

Краевая научно-практическая конференция
учебно-исследовательских работ учащихся 6-11 классов
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Математическое моделирование

**Математическая модель диффузии примесей в кристаллах методом
клеточных автоматов**

Костарева Анжелика Сергеевна,
Заякин Максим Игоревич,
11 кл., МБОУ «Лицей №1», г. Пермь,
Волегов Павел Сергеевич,
к.ф.-м.н., доцент ПНИПУ.

Пермь. 2015.

Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Концептуальная постановка задачи.....	10
Глава 2. Математическая постановка задачи.....	12
Заключение	17
Список литературы.....	18

Введение

В процессе деформирования материалов с кристаллической структурой наблюдаются различные эффекты, причиной которых является наличие и взаимодействие дефектов кристаллической решетки, а именно примесей и дислокаций. Взаимодействие внутренних дефектов вносит вклад в определение действующих напряжений кристаллической решетке на макроуровне, что является существенным фактором протекания самого процесса деформирования.

Деформации бывают двух видов: упругие, когда после прекращения действия внешних сил тело принимает первоначальные размеры и форму, и неупругие, которые сохраняются в теле после прекращения действия внешних сил, и часто называются пластическими (или остаточными). Деформации реального тела всегда пластические, так как они после прекращения действия внешних сил никогда полностью не исчезают. В работе рассматривается часть процесса деформирования между пределом текучести и пределом прочности, поскольку после предела упругости происходит изменение как внешней, так и внутренней структуры материала, а именно взаимодействие внутренних дефектов [1].

Для исследования деформации растяжения стержень из исследуемого материала при помощи специальных устройств (например, с помощью гидравлического пресса) подвергают растяжению и измеряют удлинение образца и возникающее в нем напряжение. По результатам опытов строят график зависимости напряжения в поперечном сечении стержня σ от относительного удлинения ϵ . Этот график называют диаграммой растяжения-сжатия (рис. 1). Многочисленные опыты показывают, что при малых деформациях напряжение σ прямо пропорционально относительному удлинению ϵ (участок OA диаграммы на рис. 1) – выполняется закон Гука. После достижения предела пропорциональности деформации ϵ растут не прямо пропорционально напряжениям, а быстрее. Начиная с того момента,

когда напряжения достигнут некоторой величины $\sigma_{уп}$ (участок АВ диаграммы на рис.1), деформации растут без увеличения напряжений, и на диаграмме получается участок, параллельный оси абсцисс. Это явление называется текучестью материала, а напряжение $\sigma_{уп}$ – пределом текучести. Участок диаграммы, параллельный оси абсцисс, называется площадкой текучести. Участок ВЕ от конца площадки текучести до наивысшей точки называют зоной упрочнения. Наибольшее условное напряжение, выдерживаемое образцом, называется пределом прочности, или временным сопротивлением, и обозначается $\sigma_{пч}$. Это напряжение соответствует точке Е диаграммы. Последующее растяжение образца сопровождается уменьшением растягивающей силы в силу нарушения однородной геометрии образца, в частности – появления шейки. Следовательно, предел прочности представляет собой отношение наибольшей силы, которую выдерживает образец, к первоначальной площади его поперечного сечения.

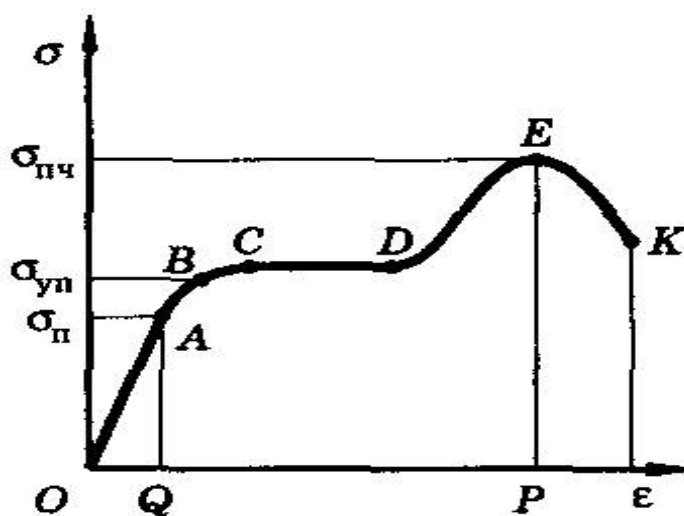


Рис.1. Диаграмма растяжения-сжатия

Прерывистая текучесть (называемая также скачкообразной деформацией) – явление неустойчивости пластического деформирования, которое обнаруживается практически для всех сплавов температурно-скоростных диапазонах деформирования. Прерывистая текучесть проявляется на деформационных кривых в виде повторяющихся

неоднородностей – ступенек или зубцов различного типа и имеет ряд общих закономерностей для различных материалов и температур. В большинстве работ по данной тематике прерывистая текучесть связывает с макро- и мезолокализацией деформации, которая для моно- и поликристаллических металлов и сплавов проявляется в виде полос сдвига [5].

Условием для появления скачков является наличие высоких деформирующих напряжений, при которых создается необходимая степень структурной микронеподнородности решетки, связанной с появлением в ней больших амплитуд локальных внутренних напряжений. Однако высокие деформирующие напряжения являются необходимым, но недостаточным условием существования скачков. Во многих случаях при высоком уровне напряжений, приложенных к кристаллу, скачки не возникают, и лишь понижение температуры приводит к их появлению.

Основные закономерности скачкообразной деформации могут быть проиллюстрированы на примере поликристаллического алюминия (рис. 2).

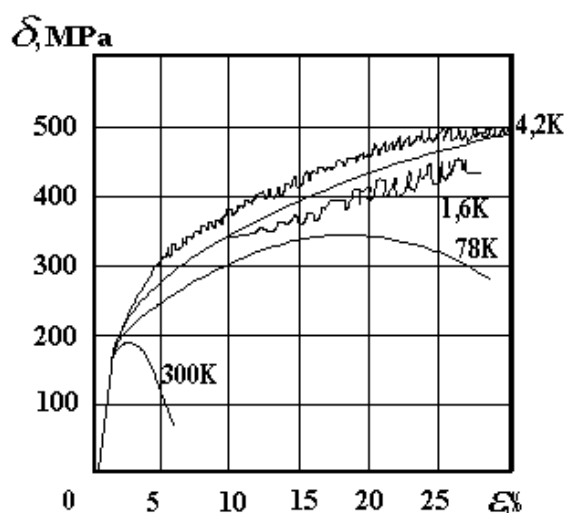


Рис. 2. Диаграмма скачкообразной деформации поликристаллического алюминия [4]

Основной причиной пластической деформации является движение дислокаций – линейных дефектов или нарушений кристаллической решетки

твёрдого тела. Наличие дислокаций существенно влияет на механические и другие физические свойства твёрдого тела.

Выделяют два основных типа дислокаций: краевые (рис.3) и винтовые (рис.4). Дислокации смешанного типа являются комбинацией указанных двух типов. Образование краевой дислокации можно представить как результат удаления одной полуплоскости из кристаллической решётки в середине кристалла. В этом случае окружающие дефект плоскости уже не будут прямыми, однако они будут огибать границу полуплоскости так, что на гранях кристалла структура решетки не будет нарушена и дефект не будет виден. Винтовая дислокация получена при помощи частичного сдвига по плоскости Q вокруг линии EF (рис.4). На поверхности кристалла образуется ступенька, проходящая от точки E до края кристалла. Такой частичный сдвиг нарушает параллельность атомных слоев, кристалл превращается в одну атомную плоскость, закрученную по винту в виде полого геликоида вокруг линии EF, которая представляет границу, отделяющую часть плоскости скольжения, где сдвиг уже произошел, от части, где сдвиг не начинался. Вдоль линии EF наблюдается макроскопический характер области несовершенства, в других направлениях ее размеры составляют несколько периодов. Поскольку в процессе деформирования твердых тел с кристаллической структурой наблюдаются различные эффекты, препятствующие получению совершенных поверхностей изделия, обсуждение и исследование взаимодействия внутренних дефектов, непосредственно влияющих на возникновение эффектов, является актуальной задачей [2].

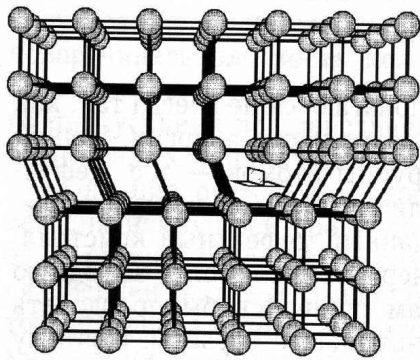


Рис 3. краевая дислокация

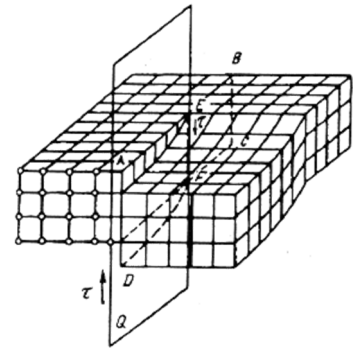


Рис 4. винтовая дислокация

Вакансия (от лат. *vacans* – пустующий, свободный) – дефект кристалла, представляющий собой узел, в котором отсутствует атом (ион). Иначе говоря, вакансия — место, где в случае идеального кристалла должен располагаться атом (ион), но в действительности его в этом положении нет. В зависимости от заряда отсутствующего иона говорят о катионных и анионных вакансиях. Если на месте вакансии в идеальном кристалле располагается положительный ион, то вакансия называется катионной, если отрицательный — анионной [5].

Примесные атомы могут размещаться в кристаллической решетке двумя способами: либо в узлах решетки, либо внедряясь в междоузлия. Также они имеют пять валентных электронов, тогда как в атомах чистого германия их всего четыре. При комнатной температуре почти все дополнительные электроны являются свободными. Примесные атомы быстро и равномерно распределяются в объеме расплава под действием диффузии, конвекционных токов и хорошего перемешивания расплава, на вращательное движение которого накладывается вертикальное движение вытягиваемого кристалла.

Так же дадим определение концентрации это есть величина, определяющая содержание компонента в смеси, растворе, сплаве. Способы выражения концентрации различны. Долевая концентрация по массе — процентное отношение массы компонента к общей массе смеси (весовые %).

Атомная (молярная) долевая концентрация— это процентное отношение содержащихся в смеси грамм-атомов компонента к общему количеству грамм-атомов смеси (атомные, или молярные, %). Объёмная долевая концентрация—процентное отношение объёма компонента к общему объёму системы (объёмные %). Концентрация жидких систем часто выражают массой вещества, растворённого в 100 г или в 1 л растворителя, а также числом молей вещества в 1000 молей растворителя. В учении о результатах пользуются понятиями молярности (число молей вещества в 1 литре раствора) и моляльности (число молей вещества в 1 кг растворителя).

В работе будет рассматриваться процесс диффузии примесей в кристаллах. Все виды диффузии подчиняются одним законам. Скорость диффузии пропорциональна площади поперечного сечения образца, а также разности концентраций, температур или зарядов (в случае относительно небольших величин этих параметров).

Так, тепло будет в четыре раза быстрее распространяться через стержень диаметром в два сантиметра, чем через стержень диаметром в один сантиметр. Это тепло будет распространяться быстрее, если перепад температур на одном сантиметре будет 10 С вместо 5 С. Скорость диффузии пропорциональна также параметру, характеризующему конкретный материал. В случае тепловой диффузии этот параметр называется теплопроводность, в случае потока электрических зарядов — электропроводность. Количество вещества, которое диффундирует в течение определённого времени, и расстояние, проходимое диффундирующим веществом, пропорциональны квадратному корню продолжительности диффузии.

Диффузия представляет собой процесс на молекулярном уровне и определяется случайным характером движения отдельных молекул. Скорость диффузии в связи с этим пропорциональна средней скорости молекул. В случае газов средняя скорость малых молекул больше, а именно она обратно

пропорциональна квадратному корню из массы молекулы и растёт с повышением температуры. Диффузионные процессы в твёрдых телах при высоких температурах часто находят практическое применение. Например, в определённых типах электронно-лучевых трубок (ЭЛТ) применяется металлический торий, продиффундировавший через металлический вольфрам при 2000 °С.

Если в смеси газов масса одной молекулы в четыре раза больше другой, то такая молекула передвигается в два раза медленнее по сравнению с её движением в чистом газе. Соответственно, скорость диффузии её также ниже. Эта разница в скорости диффузии лёгких и тяжёлых молекул применяется, чтобы разделять субстанции с различными молекулярными весами. В качестве примера можно привести разделение изотопов. Если газ, содержащий два изотопа, пропускать через пористую мембрану, более лёгкие изотопы проникают через мембрану быстрее, чем тяжёлые. Для лучшего разделения процесс производится в несколько этапов. Этот процесс широко применялся для разделения изотопов урана (отделение ^{235}U от основной массы ^{238}U). Поскольку такой способ разделения требует больших энергетических затрат, были развиты другие, более экономичные способы разделения. Например, широко развито применение термодиффузии в газовой среде. Газ, содержащий смесь изотопов, помещается в камеру, в которой поддерживается пространственный перепад (градиент) температур. При этом тяжёлые изотопы со временем концентрируются в холодной области [6].

Целью исследования является разработка и исследование математической модели, позволяющей описывать распространение вакансий в кристаллах, которые влияют на изменение свойств твердого тела с кристаллической структурой.

Модель должна позволять описывать процесс распространения примесей в кристаллах за счет неоднородного распределения примесей и напряжений.

Входные данные модели включают коэффициент диффузии, а также начальное распределение примесей в исследуемой области материала.

Глава 1. Концептуальная постановка задачи

Чтобы решить поставленную задачу, будет использоваться имитационный подход, так как для многих сложных систем при построении аналитических моделей исследователю зачастую приходится идти на серьезные упрощения, чтобы получить представление о некоторых общих свойствах моделируемой системы [2]. Моделируемая система может быть настолько сложна, а поведение ее – так многообразно и непредсказуемо, что принятая система гипотез может приводить не только к существенным количественным, но и качественным отличиям результатов моделирования от поведения системы в реальных условиях. При этом повышение степени адекватности модели может оказаться невозможным по многим причинам: вследствие неразвитости существующих аналитических и численных методов, невозможности построения аналитического описания поведения отдельных элементов системы, или взаимодействия между элементами, и так далее. В нашей ситуации аналитические методы имеются, но математические процедуры трудно реализуемы, сложны и трудоемки.

В контексте поставленной задачи удобно применить имитационный подход к моделированию с использованием клеточного автомата (устройство, которое без непосредственного участия человека выполняет процессы приема, преобразования и передачи энергии, материалов или информации в соответствии с заложенной в него программой), так как такие модели позволяют учесть наибольшее количество реальных факторов, влияющих на поведение исследуемой системы и представлять результаты в наиболее наглядном виде. Клеточный автомат в данной ситуации удобен, чтобы пронаблюдать диффузионные эффекты в наиболее наглядном виде. А описание данной задачи математическими уравнениями очень ресурсоемкий процесс.

Клеточный автомат можно представить, как регулярную таблицу клеток, каждая из которых может находиться в конечном числе возможных состояний.

Имитационная модель клеточного автомата подчиняется следующим гипотезам:

- состояние каждой ячейки обновляется в результате выполнения последовательности дискретных постоянных шагов во времени (тактов);
- переменные в каждой ячейке изменяются одновременно, исходя из значений переменных на предыдущем шаге;
- правило определения нового состояния ячейки зависит от локальных значений ячеек из некоторой окрестности данной ячейки, а также от граничных условий.

В работе будет рассматриваться материал с кубической кристаллической решёткой, большинство металлов имеют такую структуру. Мы выбираем ячейку в виде шестиугольника (рис.5), потому что примеси распространяются по направлению трех осей (рис.7). В связи с тем, что вокруг дислокаций может находиться разное количество примесей, будем считать, что состояние ячейки характеризуется значением концентрации этих примесей. Соседями будут являться шесть клеток вокруг, этой шестиугольной клетки (рис.6). Мы случайным образом задали начальное количество концентрации.

Для расчета концентрации в ячейке необходимо посчитать среднее арифметическое концентраций в соседних ячейках.

Правила клеточного автомата:

1. Концентрация изменяется в диапазоне от нуля до единицы.
2. Концентрация в клетке меняется по правилу, на каждом шаге концентрация в ячейке есть среднее арифметическое концентраций в соседних ячейках по модулю.

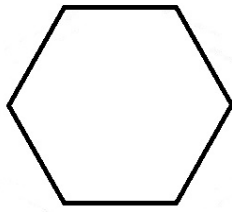


Рис.5. Вид клетки

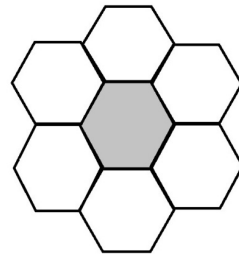


Рис.6. Окрестность клетки

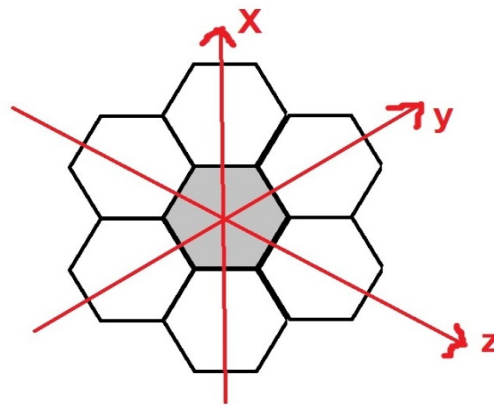


Рис.7. К правилам клеточного автомата

Глава 2. Математическая постановка задачи

Проведем оценку скорости диффузии множества атомов через определенную плоскость решетки. В качестве модели такого движения рассмотрим движение атомов в простой кубической решетке (рис. 8). Выделим две соседние атомные плоскости, например, 1 и 2. Мысленно разделим кристалл на тонкие слои с поперечным сечением L и толщиной d . Пусть некоторое количество атомов в каждой плоскости приходится количество атомов примеси, например, N_1 в плоскости 1 и N_2 в плоскости 2. В процессе диффузии атомы движутся через плоскость A в обоих

направлениях. В зависимости от определенных условий результирующий поток атомов направлен либо в одну, либо в другую сторону. Этот результирующий поток и требуется рассчитать.

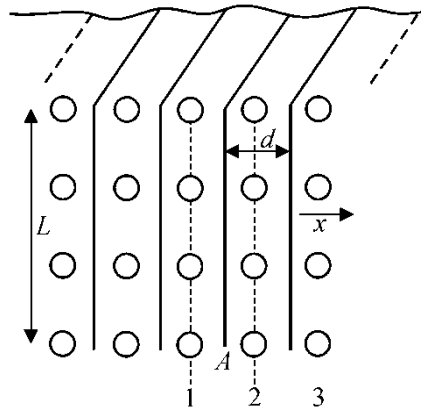


Рис.8. Геометрическая схема диффузии в объеме простого кубического кристалла

Введем несколько допущений, а также две новые переменные C_1 и C_2 – объемные концентрации атомов примесей в плоскостях 1 и 2. Тогда $C_1 = \frac{N_1}{L^2 d}$

и $C_2 = \frac{N_2}{L^2 d}$, где $L^2 d$ – объем выделенного атомного слоя. Каждый атом

примеси совершает в среднем один прыжок за $\frac{1}{f}$ секунд. Допустим, что

атомы могут с одинаковой вероятностью совершать прыжки либо вправо, либо влево. После одного прыжка атом, находившийся прежде в плоскости 2,

перейдет либо в плоскость 1, либо в плоскость 3. Если каждый атом примеси

совершит только один прыжок, то половина атомов из числа N_1 , находившихся в плоскости 1, переместится в одном направлении.

Следовательно, за период времени $\frac{1}{f}$ плоскость A слева направо пересечет

$\frac{1}{2N_1}$ атомов. Аналогично за тот же период времени $\frac{1}{2N_2}$ атомов пройдет

через плоскость справа налево. Результирующее количество атомов примеси

$\frac{dN}{dt}$, проходящих за 1 секунду через плоскость A, в точности равно разности

между этими двумя потоками:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{2}(N_2 - N_1) = -\frac{f}{2}L^2d(C_2 - C_1), \quad (1)$$

где dN обозначает результирующее количество атомов, движущихся в направлении слева направо, а $C_1 > C_2$. Концентрации C_1 и C_2 можно связать друг с другом через градиент концентрации $\frac{dC}{dx}$. Тогда

$$C_2 - C_1 = \frac{dC}{dx}d,$$

следовательно,

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{2}L^2d^2 \frac{dC}{dx} \text{ или } \frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -\frac{d^2}{2} \frac{dC}{dx}.$$

Опять примем

$$\frac{fd^2}{2} = D, \text{ тогда } \frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -D \frac{dC}{dx}. \quad (2)$$

Левая часть уравнения (1) представляет собой результирующее количество атомов, проходящих в секунду через единицу поперечного сечения плоскости A . Эта величина называется плотностью потока диффундирующих атомов. Постоянная D выражается точно таким же соотношением, как и при анализе одномерного движения атомов уравнение (1).

Учтем теперь то, что диффундирующие атомы могут двигаться в трех направлениях. Рассмотрим простую кубическую структуру. Каждый атом может поменяться местами с любым из своих шести ближайших соседей (рис.9), но только один из шести прыжков переведет атом из плоскости 2 в плоскость 1.

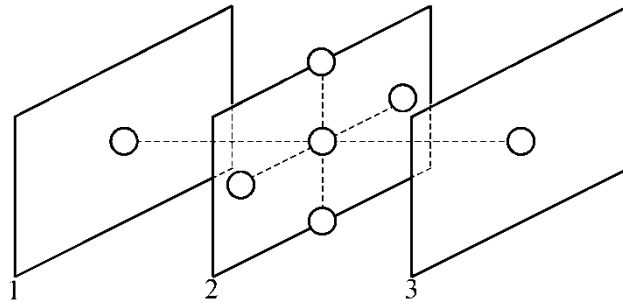


Рис.9. Геометрическая схема обмена мест с шестью ближайшими соседями в простой кубической решетке

Следовательно, уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{6} L^2 d^2 (C_2 - C_1), \quad (3)$$

и

$$\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (4)$$

где

$$D = d^2 \frac{f}{6}.$$

Обозначим плотность потока диффундирующих атомов $\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = J$, тогда уравнение (4) можно представить в виде

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}. \quad (5)$$

Выражение (5) широко известно как *первый закон Фика* для диффузии в изотропной среде. В общем случае диффузия анизотропна, поэтому коэффициент диффузии D зависит от направления и представляет собой тензор второго ранга.

Второй закон Фика учитывает то, что поток атомов в процессе диффузии может меняться, т. е. принимает во внимание нестационарность потока. При этом скорость накопления диффундирующего вещества в данном объеме является разностью между входящим и выходящим потоками за единичное время. Для двух параллельных плоскостей, площадь каждой из которых равна единице, а расстояние между ними dx , поток через первую плоскость будет соответствовать выражению (5), а через вторую –

$$J + \frac{dJ}{dx} = -D \frac{dC}{dx} - \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right). \quad (6)$$

Разность этих двух потоков составляет:

$$\frac{dJ}{dx} = -\frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right). \quad (7)$$

При условии не зависящего от концентрации коэффициента диффузии получим *второй закон Фика* для одномерной диффузии в дифференциальной форме:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}. \quad (8)$$

Концентрация C здесь зависит от времени t и от глубины диффузии x .

Для диффузии в двухмерном пространстве второй закон Фика принимает вид

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{d^2 C}{dy^2} \right). \quad (9)$$

Большинство экспериментальных методов измерения коэффициента диффузии D основано на создании условий, близких к макроскопическому одномерному перемещению атомов. Расчет коэффициента диффузии D по экспериментальным данным проводится с помощью закона Фика или одной из его модификаций. Типичный эксперимент состоит в нанесении слоя радиоактивных атомов (путем выпаривания раствора или гальваническим покрытием) на чистую плоскую поверхность твердого тела, для которого требуется определить коэффициент диффузии. Затем твердое тело нагревается до температуры, при которой нужно определить коэффициент диффузии D , и выдерживается в этих условиях в течение времени t , достаточно длительного для диффузии радиоактивных атомов на заметную глубину (чтобы среднеквадратичное значение X было, например, порядка 0,5 мм). Потом измеряется концентрация радиоактивных атомов на различном расстоянии вглубь от поверхности твердого тела. Эти измерения основаны на определении радиоактивности тонких слоев твердого тела, которые

«сошлифовываются» с помощью какого-нибудь механического приспособления[7].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \quad (10)$$

Заключение с результатами.

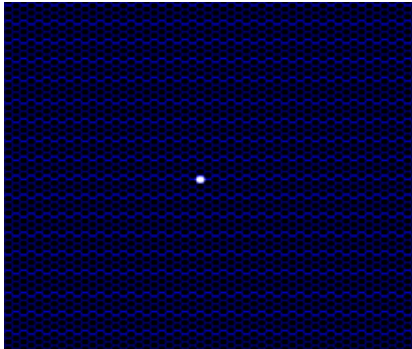


Рис.10 . Клеточный автомат

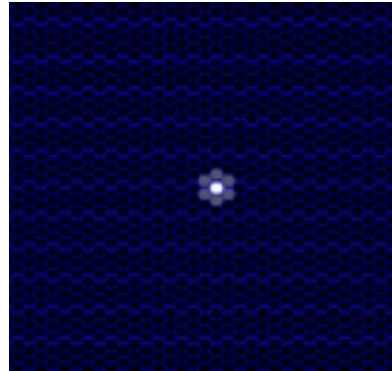


Рис.11. Клеточный автомат 2

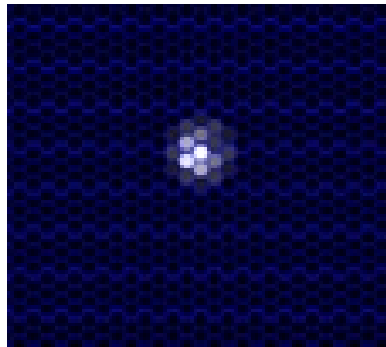


Рис.12.Клеточный автомат 3

В заключении хотелось бы сказать, что в работе был изучен эффект Портвена- Ле Шателье, построена математическая модель при помощи клеточного автомата, отображающая распространение примесей в кристаллах. Пока клеточный автомат находится в разработке. На картинках (рис.10, рис.11, рис.12) вы можете увидеть результаты работы.

Список литературы

1. Деформация-URL:<https://ru.wikipedia.org/wiki/Деформация>
2. Трусов П.В. Введение в математическое моделирование. – М.: Логос. – 2007. – 55 с.
3. Прерывистая текучесть-
URL:<http://www.heuristic.su/effects/catalog/est/byId/description/1077/index.html>
4. Трусов П.В., Чечулина Е.А. Прерывистая текучесть: физические механизмы, экспериментальные данные, макрофеноменологические модели// Вестник ПНИПУ. Механика. – 2014. – №3. – С.186-232.
5. Вакансия- URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Вакансия_\(физика\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Вакансия_(физика))
6. Диффузия- URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Диффузия>
7. 2 закон Фика-URL: http://dssp.petrso.ru/p/tutorial/ftt/Part3/part3_4_2.htm