УДК 539.219.3.519.001.57

ДИНАМИЧЕСКОЕ ПРОТЕКАНИЕ ПРИ ДИФФУЗИИ В НЕОДНОРОДНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

И. Я. Кановский, И. В. Удовицкий

Методом Монте-Карло моделируется диффузия в неоднородной двумерной системе с учетом движения областей повышенной подвижности атомов. Показано, что скорость проникновения диффундирующего вещества обнаруживает критическое поведение слева от порога перколяции. Получены значения критического индекса и профиля распределения концентрации вещества по глубине.

При диффузионном насыщении твердотельных систем во многих случаях происходит процесс проникновения легирующего вещества в резко неоднородную матрицу, состоящую из смеси различных фаз, сильно отличающихся по величине коэффициента диффузии. Как правило, дислокационные трубки, скопления вакансий, межзеренные границы являются проводниками диффундирующих атомов [1, 2]. Все это требует учета неоднородности матрицы при рассмотрении диффузионных процессов в большинстве твердотельных систем. В особых случаях неоднородность системы проявляется в максимальной степени. Так, например, области жидких или газовых фаз в твердом теле обладают коэффициентом диффузии, на много порядков превышающим твердотельный. Если система расплавленных участков или пор является связанной, то диффузией по твердотельной матрице можно пренебречь. В этом случае процесс проникновения вещества в образец определяется геометрией распределения участков с большой подвижностью атомов, а возникающая задача описания диффузии может быть сведена к задаче о возникновении бесконечного кластера связанных между собой областей с высоким коэффициентом диффузии, пронизывающих весь образец. Такого рода задачи хорошо изучены в теории перколяции [3, 4]. Отличие возникающей здесь ситуации состоит в том, что области высокой подвижности атомов сами могут двигаться [5], причем скорость их движения значительно меньше скорости диффузии в областях с высоким коэффициентом диффузии и больше, чем скорость диффузии в областях с низким коэффициентом диффузии.

Примером описанного выше механизма диффузионного насыщения может служить химико-термическая обработка эвтектических систем при температурах, близких к температуре плавления эвтектики [6]. В этом случае расплавленные области образуются в местах флуктуаций температуры, и концентрации и могут достаточно активно двигаться внутри твердотельной матрицы из-за наличия случайного поля флуктуаций различных физических параметров.

Моделирование указанной ситуации будем проводить на дискретной решетке. Пусть в решетке каждый узел может либо допускать диффузию через него (неблокированный узел), либо не допускать (блокированный узел). В первом случае он заменяет область высокой подвижности диффундирующих атомов, во втором — малой подвижности. Неблокированные узлы могут хаотически блуждать по решетке, перенося с собой диффундирующее вещество. При контакте неблокированных узлов диффундирующее вещество распределяется между ними равномерно. Задача состоит в изучении скорости переноса диффундирующего вещества и характера его распределения в пространстве.

Расчет проводился путем имитации описанной модели на ЭВМ методом Монте-Карло. Для упрощения задачи рассматривалась двумерная решетка. В момент времени $t=0$ полагалось, что на край решетки наносится определенное конечное количество вещества и изучалось его перемещение в пространстве. За единицу времени τ выбиралось время перемещения неблокированного узла в соседний узел решетки. Вероятность перемещения полагалась одинаковой для всех направлений.

Распределение диффундирующего вещества определяется концентрацией X неблокированных узлов. В рамках рассматриваемой модели при $X > X_c$, где X_c — порог протекания [3], будет происходить распространение вещества сразу на глубину всей сетки. В исследуемом диапазоне

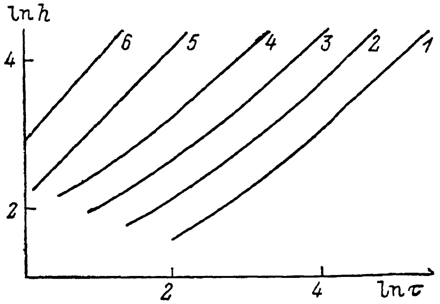

Рис. 1 Зависимость глубины протекания от времени для различных концентраций неблокированных узлов.

1 — X=0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5, 6 — 0.56.

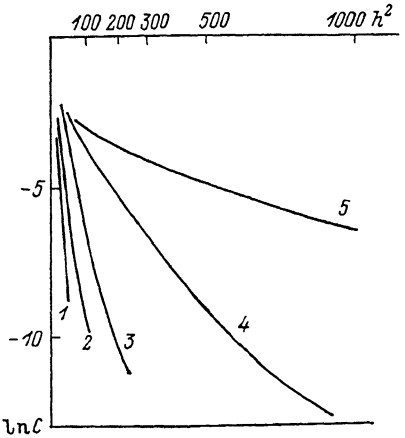

Рис. 2. Профиль распределения диффундирующего вещества для различных концентраций неблокированных областей.

1 — X=0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5 (время t=5 τ).

концентраций $X < X_c$ распространение диффундирующего вещества будет происходить на конечную глубину h, которая зависит от времени. Эту зависимость можно представить в виде $h=vt^{\beta}$.

На рис. 1 приведены кривые зависимости h от t для различных X, полученные в результате моделирования процесса на ЭВМ.

В исследуемой задаче существуют два механизма переноса диффундирующего вещества. С одной стороны, диффундирующее вещество проникает в глубь образца вследствие хаотических блужданий, содержащих его неблокированных узлов. Этот механизм аналогичен обычному диффузионному массопереносу с той разницей, что перемещается не отдельный атом, а содержащие их области с характерным размером порядка периода исследуемой решетки и временем перехода τ. За счет контакта между неблокированными областями происходит быстрое распределение диффундирующего вещества. При этом глубина проникновения зависит от размера совокупности связанных между собой областей, т. е. размера кластера. При больших X превалирующим является механизм перколяционного переноса, а при малых — диффузионного. Концентрацию X_L, разделяющую области, в которых преимущественным является один из механизмов, можно оценить из равенства среднего размера кластера R_{cl}^{*} среднему расстоянию между неблокированными узлами L. Предполагая, что размер кластера описывается соотношением $R_{cl}=(X_c-X)^{-\nu}$ даже при малых X, для двумерной квадратной решетки $\nu=1.33$, $X_c=0.59$ [4], $L=X^{-1/2}$ из $R_{cl}=L$ следует граничная концентрация $X_L=0.13$.

При $X < X_L$ значение β должно быть близко к характерному для диффузионных процессов значению $\beta=1/2$. Однако с течением времени за счет контакта между неблокированными узлами в глубине решетки происходит увеличение числа неблокированных узлов, содержащих диффузант. Это приводит к росту значения β со временем даже при малых X. Характерное время T_L, за которое происходит изменение β, можно оценить как время прохождения диффузионным путем среднего расстояния между неблокированными узлами. Учитывая, что $L=X^{-1/2}$, диффузионный путь равен $t^{1/2}$, получаем $T_L=1/X$.

Из рис. 1 следует, что при преимущественно перколяционном механизме переноса $\beta \to 1$. Это соответствует продвижению диффузионного фронта на одинаковую глубину, определяемую значением X, за равные промежутки времени. Величину v в этом случае можно трактовать как скорость протекания.

Вблизи порога протекания функция $v(X)$ неаналитична и определяется стандартной для критического поведения систем зависимостью

$$v = v_0 (X_c - X)^{-\alpha},$$

где α — критический индекс. По результатам моделирования $\alpha=0.9\pm0.1$.

Из общего числа неблокированных областей N через время t некоторая часть N_1 будет содержать диффундирующее вещество. Ясно, что N_1 возрастает с течением времени и зависит от характера распределения неблокированных областей. В результате машинных экспериментов установлено, что на глубине фронта диффузии доля содержащих диффундирующее вещество областей N_{1h}/N_h в пределах ошибки эксперимента является величиной, не зависящей от времени диффузии и концентрации неблокированных областей X. Величина $N_{1h}/N_h=0.8\pm0.05$.

Изучение влияния размеров рассматриваемой области на результаты моделирования показало, что решетка из 80×80 узлов обеспечивает их нечувствительность к изменению размеров. При этом каждый модельный опыт на ЭВМ повторялся не менее 40 раз, что обеспечивает на всех представленных кривых относительную погрешность менее 10 %.

Практическое значение имеет получаемое в результате исследуемой динамической перколяции распределение концентрации диффундирующего вещества по глубине. Естественно, что оно определяется конкуренцией рассмотренных двух механизмов переноса вещества: быстрого чисто перколяционного и за счет движения включений, содержащих диффундирующее вещество. В случае $X < X_L$ и $t < T_L$ превалирующим является второй механизм, и распределение усредненной концентрации диффундирующего вещества с глубиной удовлетворительно описывается стандартным соотношением

$$C(h, t) = \frac{q}{2(\pi D_{\text{eff}} t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{h^2}{4D_{\text{eff}} t}\right),$$

где D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии. При росте X и приближении его к порогу протекания X_c отклонение $C(h, t)$ от этого закона становится существенным, причем усредненная концентрация диффундирующего вещества уменьшается с глубиной медленнее вследствие подключения статического перколяционного механизма. На рис. 2 представлена зависимость концентрации диффундирующего вещества от глубины. Видно, что при $X > X_L$ отклонение от квадратичного закона зависимости $\ln C(h, t)$ от h становится существенным и зависимость $\ln C(n, t)$ переходит в линейную.

Таким образом, в сильно неоднородных твердотельных системах, состоящих из фаз с высокой и низкой подвижностью диффундирующего вещества, массоперенос имеет свои особенности. При движении областей ускоренной диффузии возможен новый механизм переноса, который по аналогии с перколяцией можно назвать динамической перколяцией. Главное экспериментальное проявление этого механизма — отклонение от обычных законов распределения диффундирующего вещества по глубине образца. Эти особенности диффузионного переноса должны проявляться прежде всего при высокотемпературной химико-термической обработке, когда диффузия происходит в экстремальных условиях с переходом отдельных областей образца в фазу с коэффициентом диффузии, отличающимся от твердотельного на порядки.

Литература

[1] *Бокштейн Б. С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
[2] *Pike G. E., Camp W. J., Seager C. H., McVay G. L.* Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, p. 4909—4917.
[3] *Эфрос А. Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 176 с.
[4] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
[5] *Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А.* Движение микроскопических включений в твердых телах. М.: Металлургия, 1971. 344 с.
[6] *Горбач В. Г., Кановский И. Я., Ницович В. М., Удовицкий В. И.* ДАН УССР, 1987, № 1, с. 72—74.

Черновицкий
государственный университет
Черновцы

Поступило в Редакцию
11 августа 1987 г.
В окончательной редакции
21 декабря 1987 г.