

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ
УРАВНЕНИЯ
И
ПРОЦЕССЫ УПРАВЛЕНИЯ
N.4, 2022
Электронный журнал,
рег. Эл № ФС77-39410 от 15.04.2010
ISSN 1817-2172
<http://diffjournal.spbu.ru/>
e-mail: jodiff@mail.ru

Численное моделирование

Нелинейные эффекты в теории диффузии примеси в твёрдом теле

Грезина А.В.^{1,*}, Метрикин В.С.^{1,**}, Панасенко А.Г.^{1***}

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail:

* aleksandra-grezina@yandex.ru

** v.s.metrikin@mail.ru

*** a.g.panasenko@yandex.ru

Аннотация. Анализируется предел применимости макроскопической теории диффузии примеси в твёрдом теле, основанной на первом законе Фика с дополнительным предположением о независимости коэффициента диффузии от концентрации примеси. Показано, что это предположение противоречит закону сохранения частиц примеси и является приближённым, пригодным для исследований в области малого изменения концентраций. Найдена непротиворечивая новая форма закона диффузии, приводящая к нелинейным неавтономным дифференциальным уравнениям. Для одномерной задачи (полубесконечная область) приведены новые результаты численно – аналитического исследования дифференциального уравнения с фиксированной концентрацией на границе и с нулевыми начальными условиями. Найдено точное конечное предельное расстояние, на которое перемещаются диффундирующие частицы за определенное время. В классической макроскопической теории оно бесконечно. Для неавтономного нелинейного дифференциального уравнения при дополнительном упрощении получено аналитическое решение, которое по виду сильно отличается от классического, но даёт качественно близкие результаты. Представленные результаты численных расчётов концентрации примеси, заменяющие известные решения, полученные в классической теории, позволяют получить область применимости и повысить точность расчётов по классической теории.

Ключевые слова: математическая модель, нелинейные неавтономные дифференциальные уравнения, численно-аналитическое моделирование, нелинейные эффекты в диффузии, диффузия в твёрдом теле.

1. Введение

Изучение диффузионных процессов широко представлено в научной литературе. Наряду с работами, охватывающими многочисленные области применения [1, 2], можно отметить более узкоспециализированные работы [3-21]. Так, в работах [3-8] представлены алгоритм и численные расчеты упруго диффузионных возмущений и исследуются явления, наблюдаемые при контакте двух материалов, полностью взаимно растворимых при высоких температурах. В зоне контакта может формироваться диффузионная область, содержащая непрерывный ряд твердых растворов. Она образуется и изменяется в результате атомной диффузии в зоне контакта. Примером такого процесса может быть формирование поверхностного слоя при цементации изделий из углеродистых сталей. Технические материалы, как правило, содержат несколько фаз и являются поликристаллическими. Диффузия по границам фаз и зерен происходит, как правило, быстрее, чем в объеме. Это увеличивает скорость процессов, которые определяют фазовый состав и структуру материалов: ползучесть [9], спекание [10], рекристаллизация и рост зерен [9-11]. Известно, что лопатки газовых турбин при эксплуатации разрушаются по границам зерен. Не только при высоких, но даже при комнатных температурах, ускоренная диффузия некоторых примесей по межкристаллитным границам в тонких металлических пленках приводит к их вырождению и к искажению их функций в элементах микроэлектроники [12-14]. В последние годы отмечено создание нового класса материалов с ультрамелкозернистой структурой – нанокристаллических материалов, для которых характерна большая протяженность границ зерен, что стимулировало повышенный интерес к изучению диффузии по границам зерен [15-21]. Для теоретических исследований в задачах с высокой симметрией используются, как правило, аналитические методы [22], а для сложной геометрии - численно-аналитические [23]. Но все эти методы опираются на законы Фика [24], в которых предполагается, что плотность потока диффундирующего вещества пропорциональна градиенту его концентрации, а коэффициент пропорциональности (коэффициент диффузии) для однородного изотропного вещества при фиксированной температуре является константой. Приближенность этой модели очевидна. Из неё следует, что скорость распространения примеси в твёрдом теле бесконечна [22]. В настоящей работе разработана новая математическая модель, представляющая собой обыкновенное нелинейное неавтономное дифференциальное уравнение с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации примеси. Для одномерной задачи (полубесконечная область) с фиксированной концентрацией на границе и с нулевыми начальными условиями приведены новые результаты численно – аналитического исследования. Определено точное конечное предельное расстояние, на которое перемещаются диффундирующие частицы за определенное время. В классической макроскопической теории оно бесконечно. Для неавтономного нелинейного дифференциального уравнения получено аналитическое решение, которое по виду сильно отличается от классического, но даёт качественно близкие результаты. Представленные результаты численных расчётов концентрации примеси позволяют, в частности, получить область применимости и повысить точность расчётов по классической теории.

2. Постановка задачи

В работе решается задача создания новой математической модели для описания процесса диффузии в широкой области изменения концентрации примеси в твердом теле, результаты

исследования по которой должны не противоречить первому закону Фика [24] в области малого изменения концентрации примеси, а также, используя разработанную математическую модель, провести детальное описание новых нелинейных эффектов в разработанной математической модели, которые не могли быть получены из известных математических моделей диффузии.

3. Математическая модель

Известно [1], что если частицы примеси (чужеродные атомы) не распадаются и не генерируются внутри среды, то изменение их численной концентрации C – (число частиц в единице объема) удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div}(C\vec{V}) = 0, \quad (1)$$

где \vec{V} скорость дрейфа «газа» частиц, которая может зависеть, вообще говоря, от C и $\operatorname{grad}(C)$. В линейном приближении примем, что скорость дрейфа линейно зависит от C и градиента концентрации

$$\vec{V} = \vec{V}_0 + \vec{\alpha}C + \beta \operatorname{grad}(C). \quad (2)$$

Тогда плотность потока $\vec{j} = C\vec{V}$ примет вид

$$\vec{j} = \vec{V}_0C + \vec{\alpha}C^2 + \beta C \operatorname{grad}(C). \quad (3)$$

Известно, что в однородном изотропном теле поток определяется только изменением в пространстве концентрации [2]. Поэтому уравнение (3) можно упростить

$$\vec{j} = \beta C \operatorname{grad}(C). \quad (4)$$

Если сравнить уравнение (4) с первым законом Фика [23]

$$\vec{j} = -D \operatorname{grad}(C), \quad (5)$$

где D - коэффициент диффузии, то можно связать введенный коэффициент β с коэффициентом диффузии D . Но так как D рассматривается как постоянная величина, то эта связь устанавливается при некоторой характерной величине C_0

$$D = -\beta C_0. \quad (6)$$

Подставив (4) в (1), получим непротиворечивое уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \beta \operatorname{div}(C \operatorname{grad} C) = 0, \quad (7)$$

которое можно переписать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \beta (\operatorname{grad} C)^2 + \beta C \operatorname{div} \operatorname{grad} C = 0. \quad (8)$$

Рассмотрим подробнее уравнение (8) для одномерного случая, когда $0 \leq x < \infty, t \geq 0$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \beta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 + \beta C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (9)$$

с граничными и начальными условиями

$$C(0, t) = C_0, C(x, 0) = 0. \quad (10)$$

С помощью подстановки Больцмана $\lambda = x/\sqrt{t}$ уравнение (9) принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial \lambda} + 2|\beta|C \left(\frac{\partial C}{\partial \lambda} \right)^2 + C \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} = 0. \quad (11)$$

Вводя безразмерные концентрацию $\tilde{C} = C/C_0$ и координату $\mu = \lambda/\sqrt{2|\beta|C_0}$, уравнение (11) перепишем

$$\tilde{C} \frac{d^2 \tilde{C}}{d\mu^2} + \left(\frac{d\tilde{C}}{d\mu} \right)^2 + \mu \frac{d\tilde{C}}{d\mu} = 0. \quad (12)$$

3.1. Случай $(C_0 - C)/C_0 \ll 1$

Полезно рассмотреть вид уравнения (12), приближенно описывающего диффузию в области $(C_0 - C)/C_0 \ll 1$, а именно

$$\frac{d^2 \tilde{C}}{d\mu^2} + \left(\frac{d\tilde{C}}{d\mu} \right)^2 + \mu \frac{d\tilde{C}}{d\mu} = 0. \quad (13)$$

Физически этот случай рассматривает процесс диффузии с частичным учетом зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Решение уравнения (13) определяется, как известно [25], с помощью замены

$$\tilde{C} = u(\mu)w(\mu), \quad (14)$$

которая преобразует (13) в уравнение

$$u'w + uw' + (uw)^2 + \mu uw = 0. \quad (15)$$

Для определения введенных функций u и w из (15) положим

$$w' + \mu w = 0, \quad (16)$$

$$u + u^2 w = 0. \quad (17)$$

Откуда следует

$$u = \frac{1}{A \sqrt{\frac{\pi}{2}} \Phi\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}}\right) + B}, (B - const),$$

$$w = Ae^{-\frac{\mu^2}{2}}, (A - const), \tag{18}$$

где $\Phi\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}}\right)$ – функция ошибок. Подставляя (18) в (14) и интегрируя последнее, получим

$$\tilde{C} = \ln\left(1 - \frac{e-1}{e}\Phi\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}}\right)\right) + 1. \tag{19}$$

Заметим, что решение этой задачи при классическом подходе ($D = const$) в принятых обозначениях определяется формулой [22]

$$\tilde{C} = (1 - \Phi(\mu/\sqrt{2})). \tag{20}$$

Несмотря на то, что функции $\tilde{C}(\mu)$, представленные формулами (19) и (20), мало похожи друг на друга форме, но, как показали численные расчеты (рис.1) их различия количественно и качественно мало отличаются.

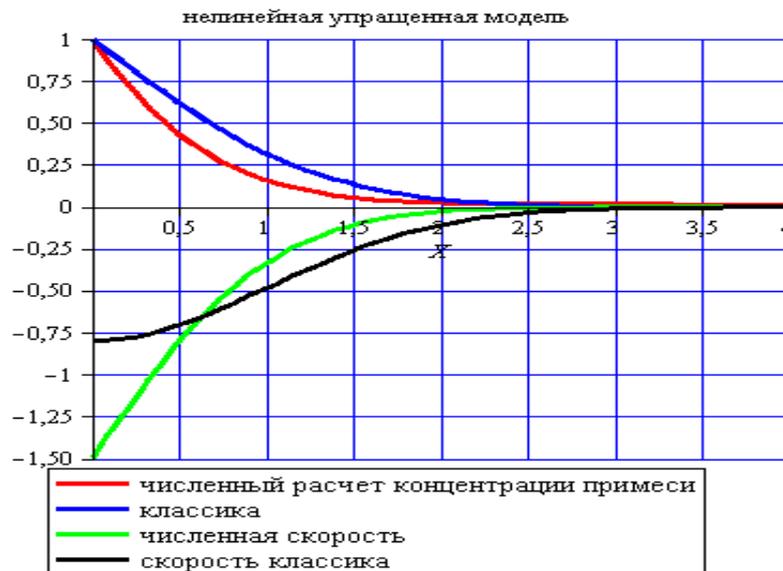


Рис.1. Функциональные зависимости концентрации примеси и её скорости распространения в твердом теле рассчитанные по формуле (19) (красный и зелёный цвета соответственно) и по формуле (20) (синий и черный цвета соответственно) от параметра μ (на рис.1 обозначен как x)

3.2. Общий случай

При решении уравнения (12) согласно краевым и начальным условиям (10) имеем, что начальная относительная концентрация $\tilde{C}(0, t)$ равна 1, а начальное условие производной $d\tilde{C}/d\mu|_{\mu=0}$ можно определить, используя уравнение (19). Простые вычисления приводят к значению производной, равной -0,7. Из сравнения численного решения уравнения (12) и классического (20) видно (рис. 2), что нулевое значение концентрации достигается при конечном значении μ . Для доказательства этого нового факта привлечем качественные методы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Математическую модель процесса диффузии, представленную уравнениями (10), (12), можно переписать в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений следующим образом (здесь приведены переобозначения $\mu = t, \tilde{C} = x$)

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = y, \\ \frac{dy}{dt} = -\frac{y^2 + ty}{x}, \quad x \geq 0. \end{cases} \quad (21)$$

Очевидно, что одно из решений системы (21) будет $x = const, y = 0$. Пусть $y \neq 0$, тогда систему (21) перепишем в виде

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{y + t}{x}, \quad x > 0. \quad (22)$$

Уравнение (22) неавтономное. Из него следует, что при любом конкретном значении времени $t = t_0$ решение автономного уравнения

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{y + t_0}{x}, \quad x > 0.$$

при начальных условиях $x = x_0, y = y_0 > 0$ записывается следующим образом:

$$y = \frac{x_0(y_0 + t_0)}{x} - t_0. \quad (23)$$

Отсюда, очевидно, следует, что в каждый момент времени $t = t_0$ в трехмерном фазовом пространстве $\Phi(x, y, t)$ системы (21) существует особая точка $M_0^* = (x_0^*, 0, t_0)$ вида

$$x_0^* = \frac{x_0(y_0 + t_0)}{t_0}, \quad (24)$$

в которой $y(M_0^*)$ обращается в ноль. Это означает, что если не учитывать условие на переменную $x \geq 0$, тогда фазовый портрет системы (21) может выглядеть таким образом (рис.2)

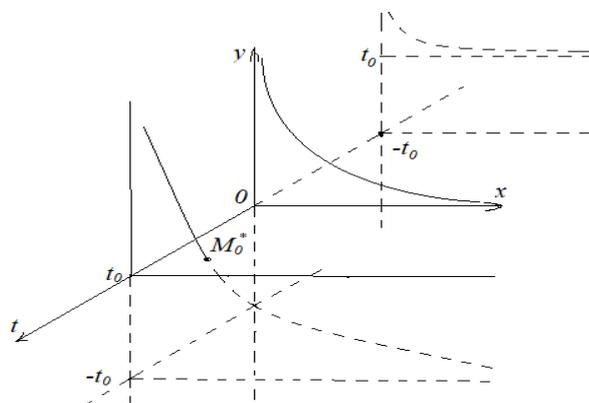


Рис. 2. Три типа фазовых траекторий ($t_0 > 0, t_0 = 0, t_0 < 0$) в динамической системе (22)

Из структуры фазового портрета следует, что в фазовом пространстве в динамической системе (22) могут существовать три качественно различных типов траекторий рис. 2:

- первый тип, когда фазовая траектория при $t_0 > 0$ пересекает плоскость $y = 0$ в точке $M_0^* = (x_0^*, 0, t_0)$ и при $x \rightarrow \infty$ координата y асимптотически стремится к $-t_0$;
- второй тип фазовых траекторий при $t_0 = 0$ качественно соответствует классическому случаю: при $x \rightarrow \infty$ координата y асимптотически стремится к нулю;
- третий тип при $t_0 < 0$ отличается от предыдущего тем, что при $x \rightarrow \infty$ координата y асимптотически стремится к t_0 .

Второй и третий типы фазовых траекторий имеют право на существование для динамической системы (21) и не противоречат физическому смыслу. Однако первый тип фазовых траекторий противоречит физическому смыслу, так как в момент времени, когда $y = 0$, поле направления дальнейшего решения уравнения (21) не определено. Из (21) непосредственно следует, что дальнейшее решение будет иметь вид (смотри также рис. 3)

$$x_0^* = \frac{x_0(y_0 + t_0)}{t_0}. \tag{25}$$

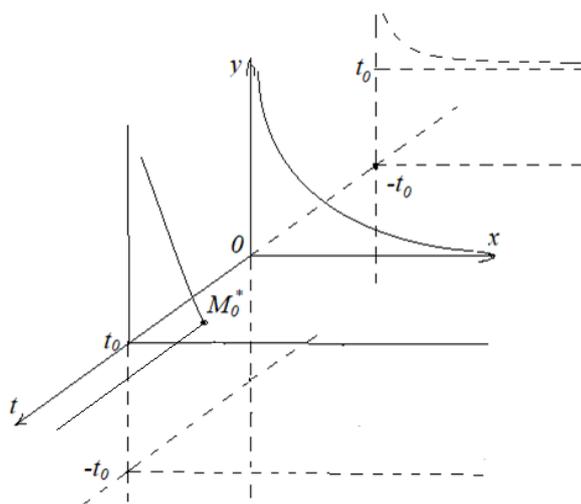


Рис. 3. Три типа фазовых траекторий ($t_0 > 0, t_0 = 0, t_0 < 0$) в динамической системе (21)

Действительно, подставим во второе уравнение системы (21) $y = y + \varepsilon, \varepsilon \ll 1$ и разложим правую часть в ряд по ε до первого порядка малости. Тогда получим, что при $y = 0$

$$\frac{dy}{dt} = \varepsilon t. \tag{26}$$

Из (26) следует, что при $\varepsilon > 0$ фазовая траектория стремится к нулю сверху вниз, а если $\varepsilon < 0$, то фазовая траектория стремится к нулю снизу-вверх. Это доказывает, что в первом типе траекторий существует два вида решений (рис. 3): первый, определяемый уравнением (22), имеющий вид (23) до момента времени, когда y обращается в ноль, и решение (25), которое не получается из уравнения (22). Это новый результат в теории нелинейной диффузии примеси в твердом теле, который объясняет, что полученные два решения(23) и (25) с найденным значением μ_0^* определяют границу диффундирующих частиц за время t .

Численный эксперимент, представленный на рис. 4 по полной математической модели (12) иллюстрирует выводы, сделанные выше о существовании двух типов решений.

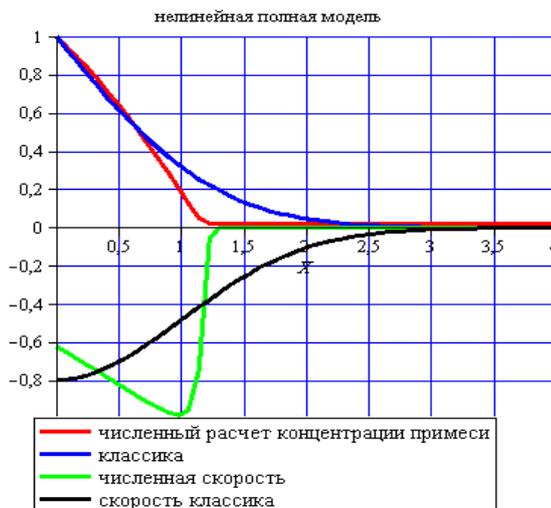


Рис. 4. Функциональные зависимости концентрации примеси и её скорости распространения в твердом теле численно рассчитанные для динамической системы (21) (красный и зелёный цвета соответственно) и по формуле (20) (синий и черный цвета соответственно) от параметра μ (на рис.4 обозначен как x)

Это согласуется с результатами работы Я.Б. Зельдовича и А.С. Компанейца [26, стр. 283]. В ней показано, что уравнения типа (12) относятся к классу уравнений о распространении возмущений (тепла) с решениями, в которых возмущения за определенное время распространяется на конечную область среды. Проведенное исследование решения системы (21) является также прекрасной иллюстрацией к теореме, приведенной Ф. Хартманом в [27, стр. 118], которая утверждает, что верхняя (нижняя) граница максимального интервала существования решения является функцией параметров и начальных условий полунепрерывной снизу (сверху) и не обязана быть непрерывной.

Следует отметить, что из рисунков 1 и 4 можно находить максимальное конечное значение μ_0^* из условия равенства нулю производной $\frac{d\tilde{c}}{d\mu}$.

5. Заключение

1. Разработана новая математическая модель для описания процесса диффузии в широкой области изменения концентрации примеси в твердом теле.
2. Для одномерной задачи с фиксированной концентрацией на границе и с нулевыми начальными условиями приведены новые численно – аналитические результаты.
3. Впервые определено точное конечное предельное расстояние, на которое перемещаются диффундирующие частицы за определенное время.
4. Для неавтономного нелинейного дифференциального уравнения получено аналитическое решение, которое по виду сильно отличается от классического, но дает качественно близкие результаты.

5. Представленные результаты численных расчетов концентрации примеси в твердом теле позволяют, в частности, получить область применимости и оценить точность расчетов по классической теории.

6. Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение No 075-15-2020-808.

Список литературы

- [1] Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. Пер. с англ. / Г. Готтштайн. — Москва: БИНОМ; Лаборатория знаний, 2011. — 400 с.
- [2] Мерер Х. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. / Х. Мерер. — Москва: Интеллект, 2011. — 536 с.
- [3] Земсков А.В., Тарпаковский Д.В. Полярно-симметричная задача упругой диффузии для многокомпонентной среды. Проблемы прочности и пластичности. 2018.Т80№1.
- [4] Теория и технология азотирования / Ю. М. Лахтин, Я. Д. Коган, Г.И. Шпис, З. Бемер. — Москва: Металлургия, 1991. 320 с.
- [5] Лахтин Ю. М. Химико-термическая обработка металлов /Ю. М. Лахтин, Б.Н. Арзамасом. — Москва: Металлургия, 1985. —256 с.
- [6] Процессы взаимной диффузии в сплавах / И. Б. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Марчукова, Ю. Э. Угасте. — Москва: Наука, 1973. — 360 с.
- [7] Гуров К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах: учебное пособие / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте. — Москва: Наука, 1981. — 350 с.
- [8] Попов А. А. Теоретические основы химико-термической обработки стали / А. А. Попов. — Москва: Металлургиздат, 1962. —120 с.
- [9] Cobble R. // J. Appl. Phys.1963. V.34. P.1679.
- [10] Гегузин Я.Е. Физика спекания. - М.: Наука.1976.
- [11] Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. - М.: Металлургия.1978.
- [12] Бокштейн С.З., Гинзбург С.С., Кишкин С.Т., Разумовский И.М., Строганов Б.Г. Авторадиография поверхностей раздела и структурная стабильность сплавов. - М.: Металлургия.1987. 272с.
- [13] Поут Дж., Ту К., Мейер Дж. Тонкие плёнки. Взаимная диффузия и реакции; Пер. с англ. -М.; Мир.1982. 338с.
- [14] Glickman E.E., Nathan M.//J.Appl.Phys.1999. V. 85. P. 3185.
- [15] Gleiter H.//Progress Mater. Sci. 1989. V. 33(4). P. 223.
- [16] Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. /Под ред. Ю.Р. Колобова, Р.З. Валиева. - Новосибирск; Наука. 2001. 232с.
- [17] Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М. Гос. изд-во физ.-мат. лит. 1961. 462 с.
- [18] Ваксман Ю.Ф., Ницук Ю.А., Яцун В.В., Насибов А.С., Шапкин П.В. Оптическое поглощение и диффузия железа в монокристаллах ZnSe // Физика и техника полупроводников. 2010. Т.44. вып.4. С. 463-466.
- [19] Umit Demirbas, Alphan Sennaroglu. Mehmet Somer. Synthesis and characterization of diffusion-doped Cr²⁺: ZnSe and Fe²⁺: ZnSe // Optical Materials. 2006. V28. P.231-240.
- [20] Ильичев Н.Н., Шапкин П.В., Гулямова Э.С., Кулевский Л.А., Насибов А.С. Определение коэффициента диффузии Fe²⁺ в монокристаллическом ZnSe // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 2. С.149-153.

- [21] Русаков Г.М., Лобанов М.Л., Ларионова К.В. Расчёт коэффициентов примесной диффузии методом разложения концентрационного профиля в ряд Фурье//Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 91. С.14-16.
- [22] Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М. «Наука». Глав. ред. физ.-мат. лит., 1966. 724 с.
- [23] Игумнов Л.А., Грезина А.В., Метрикин В.С., Панасенко А.Г. Численно – аналитическое моделирование диффузионных процессов в ограниченных многокомпонентных твердых телах. Проблемы прочности и пластичности. Издательство Нижегородского университета. Т. 80, № 3, 2018. С. 336-348.
- [24] Кучерук І. М., Горбачук І. Т., Луцик П. П. Загальний курс фізики. — Київ: Техніка, 2006. — Т. 2.
- [25] Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям – М.: Наука. 1963. – 703 с.
- [26] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука. 1986. – 736 с.
- [27] Хартман Ф. Обыкновенные дифференциальные уравнения. – М.: Мир, 1970. – 720 с.

Nonlinear effects in the theory of impurity diffusion in solids

Grežina A.V.^{1*}, Metrikin V.S.^{1**}, Panasenko A.G.^{1***}

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

e-mail:

*aleksandra-grezina@yandex.ru

**v.s.metrikin@mail.ru

***a.g.panasenko@yandex.ru

Abstract. We analyze the limit of applicability of the macroscopic theory of impurity diffusion in solids based on Fick's first law, with an additional assumption that the diffusion coefficient does not depend on the impurity concentration. It is shown that this assumption contradicts the law of conservation of impurity particles and is approximate and may be used for the studies in the region of small concentration changes. A non-contradictory new form of the diffusion law is found, which leads to non-linear non-autonomous differential equations. New results of numerical and analytical study of the differential equation with fixed concentration at the boundary and with zero initial conditions are presented for a one-dimensional problem (semi-infinite region). An exact finite limit is found for the distance over which diffusing particles travel in a given time. In classical macroscopic theory the distance is infinite. An analytical solution for the non-autonomous nonlinear differential equation with an additional simplification is obtained, which differs greatly in its form from the classical one, but gives qualitatively similar results. The presented results of numerical calculations of impurity concentration which replace the known solutions obtained in the classical theory make it possible to obtain the area of applicability and improve the accuracy of calculations according to the classical theory.

Keywords: mathematical model, non-linear non-autonomous differential equations, numerical/analytical simulation, non-linear effects in diffusion, diffusion in solid state materials.

Acknowledgements

The work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant No 075-15-2020-808.