j} = \sigma(\mathbf{r})\mathbf{E} = -\sigma(\mathbf{r})\text{grad } \varphi(\mathbf{r})$ ) разом з локальною формою першого закону Кірхгофа (тобто законом збереження заряду та умовою стаціонарності,  $\text{div } \mathbf{j} = 0$ ) приводить нас до відомого рівняння для стаціонарного розподілу потенціалу:

$$\text{div}(\sigma(\mathbf{r})\text{grad } \varphi(\mathbf{r})) = 0. \quad (1)$$

Як помітив Кірхгоф задовго до введення самого поняття ентропії та її виробництва (див. [1]), рівняння (1) можна альтернативно інтерпретувати як умову мінімальності дисипації енергії (джоулевого тепла). У наближенні однорідності температури (яке досить добре виконується в металічних зразках під дією струму) це можна переформулювати як умову мінімальності тієї частини виробництва ентропії, яка не пов'язана з перерозподілом компонентів, тобто виробництва ентропії при фіксованому розподілі провідності (при фіксованому розподілі компонентів сплаву) і при фіксованих крайових умовах. Крім того, вказану властивість можна використати як засіб для розв'язку рівняння (1). При цьому розв'язування рівняння (1) методом мінімізації функціонала повного джоулевого тепла може виявитись найбільш продуктивним при чисельному розв'язку триви-

мірної задачі (1) зі складним розподілом провідностей.

Коротко нагадаємо основні ідеї екстремалізації джоулевого тепла. Виробництво ентропії шляхом джоулевого нагріву температурно однорідної системи об'єму  $V$ :

$$\dot{S}^{\text{Joule}} = \iiint_V \frac{\mathbf{j}\mathbf{E}}{T} dV = \frac{1}{T} \iiint_V \sigma(\mathbf{r})(\nabla\varphi)^2 dV \quad (2)$$

є функціоналом просторового розподілу потенціалу  $\varphi(\mathbf{r})$ . Варіація цього функціонала дорівнює

$$\begin{aligned} \delta\dot{S}^{\text{Joule}} &= \frac{2}{T} \iiint_V \sigma(\mathbf{r})(\nabla\varphi)\nabla(\delta\varphi) dV = \\ &= \oint_{\Sigma(V)} \sigma(\mathbf{r}) \frac{\partial\varphi}{\partial n} \delta\varphi dV - \\ &- \frac{2}{T} \iiint_V \nabla(\sigma(\mathbf{r})(\nabla\varphi))\delta\varphi dV. \end{aligned} \quad (3)$$

Тут ми розглянемо такі крайові умови на обмежуючю об'єм  $V$  поверхню  $\Sigma(V)$ : 1) на двох межах потенціалу фіксовані (задано напругу на кінцях зразка між “катодом” і “анодом”), так що варіація потенціалу на цих межах рівна нулю:  $\delta\varphi|_{\Sigma} = 0$ , 2) на решті меж металевий зразок обмежений діелектриками, тобто в кожній точці таких меж дорівнює нулю нормальна складова густини струму, а значить, дорівнює нулю і похідна потенціалу по нормалі до поверхні,  $\frac{\partial\varphi}{\partial n}|_{\Sigma} = 0$ . У разі періодичних крайових умов Борна-Кармана на бічних межах нормальна складова струму, скажімо, на “верхній” межі може не дорівнювати нулю, але струм, що виходить через верхню межу, буде повністю компенсуватись струмом, що входить в систему через нижню межу згідно з періодичними крайовими умовами. З наведених причин перший інтеграл (по поверхні) в правій частині рівняння (3) дорівнює нулю. Таким чином,

$$\delta\dot{S}^{\text{Joule}} = -\frac{1}{T} \iiint_V \nabla(\sigma(\mathbf{r})(\nabla\varphi))\delta\varphi dV. \quad (4)$$

Екстремум функціонала означає рівність нулю першої варіації функціонала при довільній малій варіації функції. Це означає, що підінтегральний

вираз у рівнянні (4),  $\nabla(\sigma(\mathbf{r})(\nabla\varphi))$ , дорівнює нулю за умови екстремальності виробництва ентропії. Таким чином, рівняння (1) дійсно можна трактувати як рівняння Ейлера–Лагранжа варіаційної задачі для повної швидкості тепловиділення і відповідної частини виробництва ентропії (в наближенні однорідності температурного поля). Екстремаль шукається на класі функцій  $\varphi(\mathbf{r})$  при заданих вище крайових умовах і заданому розподілі провідності  $\sigma(\mathbf{r})$ , тобто при заданому розподілі атомів у сплаві. Саме за цих умов рівняння (1) є наслідком екстремальності виробництва ентропії. Іншими словами, система так розподіляє струми і потенціали всередині себе, щоб дисипація енергії була екстремальною. Те, що цей екстремум є насправді мінімумом, гарантується додатністю провідності в функціоналі (2) (деталі викладені в наступному пункті).

У даній роботі ми пропонуємо атомістичну модель розподілу струмів і потенціалів, яку потім використовуємо для одночасного моделювання розпаду нестабільного сплаву й електроміграції атомів у ньому. Нас цікавить, чи працюють будь-які екстремальні принципи на рівні розподілу не струмів і потенціалів, а фаз у двофазній системі. На інтуїтивному рівні можна очікувати, що зміна морфології під дією струму повинна якось корелювати з тією частиною виробництва ентропії, яка пов'язана з джоулевым теплом. Наприклад, якщо припустити на хвилину, що система намагається зменшити дисипацію енергії, то при заданому струмі вона буде намагатися зменшити опір (тобто еволюціонувати в бік паралельного з'єднання фаз), а при заданій напрузі вона буде намагатися збільшити опір (тобто еволюціонувати в бік послідовного з'єднання фаз). Ми побачимо нижче, що наша інтуїція виправдовується лише частково!

## 2. Дискретна атомістична модель розподілу струмів

Розглянемо дискретну атомну модель бінарного сплаву, що базується на наближенні регулярно твердого розчину, скажімо, з гранецентрованою кубічною ґраткою (або в двовимірному випадку – з трикутною). Сплав характеризується додатною енергією змішування  $E^{\text{mix}} = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} > 0$ . При достатньо низькій температурі  $T < \frac{ZE^{\text{mix}}}{2k_B}$

( $Z = 12$  для ГЦК та  $Z = 6$  для трикутної ґратки), система має двофазну область і може розпадатись. Тут ми будемо розглядати розпад одночасно з електроміграцією, викликаною електричним струмом із заданими потенціалами на анодній і катодній поверхнях. Будемо спрощено вважати, що струм у сплаві йде від вузла до вузла через сполучний “міжвузельний провідник”. Нехай  $I, In$  – індекси довільно вибраного вузла й одного з його  $Z$  сусідів (кожен з індексів  $I, In$  насправді представляють три індекси по трьох осях). Нехай  $\sigma[I], \sigma[In]$  – провідності, що відповідають заповненню вузлів  $I, In$ . Провідність  $\sigma[I]$ , що приписується вузлу, дорівнює або  $\sigma_A$ , або  $\sigma_B$ , залежно від заповнення вузла [11].

Контакту між вузлами приписується середня пропорційна провідність

$$\sigma[I, In] = \frac{2\sigma[I]\sigma[In]}{\sigma[I] + \sigma[In]}. \quad (5)$$

Для питомих опорів це означає середнє арифметичне (що логічно для послідовного з'єднання двох вузлів)

$$\rho[I, In] = \frac{\rho[I] + \rho[In]}{2}. \quad (6)$$

Густина струму в напрямі від вузла  $I$  до сусіднього вузла  $In, j[I \rightarrow In]$ , у нашій дискретній схемі задається рівнянням

$$j[I \rightarrow In] = -\sigma[I, In] \frac{\varphi[In] - \varphi[I]}{d} \quad (7)$$

(тут  $d$  – міжатомна відстань, у випадку ГЦК  $d = a/\sqrt{2}$ ). Як відомо, дивергенція потоку визначається як границя відношення потоку через поверхню, що стягується, до об'єму всередині цієї поверхні. У нашій дискретній схемі стягування зупиняється на рівні комірки Вігнера–Зейтца – багатогранника з атомним об'ємом  $\Omega$  і (у випадку ГЦК-ґратки)  $Z = 12$  гранями з однаковою площею  $S_1$ :

$$\begin{aligned} \text{div} \vec{j}(I) &= \frac{\oint_{\Sigma(\Omega)} j_n dS}{\Omega} = \frac{\sum_{In=1}^Z j[I \rightarrow In] S_1}{\Omega} = \\ &= \frac{S_1}{\Omega} \sum_{In=1}^Z \sigma[I, In] (\varphi[I] - \varphi[In]). \end{aligned} \quad (8)$$

Таким чином, дискретним аналогом диференціального рівняння (1) є система алгебраїчних рівнянь

$$\sum_{\text{In}=1}^Z \sigma[\text{I}, \text{In}] (\varphi[\text{I}] - \varphi[\text{In}]) = 0, \quad \text{I} = 1, \dots, N. \quad (9)$$

При цьому потенціали на катодних і анодних вузлах задані. Рівність нулю нормальних компонентів густини струму на бічних поверхнях забезпечується або періодичними крайовими умовами, або автоматичним зануленням провідності на межі з вузлом діелектрика:

$$\sigma[\text{I}, \text{In}^{\text{dielectric}}] = \frac{2\sigma[\text{I}]0}{\sigma[\text{I}] + 0}. \quad (10)$$

Аналогом функціонала (2) у нашій дискретній схемі є функція значень потенціалу в усіх вузлах системи:

$$\begin{aligned} & \dot{S}^{\text{Joule}}(\varphi[1], \dots, \varphi[N]) \propto \\ & \propto \frac{1}{T} \sum_{\text{I}=1}^N \sum_{\text{In}=1}^Z \frac{\sigma[\text{I}, \text{In}] (\varphi[\text{I}] - \varphi[\text{In}])^2}{d^2} \Omega. \end{aligned} \quad (11)$$

Умови мінімуму формулюються таким чином:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \dot{S}^{\text{Joule}}(\varphi[1], \dots, \varphi[N])}{\partial \varphi[\text{I}]} = 0, \quad \text{I} = 1, \dots, N, \\ & \frac{\partial^2 \dot{S}^{\text{Joule}}(\varphi[1], \dots, \varphi[N])}{\partial \varphi[\text{I}]^2} > 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Підставляючи вираз (11) в умови мінімальності (12), отримуємо:

$$\begin{aligned} & \sum_{\text{In}=1}^Z \sigma[\text{I}, \text{In}] (\varphi[\text{I}] - \varphi[\text{In}]) = 0, \\ & \sum_{\text{In}=1}^Z \sigma[\text{I}, \text{In}] > 0, \quad \text{I} = 1, \dots, N, \end{aligned}$$

тобто з умови мінімальності джоулевого тепла впливає основна система рівнянь (9).

Таким чином, мінімізація виробництва ентропії для стаціонарного розподілу струмів при фіксованому розподілі провідностей і фіксованій напрузі на кінцях провідника строго виконується і підтверджує принцип мінімальності виробництва ентропії

в стаціонарних станах відкритих лінійних систем. Цей принцип [7] доведено тільки для випадку сталих кінетичних коефіцієнтів. У більш загальному випадку зміна з часом виробництва ентропії розділяється на дві частини: перша,  $\frac{d_X \sigma}{dt}$ , пов'язана зі змінами рушійних сил, а друга,  $\frac{d_J \sigma}{dt}$  – зі змінами потоків:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d_X \sigma}{dt} + \frac{d_J \sigma}{dt}. \quad (13)$$

Для першого доданка доведено недодатність ( $\frac{d_X \sigma}{dt} \leq 0$ ). Для другого доданка подібна властивість не доведена і, в загальному випадку, несправедлива.

Слід відзначити, що досі існує багато різноманітних відносно принципів екстремальності виробництва ентропії. Насправді, слід розрізняти випадки, коли виробництво ентропії прямує до мінімуму, і коли воно, навпаки, максимальне. Якщо термодинамічна система замкнута, тобто знаходиться в однорідних зовнішніх умовах (або адіабатична, або в просторово-однорідному термостаті), то вона прагне до рівноваги, яка відповідає екстремуму будь-якого термодинамічного потенціалу (максимуму ентропії, якщо система ізольована, мінімуму вільної енергії Гельмгольца, якщо температура термостата і обсяг системи фіксовані, мінімуму вільної енергії Гіббса, якщо фіксовані температура термостата і зовнішній тиск). У всіх цих випадках виробництво ентропії в екстремальному стані (який у цьому випадку є рівноважним) дорівнює нулю. Якщо термодинамічна система відкрита, тобто знаходиться в неоднорідних, але постійних у часі зовнішніх умовах (наприклад, різні, але постійні температури або хімічні, або електричні потенціали на межах), то вона ніколи не прийде в рівновагу, а швидше за все в стаціонарний стан, що характеризується постійними потоками (альтернатива цьому – осциляційний режим). У найпростішому випадку цей стаціонарний стан і відповідає мінімуму виробництва ентропії. Ця властивість не має прямого відношення до проблеми вибору шляху еволюції. Адже перейти в кінцевий стан (рівноважний або стаціонарний) система може різними шляхами. Багато фізиків “вірять” в те, що, як правило, система вибирає той шлях, який відповідає максимуму виробництва ентропії.

Ця гіпотеза звучить цілком правдоподібно, але не завжди строго виконується [8, 9]. Ми даємо можливість відповісти на всі ці питання самій модельній системі. Відомо, що електроміграція в сплаві, що розпадається, може змінювати морфологію системи. Наше завдання – з’ясувати, як в цьому випадку змінюється виробництво ентропії, особливо та його частина (основна), яка пов’язана з джоулевым теплом. Додаткові джерела виробництва ентропії (якщо знехтувати градієнтами температури) – це електроміграція і розпад. Відношення виробництва ентропії за рахунок електроміграції до виробництва ентропії за рахунок джоулевого тепла дорівнює

$$\frac{\frac{1}{\Omega} \frac{D}{k_B T} (\Delta Z e E)^2 / T}{\sigma E^2 / T} = \frac{D (\Delta Z e)^2}{\Omega k_B T \sigma}.$$

Реалістичні значення коефіцієнтів дифузії, ефективних зарядів, провідностей дають дуже малу величину зазначеного відношення (менше мільйонної частки), тобто внеском електроміграції в виробництво ентропії можна знехтувати. Що стосується хімічної частини (виробництва ентропії за рахунок розпаду), то тут справа складніша і залежить від механізму і від стадії розпаду. Аналітична теорія ранніх стадій спінодального розпаду в присутності електроміграції буде викладена в іншому місці.

### 3. Розв’язок задач про знаходження розподілів напруг та струмів при фіксованому розподілі компонентів

У загальному випадку, задача про самоорганізацію сплаву під дією сильного струму вельми складна, оскільки передбачає зворотний зв’язок: електронний вітер по-різному впливає на міграцію атомів сортів  $A$  і  $B$  і тим самим змінює просторовий розподіл атомів між вузлами, а цей розподіл, у свою чергу, визначає розподіл потенціалів, струму і електронного вітру. Тому, строго кажучи, необхідно перевизначати розподіл потенціалів після кожного дифузійного стрибка. Тобто розв’язувати оптимізаційну задачу. Технічно це дуже складно зробити, тому в нашому розв’язку ми робимо перерахунок потенціалів через Монте-Карло крок. Ми випробували три методи:

- 1) простий ітераційний метод,

- 2) метод градієнтного спуску з постійним кроком,

- 3) метод найшвидшого градієнтного спуску з оптимізованим кроком.

#### 3.1. Простий ітераційний метод

Систему рівнянь (9) можна представити так:

$$\varphi[I] = \frac{\sum_{I_n=1}^Z \sigma[I, I_n] \varphi[I_n]}{\sum_{I_n=1}^Z \sigma[I, I_n]}, \quad I = 1, \dots, N.$$

Ідея ітераційного методу полягає в тому, що ліва частина трактується, як наступна ітерація, а права – як поточна:

$$\varphi^{\text{iter}+1}[I] = \frac{\sum_{I_n=1}^Z \sigma[I, I_n] \varphi^{\text{iter}}[I_n]}{\sum_{I_n=1}^Z \sigma[I, I_n]}, \quad I = 1, \dots, N. \quad (14)$$

Переписування відповідно до рівняння (14) відбувається для всіх вузлів, крім катодного та анодного кінців, на яких потенціали вважаються заданими. Початкова ітерація традиційно приймається лінійною функцією, що набуває фіксованих значень на анодному і катодному кінцях:  $\varphi^0(I) = \varphi^{\text{cathode}} + \frac{x}{L_x} (\varphi^{\text{anode}} - \varphi^{\text{cathode}})$ . Недолік даного методу полягає в тому, що ітераційна процедура не завжди забезпечує збіжність. У разі застосування методу для випадкового розподілу атомів, мінімум джоулевого тепла досягається досить швидко, проте далі спостерігається зростання параметра  $P$  (див. формулу (15)), що свідчить про відхилення значень вузлових потенціалів від реальних значень, і, відповідно, розбіжність ітераційної процедури.

#### 3.2. Метод градієнтного спуску з постійним кроком

Метод градієнтного спуску ґрунтується на доведеній вище теоремі про мінімізацію квадратичної форми:

$$P = \sum_{I=1}^N \sum_{I_n=1}^Z \sigma[I, I_n] (\varphi[I] - \varphi[I_n])^2. \quad (15)$$

При виборі постійного кроку градієнтного спуску на кожному кроці потенціали в кожному вузлі перевизначаються за формулою

$$\varphi[I] = \varphi[I] - 2\lambda \sum_{In=1}^Z \sigma[I, In](\varphi[I] - \varphi[In]). \quad (16)$$

Тут у рівнянні (16) крок  $\lambda$  має обернену провідності розмірність, тобто  $[\Omega m]$ .

Для перевірки ефективності методу градієнтного спуску був використаний модельний двовимірний зразок, що являє собою трикутну ґратку, вузли якої заповнені атомами таким чином, щоб утворювалася блокова структура: до половини довжини ґратка заповнена атомами одного сорту, після – іншого. Використання методу градієнтного спуску дозволяє усунути недолік попереднього алгоритму – можливу розбіжність послідовних наближень.

### 3.3. Метод найшвидшого градієнтного спуску

Ідея методу та сама, проте відбувається одновимірна оптимізація зміни  $P$  по кроку  $\lambda$  (тобто перша похідна по кроку від зміни  $P$  дорівнює нулю, а друга – більша за нуль). При цьому оптимальний крок визначається за формулою

$$\lambda^{\text{opt}} = \frac{\sum_I \sum_{In} \sum_{Inb} \sigma[I, In] \sigma[I, Inb] (\varphi[I] - \varphi[In]) (\varphi[I] - \varphi[Inb])}{2 \sum_I \sum_{In} \sigma[I, In] (\sum_{Inb} \sigma[I, Inb] (\varphi[I] - \varphi[Inb]))^2}. \quad (17)$$

Враховуючи те, що ітераційна процедура збігається при достатній для нашого моделювання точності обчислень, а оптимізаційна процедура має нижчу швидкість збіжності для великої кількості частинок, у якості основного було вибрано саме ітераційний підхід.

## 4. Дослідження часової залежності морфології, опору і виробництва ентропії в сплаві, що розпадається

Перші результати для двовимірної моделі (трикутна ґратка) в разі фіксованого струму були отримані ітераційним методом в [12] за участю

двох авторів даної статті (А.М. Гусака, В.В. Турла). Тут ми ускладнили завдання розглядом двох альтернатив для потенціалу (фіксований струм і фіксована напруга) і двох альтернативних крайових умов для електроміграції атомів (нульові потоки на межах і періодичні крайові умови). Фіксована напруга забезпечується просто фіксацією потенціалів на лівій і правій межах зразка. Фіксований струм зручніше всього забезпечити перенормуванням потенціалу в усіх точках схеми. У випадку нульових потоків на межах можна очікувати сегрегацію майже чистих компонентів на межах (що й спостерігалось). Альтернативне задання періодичних крайових умов фізично означає просто виділення невеликої частини зразка в області квазістаціонарних потоків атомів за межами сегрегаційних областей. Також включено моделювання в тривимірному випадку. Використовувався метод Монте-Карло для обмінного механізму в бінарному сплаві, що розпадається. Було застосовано стандартний алгоритм Метрополіса з наступною модифікацією: зміна енергії при обміні атомів  $A$  в вузлі  $In$  і  $B$  у вузлі  $I$  місцями включала електроміграційний доданок

$$\Delta E^q = (Z_A - Z_B)e(\varphi[I] - \varphi[In]), \quad (18)$$

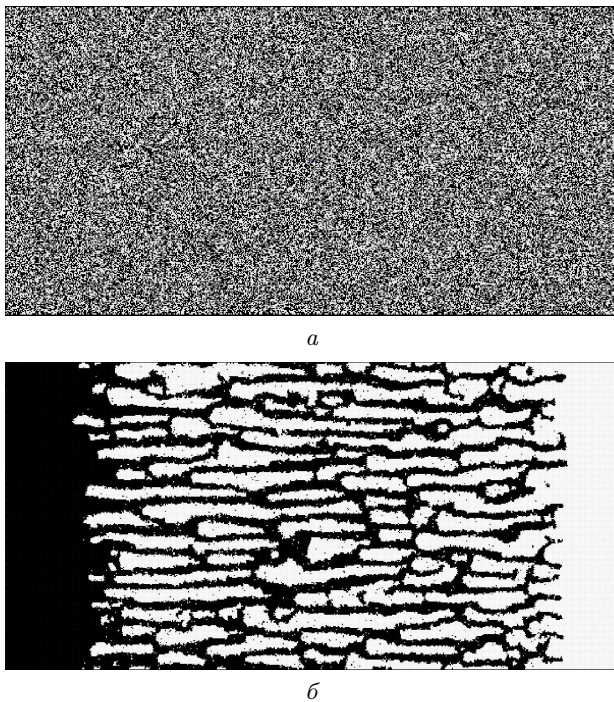
де  $Z_A, Z_B$  – ефективні заряди компонентів. Задача включає характерний розмір

$$l^{\text{el}} = \frac{k_B T}{\Delta Z e (\rho j)_{\text{average}}} = L \frac{k_B T}{\Delta Z e (\varphi^{\text{anode}} - \varphi^{\text{cathode}})},$$

де  $L$  – повна поздовжня довжина зразка.

Поки характерний розмір неоднорідності сплаву, що розпадається, менший від  $l^{\text{el}}$ , очікуваний вплив електроміграції на перерозподіл компонентів малий. Тому можна очікувати, що на початковій стадії розпаду вплив електроміграції буде порівняно малим, і всі зміни джоулевого тепла будуть визначатися спочатку просто зростанням характерної довжини неоднорідності (наприклад, зростанням розміру включень другої фази і відповідним зменшенням їх кількості) – це означає зменшення опору (див. нижче).

При побудові двовимірної моделі використовувалися модельні параметри, іноді далекі від реальності (особливо величезна щільність струму), які дозволяють простежити еволюцію структури



**Рис. 2.** Розпад сплаву при пропусканні фіксованого струму (трикутна ґратка, нульові потоки компонентів на межах); *a* – початковий стан, *b* – після 5000 Монте-Карло кроків.  $V_{AA}/k_B T = V_{BB}/k_B T = -1,087$ ,  $V_{AB}/k_B T = -0,181$ ,  $l^{el}/a = 0,18$

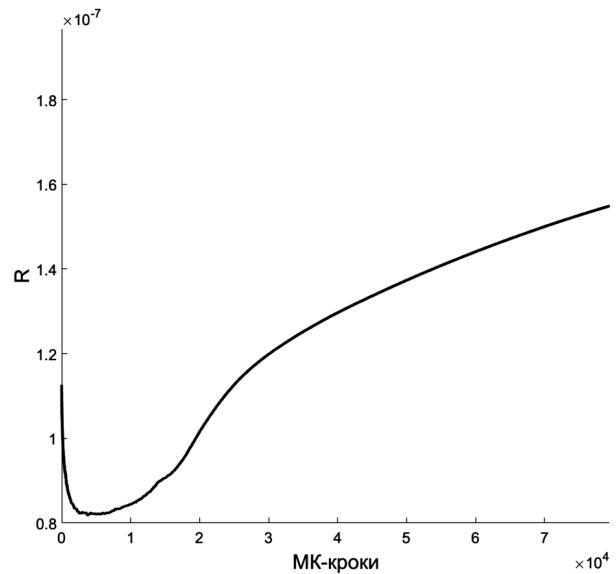
за розумний машинний час: розміри зразка  $NX = 600$ ,  $NY = 300$ ,  $V_{AA}/k_B T = V_{BB}/k_B T = -1,087$ ,  $V_{AB}/k_B T = -0,181$ , електропровідності компонентів *A* і *B*,  $\sigma_A = 6 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\sigma_B = 6 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  відповідно,  $\Delta Z e = 30 \cdot 10^{-19} \text{ С}$ , міжатомна відстань  $a = 2,55 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

#### 4.1. Фіксований струм у двовимірному зразку

##### 4.1.1. Нульові потоки компонентів на межах (сегрегація фаз на анодному і катодному кінцях)

Типова картина еволюції морфології у випадку фіксованого струму і нульового потоку компонентів на катоді та аноді наведена на рис. 2. Система показує конкуренцію двох тенденцій: до послідовного з'єднання в результаті сегрегації на електродах і до паралельного з'єднання у внутрішній частині зразка.

Інтенсивність джоулевого тепловиділення у випадку фіксованого струму, очевидно, пропорційна



**Рис. 3.** Типова залежність повного опору від часу при фіксованому повному струмі та нульових потоках компонентів на межах.  $V_{AA}/k_B T = V_{BB}/k_B T = -1,087$ ,  $V_{AB}/k_B T = -0,181$ ,  $l^{el}/a = 0,18$

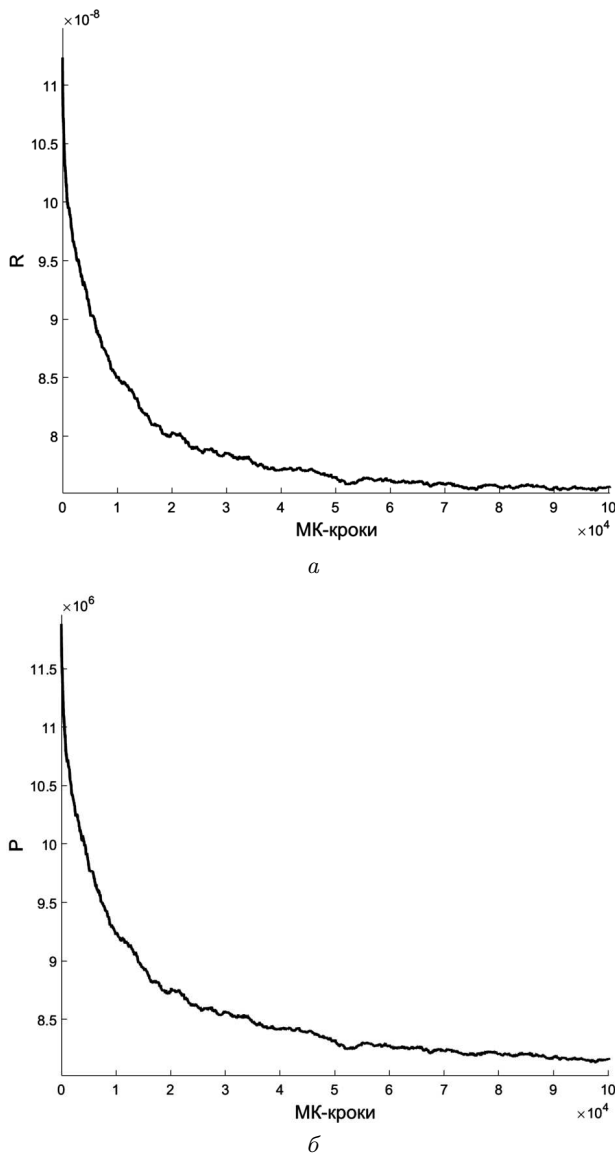


**Рис. 4.** Структура 2D-сплаву за умов фіксованого струму і періодичних крайових умов на атомні потоки (після 75000 МК-кроків, решта параметрів відповідають наведеному вище)

повному опору і тому повторює вигляд залежності на рис. 3, на якому показано типову часову залежність повного опору.

##### 4.1.2. Періодичні крайові умови по компонентах

Немонотонність часової залежності джоулевого тепловиділення, очевидно, пов'язана з сегрегацією фаз на катоді та аноді й у результаті – зі збільшенням доли послідовного з'єднання в двофазному сплаві. Для того, щоб помітити шукану тенденцію в чистому вигляді, необхідно позбутися впливів



**Рис. 5.** Залежність повного опору (а) і виробництва джоулевого тепла (б) за умови фіксованого струму і періодичних крайових умов на атомні потоки.  $V_{AA}/k_B T = V_{BB}/k_B T = -1,087$ ,  $V_{AB}/k_B T = -0,181$ ,  $l^{el}/a = 0,18$

областей електроміграційної сегрегації. Для цього, звичайно, можна просто обрізати крайні області, проте ми виберемо інший шлях: не змінюючи крайових умов для струмів і потенціалів, введемо нові крайові умови для компонентів на межах – замість нульових потоків компонентів введемо періодичні крайові умови для компонентів на катоді й аноді. Результати наведені на рис. 4, 5.

1030

#### 4.2. Фіксована напруга в двовимірному зразку. Нульові потоки компонентів на межах

Далі ми замість струму зафіксували напругу, очікуючи, що структура буде прагнути до послідовного з'єднання. (Наша початкова ідея полягала в тому, що система завжди прагне зменшити дисипацію енергії. Оскільки при заданій напрузі потужність джоулевого тепловиділення дорівнює  $U^2/R$ , то ми очікували збільшення опору, який система може забезпечити формуванням структури послідовного з'єднання). Як видно з рис. 6, ситуація дещо складніша. Структура паралельного з'єднання дійсно не утворюється, на відміну від попередніх випадків. Крім того, тенденція до послідовного з'єднання дійсно проявляється, принаймні для досить великої напруги, проте опір зразка спочатку все ж падає і лише через деякий час починає рости. Залежність джоулевого тепловиділення від часу наведена на рис. 7.

Спроба пояснення немонотонності повного опору в даному випадку наводиться в розділі 5.

#### 4.3. Моделювання еволюції морфології і тепловиділення в 3D-випадку

Моделювання еволюції структури в тривимірних зразках вимагає значно більших машинних ресурсів, тому в даній статті ми подаємо не систематичне дослідження, а лише характерні приклади еволюції. На рис. 8 наведена морфологія тривимірного ГЦК-сплаву, що розпадається, за умов фіксованої напруги. Морфологія містить як елементи послідовного, так і паралельного з'єднання. Таким чином, повторюється тенденція, виявлена в двовимірному випадку.

### 5. Обговорення результатів

Починаючи дане дослідження, ми очікували (в ролі робочої гіпотези) отримати а) формування паралельного з'єднання та зменшення опору в разі фіксованого струму, б) формування послідовного з'єднання та збільшення опору в разі фіксованої напруги. Тоді в обох випадках дисипація енергії за рахунок джоулевого тепла прямує до мінімуму. Однак наші очікування виявилися дещо наївними.

1. У випадку фіксованого струму ситуація ускладнюється сегрегацією на кінцях, що робить



залежність опору і тепловиділення від часу немотонними.

2. У разі фіксованої напруги перед етапом зростання опору і падіння тепловиділення існує досить помітний етап зменшення опору і зростання тепловиділення.

Обговоримо детальніше другу особливість, користуючись спрощеною моделлю. Наша гіпотеза полягає в тому, що падіння опору на початкових стадіях може зумовлюватися не тільки утворенням структури паралельного з'єднання, а й просто розпадом, тобто розподілом компонентів на локальному рівні. Для перевірки гіпотези спочатку розглянемо дві прості феноменологічні моделі.

I. Розглянемо зміну опору паралельного з'єднання двох фаз  $\alpha$  і  $\beta$  по мірі перерозподілу їх концентрацій при незмінних частках фаз: спочатку концентрації  $c_\alpha$  і  $c_\beta$  дорівнюють 0,5, а з часом  $c_\alpha$  прямує до 1, а  $c_\beta$  – до нуля,  $c_\alpha p_\alpha + c_\beta p_\beta = \bar{c}$ , де  $p_\alpha$ ,  $p_\beta$  – об'ємні частки фаз,  $p_\alpha + p_\beta = 1$ . У грубому наближенні питомий опір кожної фази візьмемо лінійним по концентрації:

$$\begin{aligned} \rho_\alpha(c_\alpha) &= \rho_A c_\alpha + \rho_B(1 - c_\alpha), \\ \rho_\beta(c_\beta) &= \rho_A c_\beta + \rho_B(1 - c_\beta). \end{aligned} \quad (19)$$

Середній обернений питомий опір системи, як легко перевірити, дорівнює

$$\frac{1}{\bar{\rho}} = \frac{p_\alpha}{\rho_A c_\alpha + \rho_B(1 - c_\alpha)} + \frac{p_\beta}{\rho_A c_\beta + \rho_B(1 - c_\beta)}.$$

При цьому

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left( \frac{1}{\bar{\rho}} \right)}{\partial c_\alpha} &= \\ &= p_\alpha \frac{(\rho_A - \rho_B)^2 (c_\alpha^2 - c_\beta^2) (\rho_A + \rho_B)}{(\rho_A c_\alpha + \rho_B(1 - c_\alpha)) (\rho_A c_\beta + \rho_B(1 - c_\beta))} > 0. \end{aligned}$$

Таким чином, по мірі розподілу компонентів (коли  $c_\alpha$  зростає від 0,5 до 1), обернений опір збільшується, а сам опір, відповідно, падає.

II. Розглянемо тепер зміну опору послідовного з'єднання двох фаз  $\alpha$  і  $\beta$  по мірі перерозподілу їх концентрації. При цьому

$$\begin{aligned} \bar{\rho} &= p_\alpha (\rho_A c_\alpha + \rho_B(1 - c_\alpha)) + \\ &+ p_\beta (\rho_A c_\beta + \rho_B(1 - c_\beta)) \rightarrow \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial c_\alpha} = 0. \end{aligned}$$

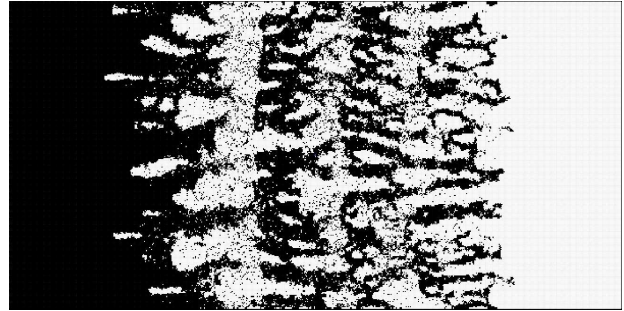


Рис. 6. Морфологія при фіксованій напрузі замість фіксованого струму (після 1900 МК-кроків)

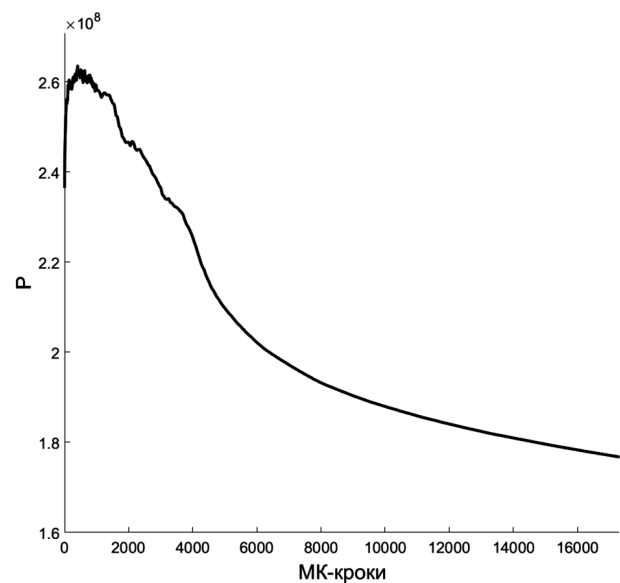


Рис. 7. Залежність тепловиділення від часу при фіксованій напрузі  $U = 3$  В

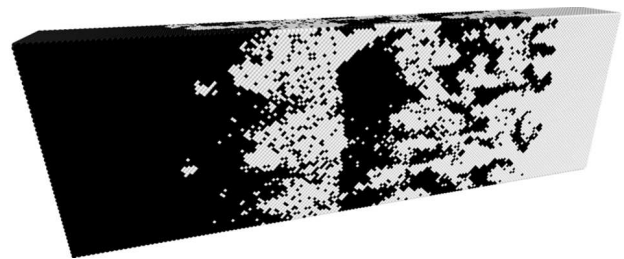


Рис. 8. Морфологія при фіксованій напрузі для тривимірної моделі після 500 Монте-Карло кроків

Таким чином, у разі послідовного з'єднання розподіл компонентів у лінійному наближенні для опору не змінює повного опору. Реальний сплав, як завжди, є проміжним випадком між послідовним

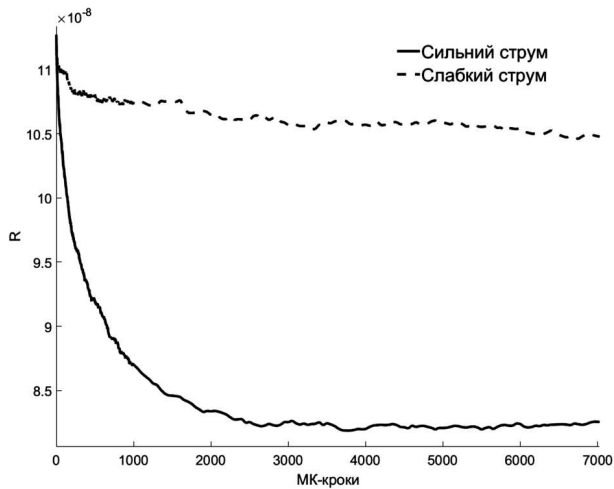


Рис. 9. Динаміка зміни повного опору системи у випадку сильного струму та його практичної відсутності

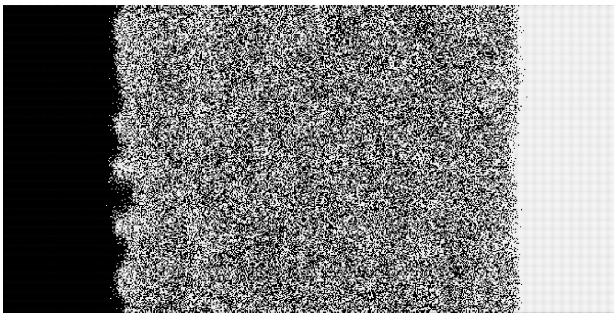


Рис. 10. Морфологія системи, що виключає розпад, після 500 Монте-Карло кроків. Параметри моделювання аналогічні випадку з фіксованим струмом та нульовими атомними потоками на катоді та аноді

і паралельним з'єднанням, тому можна очікувати, що для нього розшарування компонентів повинно зменшувати опір.

Для того, щоб перевірити наведені вище евристичні міркування, ми порівняли еволюцію опорів на початковій стадії розпаду при сильному і при дуже слабкому струмі ( $2 \cdot 10^{14}$  А/м<sup>2</sup> і 2 А/м<sup>2</sup>). Як видно з рис. 9, на початковому етапі падіння опору спостерігається в обох випадках, але в разі сильного струму падіння помітно швидше. Таким чином, у випадку фіксованого струму два ефекти – розподілу компонентів і формування структури паралельного з'єднання – діють спільно. У разі фіксованої напруги можемо очікувати конкуренцію: розшарування компонентів призводить на

початковій стадії до зменшення опору, але формування структури послідовного з'єднання через деякий час переважає.

Отримані результати узгоджуються з загальною властивістю, описаною Пригожином та ін. (рівняння (13)). А саме, виробництво ентропії при фіксованому потоці прагне до зменшення, а при фіксованій силі (напрузі) може вести себе по-різному.

Описані вище результати свідчать про великий вплив електроміграції на еволюцію структури двофазного сплаву. Проте цей вплив проявляється лише в області нестабільності сплаву. Для перевірки цього твердження ми розглянули вплив електроміграції на сплав із нульовою енергією змішування. Структура сплаву після 500 кроків показана на рис. 10. Як і в попередніх випадках, електроміграція призводить до сегрегації компонентів на катоді та аноді. Однак у проміжній області між анодом та катодом жодних ознак паралельного чи послідовного з'єднання немає. Таким чином, навіть дуже сильний електричний струм лише допомагає системі вибрати орієнтацію ламелярної структури, але сам по собі цю структуру не створює.

*Автори вдячні проф. Ту за ідею аналізу виробництва ентропії при електроміграції. Робота була підтримана європейською програмою EXMONAN FP7-PEOPLE-2013-IRSES (грантова угода: PIRSES-GA-2013-612552), а також, грантом МОН України (грантові угоди: 0115 U 000638, 0117 U 000577).*

1. G. Kirchhoff. Ueber die anwendbarkeit der formeln fur die intensitäten der galvanischen strome in einem systeme linearer leiter auf systeme, die zum theil aus nicht linearen leitern bestehen. *Annalen der Physik* **151**, 189 (1848); H.V. Helmholtz. Ueber einige gesetze der vertheilung elektrischer strome in korperlichen leitern mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche. *Annalen der Physik* **163**, 211 (1853); E.T. Jaynes. The minimum entropy production principle. *Annual Review of Physical Chemistry* **31** 579 (1980).
2. P.S. Ho, H.B. Huntington. Electromigration and void observation in silver. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **8**, 1319 (1966).
3. В.В. Фикс. *Ионная проводимость в металлах и полупроводниках: Электроперенос* (Наука, 1969).
4. Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. *Движение макроскопических включений в твёрдых телах* (Металлургия, 1971).

5. П. П. Кузьменко. *Электроперенос, теплоперенос и диффузия в металлах: Для студентов унив. и тех. вузов* (Вища школа, 1983).
6. A.M. Gusak, K.N. Tu. Вісник Черкаського університету. Серія "Фізико-математичні науки" **117**, 12 (2007).
7. П. Гленсдроф, И. Пригожин. *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций* (Мир, 1973).
8. М.А. Иванов, В.И. Глущенко. *ФММ* **110**, 435 (2010).
9. М.А. Иванов, В.И. Глущенко, А.Ю. Наумук. *ФММ* **113**, 3 (2012).
10. A.M. Gusak, T.V. Zaporozhets, Y.O. Lyashenko *et al.* *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems: Chapter 10* (John Wiley & Sons, 2010).
11. *Handbook of Solid State Diffusion: Volume 2. Diffusion Analysis in Material Applications* Edited by Alope Paul and Sergiy Divinski (Elsevier, 2017).
12. V.V. Turlo, A.M. Gusak, K.N. Tu. Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy. *Philosophical Magazine* **93**, 2013 (2013). Received 27.08.17

A.M. Gusak, S.V. Marchenko, V.V. Turlo, A.O. Bogatyrev

MODELING OF ENTROPY PRODUCTION  
AND SELF-ORGANIZATION OF DECOMPOSING  
METALLIC ALLOY UNDER HIGH CURRENT DENSITY

S u m m a r y

The synergy of the decomposition and electromigration in binary alloys under a very strong electric current is analyzed in the frame of the entropy production rate approach and simulated by the Monte Carlo method. The morphology evolution and the Joule heating rate time behavior depend on what is fixed during the electromigration – current or voltage.