



Диффузия (лат. *diffusio* «распространение, растекание, рассеивание; взаимодействие») — неравновесный процесс перемещения (молекул и атомов в газах, ионов в плазме, электронов в полупроводниках и тому подобное) вещества из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией, приводящий к самопроизвольному выравниванию концентраций по всему занимаемому объёму.

Процессы диффузии описываются **законами Фика**.

Первый закон Фика гласит, что в одномерной системе с градиентом концентрации вещества dn/dx поток вещества j , вызванный диффузией, определяется равенством:

$$j = -D \cdot dn/dx,$$

где D — так называемый коэффициент диффузии. Его размерность $[D] = \text{м}^2/\text{с}$.

Второй закон Фика гласит, что в одномерной системе с градиентом концентраций вещества dn/dx скорость изменения концентрации вещества в данной точке, обусловленная диффузией, определяется равенством:

$$\frac{\partial}{\partial t} n = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial n}{\partial x} \right].$$

Обычно при решении олимпиадных задач диффузию считают одномерной, однородной и изотропной, однако такая модель слишком проста. В этой задаче будут рассмотрены две более специфичные модели диффузии, охватывающие довольно широкий класс реальных задач. В частности, в части **А** будет рассмотрена взаимная диффузия, при которой коэффициент диффузии D зависит от концентрации одного из веществ. В части **В** будет рассмотрена анизотропная нестационарная диффузия в наноструктурах.

Часть А. Взаимная диффузия. Метод Больцмана—Матано (7.0 баллов)

Рассмотрим смесь двух веществ, которые могут взаимно проникать друг в друга за счёт диффузии. Это явление называется **взаимной диффузией**. В общем случае коэффициент взаимной диффузии зависит от концентрации одного из веществ в данной точке. В этом случае закон Фика запишется в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} n = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(n) \frac{\partial n}{\partial x} \right].$$

Удивительно, но у этого уравнения существует несложная и изящная методика решения!

В 1894 г. известный учёный Людвиг Больцман показал, что преобразованием $\eta = (x - x_M)/2\sqrt{t}$ (здесь x_M — величина, которая будет определена позже) можно свести уравнение к виду:

$$-2\eta \frac{dn}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left[D(n) \frac{dn}{d\eta} \right],$$

а также разработал метод решения этого уравнения. В частности, при решении задачи о соприкосновении двух материалов с начальными концентрациями n_L при $x < 0$ и n_R при $x > 0$ интегрирование полученного уравнения даёт:

$$\begin{aligned} -2 \int_{n_L}^{n^*} \eta \, dn &= D(n^*) \cdot (dn/d\eta)|_{n^*} - D(n_L) \cdot (dn/d\eta)|_{n_L} \implies D(n^*) = -\frac{2}{(dn/dx)|_{n=n^*}} \int_{n_L}^{n^*} \eta \, dn \\ \implies D(n^*) &= -\frac{1}{2t(dn/dx)|_{n^*}} \int_{n_L}^{n^*} (x - x_M) \, dn. \end{aligned}$$

Это соотношение называется **уравнением Больцмана—Матано**. Оно позволяет определить D для любого n^* из экспериментального концентрационного профиля.

Осталось только найти величину x_M — положение т.н. **плоскости Матано**. Несложно видеть, что:

$$\int_{n_L}^{n_R} \eta \, dn = 0 \implies \int_{n_L}^{n(x_M)} (x - x_M) \, dn + \int_{n(x_M)}^{n_R} (x - x_M) \, dn = 0.$$

Таким образом, величину x_M можно найти, решив полученное интегральное уравнение с имеющимися экспериментальными данными.

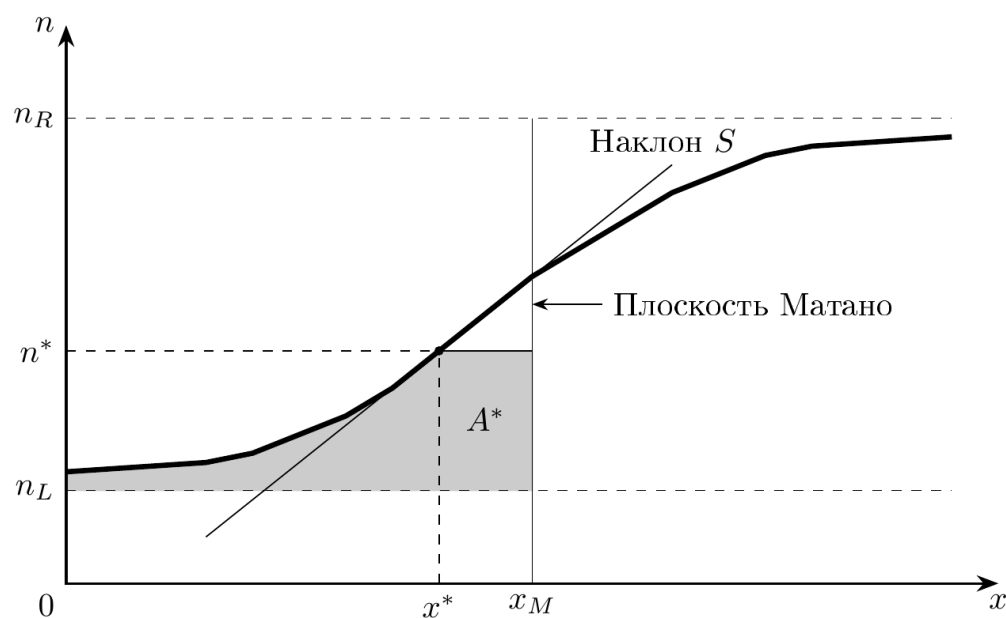


Рис. 1

Итак, для определения коэффициента взаимной диффузии из экспериментального концентрационного профиля методом Больцмана—Матано требуется:

1. Определить положение плоскости Матано x_M из интегрального уравнения выше.
2. Выбрать n^* и определить интеграл

$$A^* = \int_{n_L}^{n^*} (x_M - x) \, dn \quad \text{либо} \quad A^* = \int_{n^*}^{n_R} (x - x_M) \, dn$$

- из экспериментальных зависимостей концентрации от расстояния. Интеграл соответствует заштрихованной области A^* на рис. 1.
3. Определить градиент концентрации

$$S = \left. \frac{dn}{dx} \right|_{n^*}.$$

- S соответствует наклону кривой зависимости концентрации от расстояния в точке x^* .
4. Определить коэффициент взаимной диффузии D для $n = n^*$ из уравнения Больцмана–Матано как

$$D(n^*/n_0) = \frac{A^*}{2tS}.$$

Для получения профиля концентрации на границу контакта материалов предварительно наносят небольшое количество «меченых» атомов. Обычно это радиоактивные изотопы исследуемого вещества, по излучению которых можно оценить концентрацию в данной точке.

В задаче рассматривается случай, когда два материала приводят в контакт в плоскости $x = 0$. Изначально концентрация интересующего нас сорта частиц равна n_0 при $x > 0$ и 0 при $x < 0$. После этого материалы поддерживают в состоянии контакта в течение некоторого времени, а затем исследуют получившийся профиль концентрации.

В таблице в листе ответов приведены профили концентрации, полученные за время 0.01 года и 0.02 года соответственно. Результаты, полученные из каждого профиля, будут не совсем точными. В первом профиле влияние на результат оказывает неидеальность начального распределения концентрации. Во втором профиле эта неидеальность нивелирована длительностью выдержки, однако начинают играть роль эффекты, связанные с конечными размерами образца и влиянием его границ. Для получения максимальной точности предлагается в конце усреднить результат.

A1 ^{0.50} Определите положение плоскости Матано x_M для первого профиля.

Примечание. Интуитивно может показаться, что плоскость Матано должна находиться в начале координат (там, где исходно находились «меченые» атомы), однако в действительности это может не выполняться. Такое явление называют **эффектом Киркендалла**. Оно является следствием зависимости коэффициента взаимной диффузии от концентрации вещества.

Учитывая полученное значение x_M , укажите явно, нужно ли учитывать эффект Киркендалла в дальнейших вычислениях.

Если у Вас не получается решить этот пункт, в дальнейшем считайте $x_M = 0$.

A2 ^{1.00} Используя данные в листе ответов, найдите зависимость $A^*(n^*)/n_0$.

Примечание. Для вычисления интеграла можете воспользоваться методом трапеций. Если необходимо вычислить интеграл $\int_{x_0}^{x_0+Nh} f(x) \, dx$ функции, которая задана таблично в виде $f(x_0 + nh) = f_n$, можно с хорошей точностью вычислить его по формуле:

$$\int_{x_0}^{x_0+Nh} f(x) \, dx = h \cdot \frac{f(x_0) + f(x_0 + Nh)}{2} + h \cdot \sum_{n=1}^{N-1} f(x_0 + nh).$$

A3 ^{0.50} Используя данные в листе ответов, найдите зависимость $S(n^*)/n_0$.

Примечание. Экспериментальные данные зачастую бывают зашумлены, поэтому численно считать производные по соседним точкам невозможно. На этот случай можно воспользоваться формулой:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h}.$$

A4 ^{0.50} Определите зависимость $D(n/n_0)$ для первого профиля. В качестве единиц измерения используйте $\text{мкм}^2/\text{год}$.

A5 ^{2.50} Определите зависимость $D(n/n_0)$ для второго профиля. В качестве единиц измерения используйте $\text{мкм}^2/\text{год}$.

Примечание. В большом диапазоне n значения будут очень близки к результатам **A4**, однако вблизи $n = 0$ и n_0 возможны заметные расхождения. Это связано с большими относительными погрешностями в вычислении производных и интегралов в «хвостах» профиля. Области заметного расхождения $D(n/n_0)$ можно не учитывать при дальнейшей графической обработке.

Попробуем выяснить, почему коэффициент взаимной диффузии D зависит от концентрации. По порядку величины его можно оценить как $D \sim lv$, где v — скорость движения частиц (зависит только от температуры), а l — т.н. *длина свободного пробега* (характерное расстояние, которое частица проходит между последовательными столкновениями). Величина, обратная длине свободного пробега, оценивается как $1/l \sim \sigma n$, где n — концентрация частиц в веществе, а σ — площадь поперечного сечения частиц. Эта величина, ожидаемо, является аддитивной, если вещество состоит из частиц разных сортов.

Таким образом, в общем виде коэффициент взаимной диффузии должен вести себя как $D = 1/(a + b \cdot n/n_0)$, где a и b — некоторые положительные коэффициенты. Нахождению этих коэффициентов посвящён следующий пункт.

A6 ^{2.00} Постройте линеаризованный график для зависимости $D(n/n_0)$. Найдите численно коэффициенты a и b . Обязательно исключите из рассмотрения «плохие» точки.

Зависимость $D(n/n_0)$, полученная таким способом, может многое сказать теоретикам-материаловедам о внутренней структуре вещества и взаимодействии его атомов.

Часть В. Анизотропная автомодельная диффузия. Слоистые наноструктуры (3 балла)

Диффузия может быть не только одномерной. В простейшем случае *двумерной диффузии* второй закон Фика модифицируется и принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} n = D \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] n.$$

Как можно заметить, в такой модели диффузии отсутствует выделенное направление, т.е. она **изотропна**. Однако в общем случае это не так. Это можно учесть, сделав коэффициент диффузии разным по разным осям:

$$\frac{\partial}{\partial t}n = \left[D_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] n.$$

Так диффузия происходит, например, в некоторых наноструктурных материалах.

Рассмотрим тонкий срез наноструктуры, показанный на рис. 2. Эта «слоистая» структура состоит преимущественно из вещества 1, который с маленьким шагом h перемежается со слоями вещества 2. Вещество 2 занимает часть α суммарного объёма наноструктуры. Диффузия в веществах 1 и 2 по отдельности происходит изотропно. Однако в описанной наноструктуре на масштабах $\gg h$ диффузия происходит **анизотропно**, т.е. так, будто бы коэффициенты диффузии вдоль оси x и вдоль оси y различаются. Это свойство можно использовать для исследования свойств наноструктур и контроля их качества.

В этой части задачи будем рассматривать диффузию некоторого вещества в двумерной слоистой наноструктуре.

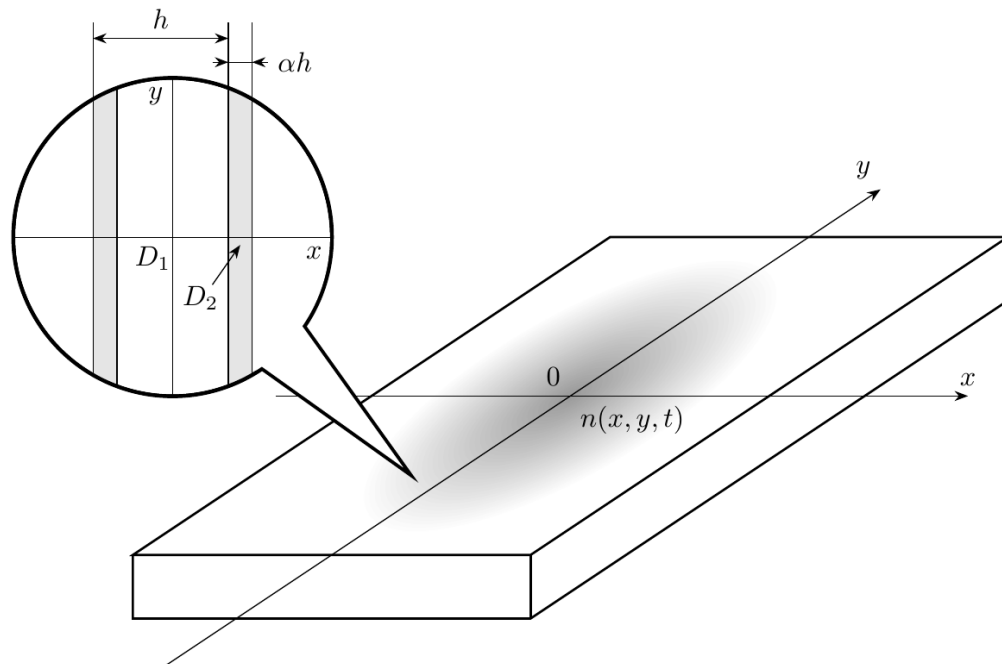


Рис. 2

Записав первый закон Фика, несложно показать, что эффективный коэффициент диффузии описанной «слоистой» структуры в направлении, параллельном плоскости слоёв (рис. 3), равен

$$D_{\parallel} = D_1 \cdot [(1 - \alpha) + \alpha \cdot D_2/D_1].$$

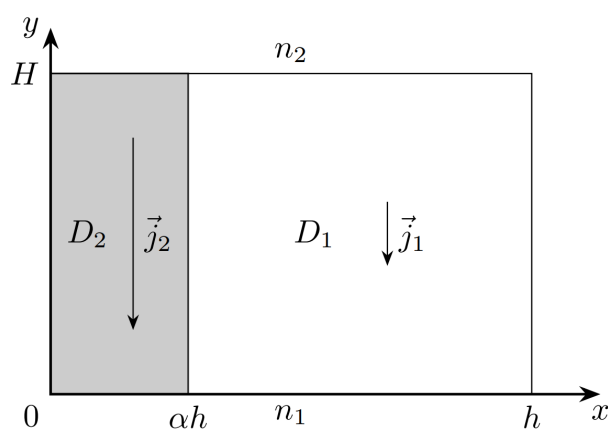


Рис. 3

Аналогично, записав первый закон Фика, несложно показать, что эффективный коэффициент диффузии описанной «слоистой» структуры в направлении, перпендикулярном плоскости слоёв (рис. 4), равен

$$D_{\perp} = D_1 \cdot \frac{D_2/D_1}{\alpha + (1 - \alpha) \cdot D_2/D_1}.$$

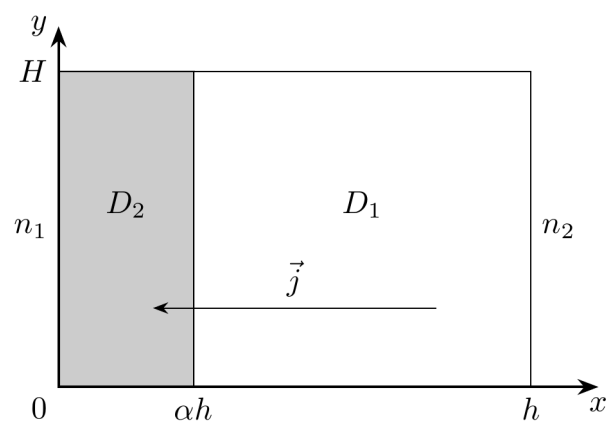


Рис. 4

B1 0.50 Какой из коэффициентов будет больше, если $D_2/D_1 > 1$: $D_{\parallel}$ или $D_{\perp}$?

Рассмотрим теперь задачу о нестационарной диффузии в такой наноструктуре.

В случае, когда коэффициент диффузии по оси x равен D_x , а по оси y — D_y , *любое начальное распределение, локализованное на масштабах a около начала координат*, через достаточно большое время $t \gg a^2/(D_x + D_y)$ перейдёт в распределение:

$$n(x, y, t) = \frac{N_0}{4\pi t \sqrt{D_x D_y}} \exp \left[-\frac{x^2}{4t D_x} - \frac{y^2}{4t D_y} \right].$$

В листах ответов приведен контурный график концентрации $n(x, y)$ в разные моменты времени.

Контурный график представляет собой семейство линий постоянной концентрации с шагом $10\% \cdot n(0, 0)$, области между которыми однородно закрашены разными оттенками серого. Масштаб наложенной сетки неизвестен и измеряется в условных единицах (у. е.).

В2^{1.50}

По приведённому контурному графику определите отношение D_y/D_x в данной системе.

В3^{0.70}

Используя выражения для $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$, получите квадратное уравнение на коэффициент заполнения α через отношение D_2/D_1 и отношение D_y/D_x .

В4^{0.30}

Найдите α численно, если известно, что в используемом материале $D_2/D_1 = 10.0$.

Примечание. Можно считать, что коэффициент заполнения $\alpha < 1/2$.

РЕ

Обработка данных

Явления переноса

Сборы ХУ

Нестационарность

Диффузия

Численное интегрирование



Website in English