

CRYSTAL-LATTICE DEFECTS

PACS numbers: 61.43.Dg, 61.72.jd, 66.10.C-, 66.30.Fq, 66.30.H-

Термодифузія вакансій в чистих металах

А. І. Карасевський, А. Ю. Наумук

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Досліджено дифузію вакансій у полі градієнта температури. Показано, що причиною термодифузії є неоднорідний розподіл температури у середовищі, який призводить до просторової асиметрії активаційного процесу перенесення атомів і викликає дифузійний потік атомів, спрямований уздовж градієнта температури. Одержано рівняння термодифузії вакансій у середовищі, та знайдено його розв'язок для випадку стаціонарного градієнта температури. Показано, що виникнення градієнта температури у кристалі призводить до переміщення вакансій з холодної у гарячу область кристала, а за деяких умов призводить до відтоку вакансій з об'єму кристала.

Ключові слова: термодифузія, градієнт температури, вакансії, термоактивація.

The diffusion of vacancies in the temperature gradient field is considered. As shown, the cause of thermal diffusion is an inhomogeneous temperature distribution in the medium, which leads to spatial asymmetry of the activation process of atom transfer and causes a diffusion flux of atoms directed along the temperature gradient. The equation of thermal diffusion of vacancies in a medium is obtained, the solution of which is given in the case of a stationary temperature gradient. As shown, the appearance of a temperature gradient in the crystal leads to the movement of vacancies from the cold to the hot region of the crystal and in some cases, leads to the vacancies outflow from a

Corresponding author: Artem Yuriyovych Naumuk
E-mail: artem.naumuk@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. I. Karasevskii and A. Yu. Naumuk, Thermodiffusion of Vacancies in Pure Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 12: 1667–1680 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.12.1667](https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1667).

crystal bulk.

Key words: thermal diffusion, temperature gradient, vacancies, thermal activation.

(Отримано 26 вересня 2020 р.; остаточн. варіант — 2 листопада 2020 р.)

1. ВСТУП

Термодифузію, тобто перенесення компонентів середовища, ініційоване градієнтом температури, відкрита Людвігом у 1856 році і з 1879 року ретельно досліджувалася Соре у різних сольових розчинах (детальний огляд ефектів, пов'язаних з термодифузією, приведено в [1]). Згодом було встановлено прояв ефектів термодифузії у багатокомпонентних рідинах і газах, серед яких найбільш яскравим прикладом є використання ефекту термодифузії на етапі поділу і збагачення ^{235}U , який здійснювали під час виконання Мангеттенського проєкту [2]. Термодифузію у твердих тілах вперше детально досліджено у стопі заліза з вуглецем, що містить $\sim 0,02\%$ вуглецю за температури зразка $\sim 700^\circ\text{C}$ [3]. Під час нагрівання одного з кінців зразка до температури $\sim 900^\circ\text{C}$ концентрація вуглецю на гарячому кінці зразка зростала до $\sim 0,92\%$, що природно пов'язати з дифузією атомів Карбону з холодної у гарячу область металу. Подальші дослідження термодифузійних процесів у розбавлених твердих стопах Co, Ge, Ag, Au в міді; Ag і Tl в золоті та Au у сріблі показали значну сегрегацію домішкових атомів на холодній (Ag і Au) або гарячій (Co, Ge) стороні мідного зразка [4]. Розвиток мікроелектроніки виявив негативний вплив термодифузії на формування мікросхем. Встановлено, що причиною відмови мікросхем може бути термодифузія компонентів лютця у тіло мікросхеми [5, 6].

Основним теоретичним методом дослідження термодифузійних процесів у середовищі є метод нерівноважної термодинаміки [7–10], в якому встановлюється лінійний зв'язок між потоками певних властивостей і силами, пропорційними градієнту цих властивостей. Використання статистичних методів [9–11] дозволило визначити явний вигляд коефіцієнтів у рівняннях термодифузії.

Градієнт температури у багатокомпонентному середовищі ініціює термодифузійний потік компонентів середовища, спрямований уздовж градієнта температури [7–11]. У разі кристалів, однією з таких компонент, завжди присутніх у твердому тілі, є вакансії, які відносно легко дифундують по кристалу, що забезпечує самодифузію його атомів.

У статті одержано явний вираз для рівняння термодифузії вакансій і знайдено перерозподіл вакансій у кристалі в полі градієнта температури. Необхідно зазначити, що термодифузійні процеси мо-

жуть призводити до відтоку з об'єму середовища різного роду дефектів або домішкових атомів, тобто створення градієнта температури у багатокомпонентному середовищі призводить до очищення середовища і перебудови його мікроструктури [12].

Внаслідок того, що створення значного градієнта температури можливе лише у відносно невеликих областях середовища, або в кристалах малих розмірів, у даній роботі розглянуто термодифузцію вакансій на прикладі тонкої кристалічної пластини товщиною l , поверхня якої знаходиться за різної температури.

2. ТЕРМОДИFUЗІЯ ВАКАНСІЙ

Атом, сусідній з вакансією, внаслідок теплової флуктуації може подолати потенційний бар'єр і помінятися місцями з вакансією. Імовірність такого переходу атома у певну сусідню вакансію за одиницю часу за формулою [13]

$$W(T) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta v}{kT}}. \quad (1)$$

Тут τ_0 — середній час переходу атома через потенційний бар'єр, Δv — висота потенційного бар'єра. Якщо у металі створюється градієнт температури, то в середовищі виникає два типи потоків дефектів — термодифузійний потік, обумовлений градієнтом температури, і концентраційний, обумовлений неоднорідним розподілом дефектів у кристалі. Щоб показати це, виділимо у кубічному кристалі два плоских шари, кожен завтовшки a , які перпендикулярні осі x і безпосередньо примикають один до одного.

Нехай об'ємна щільність вакансій у першому шарі $c(x)$, а у другому шарі $c(x + \Delta x)$, тоді $s(x) = ac(x)$ і $s(x + \Delta x) = ac(x + \Delta x)$ — щільність дефектів на одиницю площі поверхні кожного з шарів. Будемо вважати, що температура першого шару I дорівнює T , а температура шару II

$$T + \Delta T, \quad \text{де } \Delta T = \frac{\partial T}{\partial x} \Delta x.$$

В одиницю часу з одиничної площі шару I у сусідній шар II перейде

$$f_{I \rightarrow II} = s(x)W(T + \Delta T) \quad (2)$$

вакансій. Одночасно необхідно враховувати, що перехід вакансій з шару I у шар II обумовлений переходом атома з шару II, температура якого $T + \Delta T$, у шар I.

Кількість вакансій, що здійснює зворотний перехід, дорівнює

$$f_{\text{II} \rightarrow \text{I}} = s(x + \Delta x) W(T). \quad (3)$$

Результуючий потік вакансій дорівнює

$$j(x) = f_{\text{I} \rightarrow \text{II}} - f_{\text{II} \rightarrow \text{I}} = s(x) W(T + \Delta T) - s(x + \Delta x) W(T). \quad (4)$$

Зміна температури під час переходу з шару I у шар II у лінійному наближенні по Δx дорівнює

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial x} \Delta x,$$

з урахуванням чого одержуємо:

$$j(x) = -D_v \frac{\partial c}{\partial x} + D_v \left(\frac{\Delta v}{k T} \right) \left(\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) c(x), \quad (5)$$

де

$$D_v = \frac{a^2}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta v}{k T}} \quad (6)$$

— коефіцієнт дифузії вакансій, a — міжатомна відстань, в (5) також вважається, що $\Delta x = a$.

Величину

$$D_T = D_v \left(\frac{\Delta v}{k T^2} \right) \quad (7)$$

прийнято називати коефіцієнтом термодифузії (див, [8–11]).

Необхідно зазначити, що подібне рівняння для опису термодифузії домішки (змінено знак перед другим доданком у (5)) наведено у [8], [11].

Обмежимося у даній роботі лінійною залежністю температури зразка від координати x , що значно спрощує розгляд термодифузії дефектів у зразку і дозволяє, в явному вигляді, описати механізм термодифузії вакансій у середовищі.

$$T(\eta) = T_0 (1 + \alpha \eta), \quad (8)$$

де безрозмірна величина $\eta = x/l$, $\alpha > 0$, ($0 \leq \eta \leq 1$).

3. РІВНЯННЯ ТЕРМОДИFUЗІЇ ВАКАНСІЙ

Якщо у кристалічній пластині з рівноважною концентрацією дефектів c_0 створюється неоднорідний розподіл температури, то внаслі-

док термодифузійного процесу в середовищі встановлюється неоднорідний розподіл дефектів. Процес перерозподілу дефектів описують рівнянням

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}, \quad (9)$$

яке для одновимірного випадку з урахуванням (5), можна записати як

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D_v(x) \left(c_{xx}(x) + B(x) \left((2 - B(x)) \frac{T_x^2(x)}{T^2(x)} - \frac{T_{xx}(x)}{T(x)} \right) c(x, t) \right), \quad (10)$$

де $B(x) = \frac{\Delta v}{kT(x)}$.

За лінійної залежності $T(x)$ (8) вираз (10) перепишемо у простішому вигляді:

$$\frac{\partial c(\eta, t)}{\partial t} = a_0^2 \frac{\partial^2 c(\eta, t)}{\partial \eta^2} + F(\eta, t) c(\eta, t), \quad (11)$$

$$F(\eta, t) = a_0^2 B_0 \alpha^2 q(\eta). \quad (12)$$

У цьому випадку $F(\eta, t)$ — термодифузійна рушійна сила, що діє на вакансії

$$q(\eta) = \frac{2}{(1 + \alpha\eta)^3} - \frac{B_0}{(1 + \alpha\eta)^4}, \quad a_0^2 = \frac{D_v}{l^2}, \quad B_0 = \frac{\Delta v}{kT_0}.$$

Необхідно відзначити, що під час одержання рівнянь (10) і (11) у виразі (9) враховано залежність коефіцієнта дифузії (6) від температури, що фактично і є причиною термодифузійного переміщення вакансій.

3.1. Непроникні границі

Припустимо, що до створення градієнта температури у зразку був однорідний розподіл вакансій з концентрацією c_0

$$c(\eta, 0) = c_0. \quad (13)$$

Розглянемо спочатку випадок, коли межі кристала непроникні і термодифузійні потоки дефектів через межі зразка відсутні. Незважаючи на деяку штучність таких граничних умов (вони реалізуються, наприклад, для створення аморфних наночарів на поверхнях пластини), ці умови широко використовують у літературі

(див., наприклад, [9, 10]), так як дозволяють легко одержати аналітичні вирази для розподілу домішок або дефектів у зразку, та встановити зв'язок між параметрами, які характеризують процес термодифузії.

Розв'язок рівняння (11) можна шукати у вигляді суми стаціонарного $c_s(\eta)$ ($t \rightarrow \infty$) та нестационарного $u(\eta, t)$ розподілів вакансій:

$$c(\eta, t) = c_s(\eta) + u(\eta, t). \quad (14)$$

Рівняння для визначення $c_s(\eta)$ випливає з (11) та умови $\frac{\partial c(\eta)}{\partial t} = 0$

$$\frac{\partial^2 c_s(\eta)}{\partial \eta^2} + B_0 \alpha^2 q(\eta) c_s(\eta) = 0. \quad (15)$$

Розв'язок рівняння (15) можна записати у вигляді

$$c_s(\eta) = e^{-\frac{B_0}{1+\eta\alpha}} \left[c_1 + \frac{c_2}{\alpha} \left(e^{\frac{2B_0}{1+\eta\alpha}} (1 + \eta\alpha) + 2B_0 \int_{\frac{2B_0}{1+\eta\alpha}}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \right) \right], \quad (16)$$

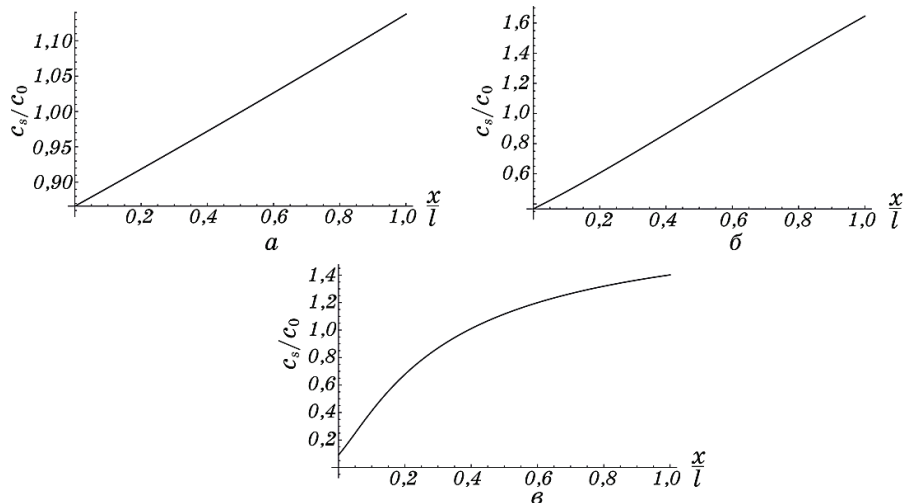


Рис. 1. Залежність приведеної величини концентрації вакансій c_s/c_0 від η (19) за різних значень градієнта температури $\nabla T = T_0\alpha/l$ ($B_0 = 5$); $\alpha = 0,1$ (а), $\alpha = 1$ (б), $\alpha = 10$ (в).

Fig. 1. Dependence of the given value of concentration of vacancies c_s/c_0 from η (19) at different values of the temperature gradient $\nabla T = T_0\alpha/l$ ($B_0 = 5$); $\alpha = 0.1$ (a), $\alpha = 1$ (б), $\alpha = 10$ (в).

де c_1 і c_2 — сталі інтегрування. У стаціонарному стані потік вакансій через межі зразка ($\eta = 0$, $\eta = 1$) відсутній, тобто

$$j(0, t) = j(1, t) = 0. \quad (17)$$

Потік (5) з урахуванням (8) має вигляд

$$j(\eta, t) = -\frac{D_v}{l} \left(\frac{\partial c(\eta, t)}{\partial \eta} - \frac{B_0 \alpha}{(1 + \alpha \eta)^2} c(\eta, t) \right) \quad (18)$$

— термодифузійний потік дефектів.

Умови (17) виконуються для рівняння (16), коли $c_2 = 0$. Якщо швидкість термодифузійного процесу перевищує швидкість народження вакансій в об'ємі кристала, що не покидають кристал, то c_1 визначають з умови сталості загальної кількості дефектів у зразку

$$c_s(\eta) = c_0 e^{-\frac{B_0}{(1+\alpha\eta)}} \left(\int_0^1 e^{-\frac{B_0}{(1+\alpha x)}} dx \right)^{-1}, \quad (19)$$

де

$$\int_0^1 e^{-\frac{B_0}{(1+\alpha x)}} dx = \frac{1}{\alpha} e^{-B_0 \left(1 + \frac{1}{1+\alpha}\right)} \left[e^{B_0} - e^{\frac{B_0}{1+\alpha}} + e^{B_0 \alpha} - \right. \\ \left. + B_0 e^{-B_0 \left(1 + \frac{1}{1+\alpha}\right)} \left(\int_{B_0}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt + \int_{\frac{B_0}{1+\alpha}}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \right) \right].$$

На рисунку 1 показано залежність стаціонарного розподілу концентрації вакансій за різної величини градієнта температури.

Нестаціонарний розподіл вакансій $u(\eta, t)$ визначаються рівнянням (11)

$$\frac{1}{\alpha_0^2} \frac{\partial u(\eta, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(\eta, t)}{\partial \eta^2} + B_0 \alpha^2 q(\eta) u(\eta, t), \quad (20)$$

з граничними умовами (17), які можна записати як

$$\left. \frac{\partial u(\eta, t)}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} - B_0 \alpha u(0, t) = 0, \quad (21)$$

$$\left. \frac{\partial u(\eta, t)}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} - \frac{B_0 \alpha}{(1 + \alpha)^2} u(1, t) = 0. \quad (22)$$

Враховуючи (14), початкова умова (13) набуває вигляду:

$$u(\eta, 0) = c_0 - c_s(\eta). \quad (23)$$

Розв'язок рівняння (20) методом розділення змінних [14]

$$u(\eta, t) = T(t) Y(\eta) \quad (24)$$

веде до рівнянь

$$T(t) = e^{-\frac{t}{\tau_s}}, \quad (25)$$

$$\frac{\partial^2 Y(\eta)}{\partial \eta^2} + (B_0 \alpha^2 q(\eta) + \lambda) Y(\eta) = 0 \quad (26)$$

розв'язки яких $Y(\eta)$ повинні задовольняти граничним умовам

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} - B_0 \alpha Y(0) = 0, \quad (27)$$

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} - \frac{B_0 \alpha}{(1 + \alpha)^2} Y(1) = 0, \quad (28)$$

де λ — власне значення розглядуваної крайової задачі.

$$\tau_s = \frac{1}{\lambda a_0^2} = \frac{\tau_0}{\lambda} \frac{l^2}{a^2} \exp \left[\frac{B_0}{(1 + \alpha)} \right] \quad (29)$$

— характерний час встановлення стаціонарного розподілу концентрації вакансій у кристалі в полі градієнта температури. З огляду на (14), (24) та (25) розподіл вакансій у кристалі можна записати у вигляді

$$c(\eta, t) = c_s(\eta) + Y(\eta) e^{-\frac{t}{\tau_s}}. \quad (30)$$

З (30) та (13) одержуємо загальний вираз для концентрації дефектів у зразку з непроникними границями

$$c(\eta, t) = c_s(\eta) + (c_0 - c_s(\eta)) e^{-\frac{t}{\tau_s}}. \quad (31)$$

На рисунку 2 показано залежність відносної зміни концентрації вакансій у зразку $c_s(\eta)/c_0$, що представлена через певні проміжки часу. Рисунок 2 показує, що створення температурного градієнта у зразку призводить до перерозподілу вакансій і збагачення вакансіями гарячої області зразка.

Величина τ_s (29) визначається власним значенням λ крайової задачі, яке знаходиться з рішення рівняння (26) та граничних умов (27), (28).

За відносно невеликих значень параметра $\alpha \leq 1$, вираз $q(\eta)$ (12) можна розкласти в ряд по $\eta \leq 1$ й шукати розв'язок рівняння (26) у вигляді рядів. Після цього з розв'язку рівняння (26) і граничної умови (28) одержуємо λ . Так для $\alpha = 0,3$, $B_0 = 5$ одержуємо $\lambda = 12,23$. Характерний час дифузійної релаксації вакансій (29) у полі градієнта температури за $\alpha = 0,3$, $\lambda = 12,23$, $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-13}$ с, $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $l = 10^{-1}$ см, $B_0 = 5$, становить $\tau_s = 10$ с.

3.2. Напівпроникна межа

Термодифузійна поведінка вакансійної підсистеми кристала суттєво змінюється, коли одна з меж кристалічної пластини, наприклад, верхня стає проникною для вакансій. Припустимо, що на поверхні ($x = l$) відбувається «анігіляція» об'ємних вакансій з поверхневими атомами, яких досить багато і вони відносно вільно рухаються по поверхні кристала. Цей процес можна формально описати як конвективне поглинання вакансіями поверхневих атомів

$$\left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = -\frac{\beta l}{D_v} (c(1, t) - c_0), \quad (32)$$

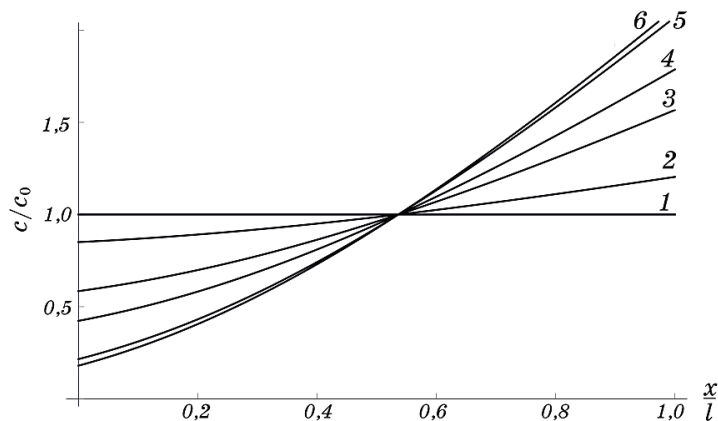


Рис. 2. Встановлення стаціонарного розподілу концентрації вакансій у зразку ($B_0 = 5$, $\alpha = 1$): 1 — $t/\tau_s = 0$; 2 — $t/\tau_s = 0,2$; 3 — $t/\tau_s = 0,7$; 4 — $t/\tau_s = 1,2$; 5 — $t/\tau_s = 3$; 6 — $t/\tau_s = 5$.

Fig. 2. Establishment of stationary distribution of concentration of vacancies in the sample ($B_0 = 5$, $\alpha = 1$): 1 — $t/\tau_s = 0$; 2 — $t/\tau_s = 0.2$; 3 — $t/\tau_s = 0.7$; 4 — $t/\tau_s = 1.2$; 5 — $t/\tau_s = 3$; 6 — $t/\tau_s = 5$.

де β — імовірність захоплення вакансією поверхневого атома. У (32) припускається, що концентрація поверхневих атомів близька до одиниці.

Нижня межа кристала залишається непроникною для вакансій

$$\left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0. \quad (33)$$

Розподіл вакансій в об'ємі зразка визначатиметься неоднорідним параболічним рівнянням (11)

$$\frac{\partial c(\eta, t)}{\partial t} = a_0^2 \frac{\partial^2 c(\eta, t)}{\partial \eta^2} + F(\eta) c(\eta, t), \quad (34)$$

де

$$F(\eta) = a_0^2 B_0 \alpha^2 q(\eta) \quad (35)$$

— термодифузійна рушійна сила, що діє на вакансії.

Розв'язок неоднорідного параболічного рівняння (34), що задовольняє (32) і (33), можна знайти у вигляді розкладу в ряд Фур'є за власними функціями $\cos(\kappa_n \eta)$,

$$c(\eta, t) = \frac{1}{2} A_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \cos(\kappa_n \eta) e^{-\frac{t}{\tau_{D,n}}}, \quad (36)$$

де $\tau_{D,n} = l^2 / (D_v \kappa_n^2)$.

Подамо функцію $F(\eta)$ та початковий розподіл концентрації вакансій у зразку $c(\eta, 0)$ також у вигляді ряду Фур'є

$$F(\eta) = \frac{1}{2} F_0 + \sum_{n=1}^{\infty} F_n \cos(\kappa_n \eta), \quad (37)$$

$$c(\eta, 0) = \frac{1}{2} \varphi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cos(\kappa_n \eta), \quad (38)$$

де

$$F_0 = 2 a_0^2 B_0 \alpha^2 \int_0^1 q(\eta) d\eta, \quad F_n = 2 a_0^2 B_0 \alpha^2 \int_0^1 q(\eta) \cos(\kappa_n \eta) d\eta, \quad (39)$$

$$\varphi_0 = 2 \int_0^1 c(\eta, 0) d\eta, \quad \varphi_k = 2 \int_0^1 c(\eta, 0) \cos(\kappa_n \eta) d\eta, \quad (40)$$

κ_n — власні значення рівняння (34), які знаходять з умови (32).

Спочатку в останньому доданку (34) покладемо $c(\eta, t) = c_0$, що дозволяє за малих $t \ll \tau_D$ одержати аналітичний вираз для $c(\eta, t)$

$$c_1(\eta, t) = c_0 \left[1 + \left(\frac{1}{2} F_0(t) t + \sum_{n=1}^{\infty} F_n(t) \tau_n \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right) \cos(\kappa_n \eta) \right) \right]. \quad (41)$$

Відповідно до рівняння (34) термодифузійний рух вакансій визначається останнім доданком у (34), і наступне уточнення розподілу $c(\eta, t)$ буде слідувати з розв'язку наступного рівняння

$$\frac{\partial c_2(\eta, t)}{\partial t} = a_0^2 \frac{\partial^2 c_2(\eta, t)}{\partial \eta^2} + F(\eta) c_1(\eta, t). \quad (42)$$

Одержаний вираз для $c_2(\eta, t)$ має вигляд

$$c_2(\eta, t) = c_0 + \left(\frac{1}{2} F_0 \int_0^t c_1(\eta, \tau) d\tau + \sum_{n=1}^{\infty} \left[F_n \int_0^t c_1(\eta, \tau) e^{-\frac{\tau}{\tau_n}} d\tau \right] e^{-\frac{t}{\tau_n}} \cos(\kappa_n \eta) \right). \quad (43)$$

У кожному конкретному випадку процес послідовних наближень можна обмежити, виходячи з необхідної точності розрахунків.

4. ВИСНОВКИ

Гرادієнт температури у багатокомпонентному середовищі ініціює термодифузійний потік компонентів середовища, спрямований уздовж градієнта температури. У випадку кристалів однією з таких компонент, завжди присутніх у твердому тілі, є вакансії, які відносно легко дифундують по кристалу, забезпечуючи самодифузію його атомів. У роботі одержано рівняння для опису термодифузійного перерозподілу вакансій у полі градієнта температури та в наближенні стаціонарного градієнта температури знайдені розв'язки цього рівняння. Показано, що створення градієнта температури у кристалі кінцевого розміру призводить до неоднорідного розподілу вакансій, ступінь неоднорідності якого залежить як від величини градієнта температури, так і умов на межах кристала.

Якщо межі кристала заблоковано, то в кристалі встановлюється стаціонарний неоднорідний розподіл вакансій, одночасно концентрація вакансій зростає від холодної до гарячої області кристала (рис. 1). Деблокування межі у гарячій області кристала призводить до відтоку вакансій з об'єму кристала (рис. 3), і за значного градієнта температур призводить до перебудови мікроструктури середовища [12].

Описуючи процес термодифузії вакансій у кристалічній пластинці, з метою спрощення математичного розгляду термодифузійного процесу, ми скористались дещо спрощеною моделлю утворення вакансій у кристалі. Вважалося, що збагачення вакансіями кристалі-

чного об'єму відбувається тільки через вільну поверхню кристала (32) і ігнорували інші джерела утворення вакансій, наприклад, кінки та дислокації.

Варто відзначити, що термодифузійні процеси можуть призводити до виходу з об'єму середовища різного роду дефектів або атомів домішок, тобто створення градієнта температури у багатокомпонентному середовищі призводить до очищення середовища і перебудови його мікроструктури [12]. Внаслідок того, що створення значного градієнта температури можливе лише у відносно невеликих областях середовища, або в кристалах малих розмірів, у даній роботі розгляд термодифузії вакансій проведено на прикладі тонкої кристалічної пластини товщиною l , поверхні якої знаходяться за різних температур.

Відмінною особливістю термодифузії від класичної дифузії є наявність двох незалежних процесів, що викликають переміщення атомів у кристалі — градієнта концентрації і градієнта температури. Як було відзначено в [11], певний вплив на кінетику переносу компонентів середовища може викликати ангармонізм атомних коливань («фононний вітер»), а також у металах захоплення рухомих компонентів електронами провідності («електронний вітер»).

Дослідження проводили за підтримки Національної академії наук України в рамках бюджетної програми КПКВК 6541230 (проект № 1230-2А) «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових

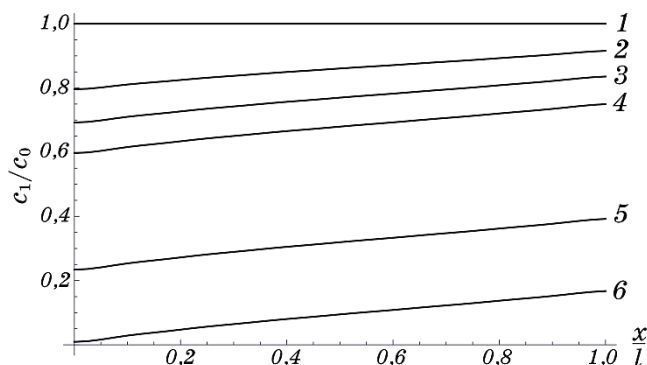


Рис. 3. Розподіл концентрації вакансій в кристалічній пластині: $D_v = 6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $B = 5$, $\alpha = 0,3$, $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\beta l/D_v = 1$, $\tau_0 = 10^{-13} \text{ с}$. 1 — $t/\tau_0 = 0$; 2 — $t/\tau_0 = 0,3$; 3 — $t/\tau_0 = 0,5$; 4 — $t/\tau_0 = 0,7$; 5 — $t/\tau_0 = 1,5$; 6 — $t/\tau_0 = 2$.

Fig. 3. The distribution of the concentration of vacancies in the crystal plate: $D_v = 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $B = 5$, $\alpha = 0.3$, $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$, $\beta l/D_v = 1$, $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$. 1 — $t/\tau_0 = 0$; 2 — $t/\tau_0 = 0.3$; 3 — $t/\tau_0 = 0.5$; 4 — $t/\tau_0 = 0.7$; 5 — $t/\tau_0 = 1.5$; 6 — $t/\tau_0 = 2$.

досліджень».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. W. Köhler and K. I. Morozov, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **41**: 151 (2016).
2. B. C. Reed, *Phys. Perspect.*, **13**: 161 (2011).
3. P. Shewmon, *Acta Metallurgica*, **8**: 605 (1960).
4. D. Jaffe and P. G. Shewmon, *Acta Metallurgica*, **12**: 515 (1964).
5. A. T. Huang, A. M. Gusak, and K. N. Tu, *Appl. Phys. Letters*, **88**: 141911 (2006).
6. К. Н. Ту, *Solder Joint Technology*, **117**: 327 (2007).
7. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика* (Москва: Мир: 1964).
8. Дж. Маннинг, *Кинетика диффузии атомов в кристаллах* (Москва: Мир: 1971).
9. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1978).
10. И. И. Рыжков, *Термодиффузия в смесях: уравнения, симметрия, решения и их устойчивость* (Новосибирск: СО РАН: 2013).
11. П. П. Кузьменко, *Электроперенос, термперенос и диффузия в металлах* (Київ: Вища школа: 1983).
12. А. И. Карасевский, А. Ю. Наумук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 9: 1205 (2019).
13. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
14. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Уравнения математической физики* (Москва: Наука: 1966).

REFERENCES

1. W. Köhler and K. I. Morozov, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **41**: 151 (2016).
2. B. C. Reed, *Phys. Perspect.*, **13**: 161 (2011).
3. P. Shewmon, *Acta Metallurgica*, **8**: 605 (1960).
4. D. Jaffe and P. G. Shewmon, *Acta Metallurgica*, **12**: 515 (1964).
5. A. T. Huang, A. M. Gusak, and K. N. Tu, *Appl. Phys. Letters*, **88**: 141911 (2006).
6. K.-N. Tu, *Solder Joint Technology*, **117**: 327 (2007).
7. S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (NY, Mineola: Dover Publications Inc.: 1984).
8. John R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals* (N. J., Princeton: D. Van Nostrand Company, Inc.: 1968).
9. B. S. Bokshitejn, *Diffuziya v Metallakh* [Diffusion in Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
10. I. I. Ryzhkov, *Termodiffuziya v Smesyakh: Uravneniya, Simmetriya, Resheniya i Ikh Ustoychivost* [Thermal Diffusion in Mixtures: Equations, Symmetry, Solutions and Their Stability] (Novosibirsk: SO RAN: 2013) (in Russian).
11. P. P. Kuz'menko, *Elektroperenos, Termoperenos i Diffuziya v Metallakh* [Electrical Transfer, Thermal Transfer and Diffusion in Metals] (Kyiv: Vyshcha Shkola: 1983) (in Russian).

12. A. I. Karasevskii and A. Yu. Naumuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 9: 1205 (2019) (in Russian).
13. A. A. Smirnov, *Molekulyarno-Kineticheskaya Teoriya Metallov* [Molecular-Kinetic Theory of Metals] (Moscow: Nauka: 1966) (in Russian).
14. A. N. Tikhonov and A. A. Samarskiy, *Uravneniya Matematicheskoy Fiziki* [Equations of Mathematical Physics] (Moscow: Nauka: 1966) (in Russian).