

01;05

Диффузия в системе с низкой растворимостью примеси в твердой матрице

© В.П. Гладков, В.А. Кащеев, В.И. Петров, И.М. Румянцев

Московский инженерно-физический институт (государственный университет),
115409 Москва, Россия
e-mail: ivanr@sim.ru

(Поступило в Редакцию 11 июня 2003 г.)

Получено аналитическое выражение для профиля концентрации диффундирующего элемента, слабо растворимого в материале образца, при условии высокой емкости источника диффузии. Приведен пример использования модели для определения коэффициента диффузии иттрия в бериллии.

Долговременные свойства твердых материалов нередко контролируются диффузионными процессами перераспределения примесей. Для анализа этих процессов определяют коэффициент диффузии примеси D в материале. Математическая обработка диффузионных экспериментов производится с использованием уравнения Фика — аналога уравнения теплопроводности [1,2].

Математическая задача диффузии, включающая упомянутое выше уравнение Фика и граничные условия (как правило, мгновенный источник примеси [1,2]), формально не накладывает ограничений на концентрацию диффундирующего вещества в матрице. Между тем концентрация примеси всегда ограничена пределом растворимости. В работе [3] удалось ввести ограничение концентрации диффундирующего вещества в матрице за счет учета конечного времени действия источника диффузанта благодаря отказу от бесконечной мощности источника примеси на начальном этапе процесса. Погрешность определения значения коэффициента диффузии, вносимая тем, что не учитывается предел растворимости примеси в матрице, тем меньше, чем выше взаимная растворимость диффузионной пары. Для систем с высокой взаимной растворимостью получено большое количество достоверных данных. Вместе с тем имеются многочисленные примеры систем с низкой растворимостью [4]. Для таких случаев, когда растворимость примесей очень мала, применение упомянутых методик [2,3] становится неправомерным. В этих случаях при математическом моделировании диффузионного проникновения примеси в образец необходимо непременно учитывать факт ограничения содержания примеси пределом растворимости. В данной работе предпринята попытка описания диффузии примеси, имеющей низкую растворимость в исследуемом материале.

Рассмотрим процесс миграции элемента, когда его диффузионное проникновение в твердую матрицу лимитируется пределом растворимости. Обозначим этот предел через c^* . Допустим, что, как обычно, в эксперименте реализуется одномерная задача. Пренебрегая зависимостью коэффициента диффузии от концентрации диффундирующего вещества, рассмотрим линейную ($D = \text{const}$) задачу о диффузии примеси в полубеско-

нечный образец. Дифференциальная форма решаемой задачи имеет следующий вид [1]:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t) + \delta(x)f(t), \quad x \geq 0, \quad t \geq 0;$$

$$c(x, t = 0) = 0, \quad x \geq 0, \quad (1)$$

где $c(x, t)$ — концентрация примеси на расстоянии x от границы матрицы в момент времени t (координата границы $x = 0$); $f(t)$ — мощность источника примеси на поверхности образца ($x = 0$), т.е. количество примеси, поступающее в матрицу через единичную площадь границы в единицу времени; $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака.

Найдем аналитическое выражение для концентрационного профиля $c(x, t)$, используя известное общее решение (1)

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t - \tau}} \times \exp \left[-\frac{x^2}{4D(t - \tau)} \right] d\tau, \quad x \geq 0, \quad t \geq 0, \quad (2)$$

Примем следующие допущения: слой-источник диффузанта тонкий настолько, что время достижения поверхности образца любым атомом примеси из слоя-источника пренебрежимо мало по сравнению со временем диффузионного эксперимента; граница-источник — матрица абсолютно проницаема; равновесное число атомов примеси, способных совершить диффузионное проникновение из слоя-источника в матрицу, т.е. количество активированных атомов, пропорционально общему числу атомов, оставшихся в слое-источнике к моменту времени t .

Рассмотрим случай, когда емкость слоя-источника (количество атомов диффузанта в источнике) Q несоизмеримо больше, чем количество атомов, проникших в образец за время диффузионного отжига, т.е. $Q(t) = \text{const}$. Это имеет место, например, при насыщении из газовой фазы. В случае диффузии из твердой фазы эффект источника неограниченной емкости наблюдается при очень

низком пределе растворимости диффузанта. Так происходит, в частности, при диффузии иттрия в бериллии. Анализ результатов экспериментов, проведенных ранее в нашей лаборатории, показал [5], что при диффузионном отжиге при температуре 1220°C в течение 67.5 h бериллиевого образца с нанесенным на поверхность слоем изотопа ^{90}Y подавляющая доля атомов иттрия (95%) не диссоциировала в твердую матрицу, что объясняется низким пределом растворимости иттрия в бериллии [4].

В приближении $Q(t) = \text{const}$ выражение для мощности источника можно представить в виде

$$f(t) = \alpha Q_0 \eta(t), \quad (3)$$

где $\alpha = 1/\theta$, θ — характерное время диссоциации (активации) атомов диффузанта в слое-источнике [3]; Q_0 — общее количество атомов диффузанта в слое-источнике, изначально приходящееся на единицу площади поверхностного образца; $\eta(t)$ — безразмерный параметр, учитывающий „долю свободных мест“ для атомов примеси в приповерхностном слое образца,

$$\eta(t) = 1 - c(0, t)/c^*, \quad (4)$$

где $c(0, t)$ — реальная концентрация растворенных атомов в приповерхностном слое образца к моменту времени t ; c^* — предел растворимости диффузанта в матрице.

Тогда, определяя $c(0, t)$ из общего решения (2) при $x = 0$ и используя уравнения (3) и (4), найдем выражение для определения функции $f(t)$

$$f(t) = \alpha Q_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\pi D} c^*} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right], \quad (5)$$

которое представляет собой линейное интегральное уравнение Вольтерра 2-го рода с ядром в виде свертки [1].

Решение уравнения (5) можно получить методом преобразования Лапласа

$$f(t) = \alpha Q_0 \exp(\xi^2 t) \text{erfc}(\xi \sqrt{t}), \quad (6)$$

где $\xi = \alpha Q_0 / c^* \sqrt{D}$ — параметр, имеющий размерность $[t^{-1/2}]$, $\text{erfc}(\xi \sqrt{t})$ — интеграл вероятности.

Подставляя $f(t)$ в форме (6) в выражение (2) при $x = 0$, можно получить зависимость концентрации примеси в „нулевом“ слое, т. е. на границе $x = 0$, от времени

$$c(0, t) = c^* (1 - \exp(\xi^2 t) \text{erfc}(\xi \sqrt{t})). \quad (7)$$

Эта зависимость иллюстрируется на рис. 1. Анализ выражения (7) показывает, что на ранних стадиях процесса диффузии, когда наличие примеси в приповерхностных слоях матрицы еще не оказывает „запирающего“ эффекта на проникновение примеси в матрицу, т. е. при $\xi^2 t \ll 1$, функция $c(0, t)$ представима в виде

$$c(0, t) \approx \alpha Q_0 \sqrt{\frac{2t}{\pi D}}. \quad (8)$$

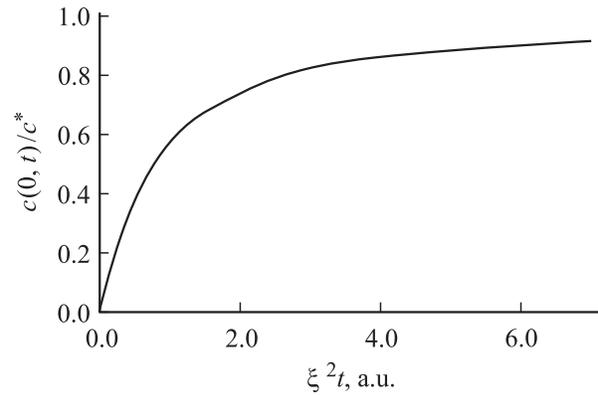


Рис. 1. Зависимость концентрации диффузанта от времени в „нулевом“ слое.

Зависимость (8) характерна для случая, когда на границе матрицы действует постоянный источник примеси мощностью αQ_0 (источник с неограниченной емкостью).

С увеличением времени начинает проявляться эффект наличия предела растворимости (из-за накопления примеси в матрице), что внешне сказывается как ослабление мощности источника примеси на границе.

Поэтому при больших временах $\xi^2 t \gg 1$ из разложения функции $\text{erfc}(\xi \sqrt{t})$ получим

$$c(0, t) \approx c^* \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi \xi^2 t}} \right), \quad (9)$$

т. е. концентрация примеси в приграничных областях матрицы стремится к предельному значению c^* .

Выражение для профиля концентрации $c(x, t)$ получается подстановкой соотношения (6) в общее решение диффузионной задачи (2)

$$c(x, t) = c^* \text{erfc}(z) \left[1 - \frac{\Phi(z + \xi \sqrt{t})}{\Phi(z)} \right], \quad x \geq 0, \quad t > 0, \quad (10)$$

где $\Phi(z) = \text{erfc}(z) \exp(z^2)$, $z = x/(2\sqrt{Dt})$.

Выражение для профиля концентрации (10) включает комбинацию функций $\Phi(z)$ при различных значениях аргумента z . Функция $\Phi(z)$ монотонно убывающая (при $z \geq 0$): $\Phi(0) = 1$, $\Phi(z \rightarrow \infty) = 0$.

При ограничениях, накладываемых на время $t \gg \max\{\xi^{-2}, x/(2\sqrt{D}\xi)\}$, выражение (10) упрощается

$$c(x, t) \approx c^* \text{erfc}(z), \quad x \geq 0, \quad t > 0 \quad (11)$$

и приобретает форму концентрационного профиля, характерного для диффузионной задачи при условии, когда на границе матрицы поддерживается постоянная концентрация примеси $c(0, t) = c^*$.

Заметим, что при проведении диффузионных экспериментов с помощью радиоактивных изотопов в твердых матрицах регистрируется не сама концентрация примеси, а некоторая связанная с концентрацией величина, а именно интегральная активность остатка образца

Коэффициенты диффузии иттрия в бериллии

| Материал | Температура, °C | Модель для обработки результатов эксперимента | $D, \text{cm}^2/\text{s}$ | $\sigma^2 \cdot 10^2$ |
|-------------------------------|-----------------|---|--------------------------------|-----------------------|
| Сплав бериллия с 0.05% иттрия | 1150 | ПК | $(4.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$ | 5.53 |
| | | Уравнение (15) | $(6.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$ | 5.51 |
| | | ПП | $(8.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$ | 7.14 |
| | | Работа [5] | $(3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-11}$ | 12.6 |
| Бериллий | 1220 | ПК | $(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$ | 1.76 |
| | | Уравнение (15) | $(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$ | 1.73 |
| | | ПП | $(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$ | 2.09 |
| | | Работа [5] | $(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-9}$ | 3.29 |

$N(x, t)$, связанная с концентрацией $c(x, t)$ следующим образом:

$$N(x, t) = A \int_x^L c(x', t) \exp[-\mu(x' - x)] dx', \quad (12)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения радиоактивного излучения изотопа; см^{-1} ; A — константа, связывающая активность образца с концентрацией диффузанта, $\text{pulse}/\text{cm}^2\text{s}$; L — длина образца, см ; x' — переменная интегрирования, см .

Эксперименты обычно реализуются так, что диффузионная глубина проникновения примеси $(Dt)^{1/2}$ значительно меньше длины образца $(Dt)^{1/2}/L \ll 1$. Тогда в выражении (12) верхний предел интегрирования можно считать бесконечным

$$N(x, t) = A \int_x^\infty c(x', t) \exp[-\mu(x' - x)] dx'. \quad (13)$$

Если поглощением излучения в образце можно пренебречь, то выражение (13) значительно упрощается

$$N(x, t) = A \int_x^\infty c(x', t) dx'. \quad (14)$$

Случаи, когда поглощение излучения изотопа примеси очень слабое, на практике встречаются нередко. В частности, поглощением радиоактивного излучения ^{90}Y слоем бериллия порядка $300 \mu\text{m}$ можно практически пренебречь.

Приведем выражение для интегральной активности (14) в случае, когда концентрация примеси в матрице описывается выражением (10),

$$N(x, t) = A \frac{2c^* \sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) \left\{ [1 - \sqrt{\pi}z \Phi(z)] + \frac{\sqrt{\pi}}{2\xi\sqrt{t}} [\Phi(z + \xi\sqrt{t}) - \Phi(z)] \right\}, \quad (15)$$

где $\Phi(z) = \exp(z^2)\text{erfc}(z)$.

Рассмотрим полученный результат (15) применительно к обработке эксперимента по изучению диффузии ^{90}Y в Ве. На рис. 2 показано распределение экспериментальных значений интегральной активности ^{90}Y в образце бериллия после диффузионного отжига при 1220°C (67.5 h), а на рис. 3 — в образце сплава бериллия с 0.05% иттрия после диффузионного отжига при 1150°C (36 h). На рисунках также приведены расчетные кривые, соответствующие уравнению (15). Отклонение экспериментальных значений активности от

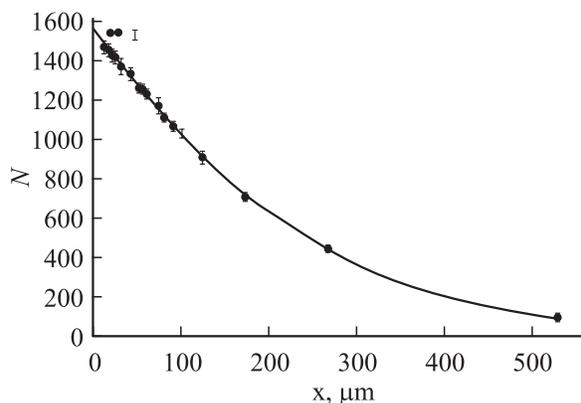


Рис. 2. Профиль интегральной активности, рассчитанный для диффузии иттрия в бериллии (1200°C , 67.5 h).

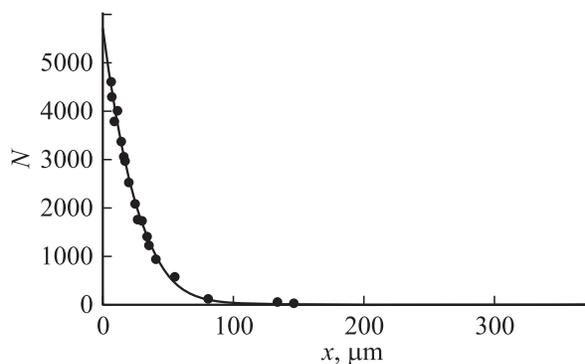


Рис. 3. Профиль интегральной активности, рассчитанный для диффузии иттрия в сплаве бериллия с 0.05% иттрия (1150°C , 36 h).

кривых не превышает погрешности измерения активности (на рис. 3 погрешность измерения не превышает размеров изображения точек), следовательно, расчетные кривые удовлетворительно аппроксимируют результаты экспериментов.

Результаты определения коэффициентов диффузии для двух приведенных выше экспериментальных кривых представлены в таблице.

Для сравнения также выполнен расчет коэффициентов диффузии для двух предельных случаев, которые могли реализоваться на границе раздела между слоеисточником примеси и образцом при ограниченной растворимости и практически не истощающемся источнике, а именно условие постоянного потока — ПП (короткое время диффузионного отжига (8)); условие постоянной концентрации — ПК (длительный отжиг (9)).

В таблице также приведены значения минимальных среднеквадратичных отклонений σ^2 экспериментальных точек интегральной активности от расчетных кривых, соответствующих разным моделям процесса.

Анализируя данные, приведенные в таблице, можно заключить, что использование формулы (15) дает наиболее точное решение.

Используя уравнение (15), можно выявить степень насыщения образца примесью в конкретном эксперименте. Так, сравнением среднеквадратичных отклонений (последний столбец в таблице), вычисленных для разных моделей, можно убедиться, что в рассмотренном эксперименте характер диффузии иттрия в обоих образцах оказался наиболее близок к одному из предельных случаев, а именно к случаю постоянной концентрации. Следовательно, состояние приповерхностного слоя было близко к насыщению.

Список литературы

- [1] *Арсенин В.Я.* Методы математической физики и специальные функции. М.: Наука, 1984. 384 с.
- [2] *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1976. 247 с.
- [3] *Гладков В.П., Кащеев В.А., Червяков А.В.* // Изотопы в СССР. 1986. Вып. 2 (71). С. 42–48.
- [4] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 3 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
- [5] *Ананьин В.М., Зотов В.С., Гладков В.П., Скоров Д.М.* Диффузионные процессы в бериллии. М.: Энергоиздат, 1981. 76 с.