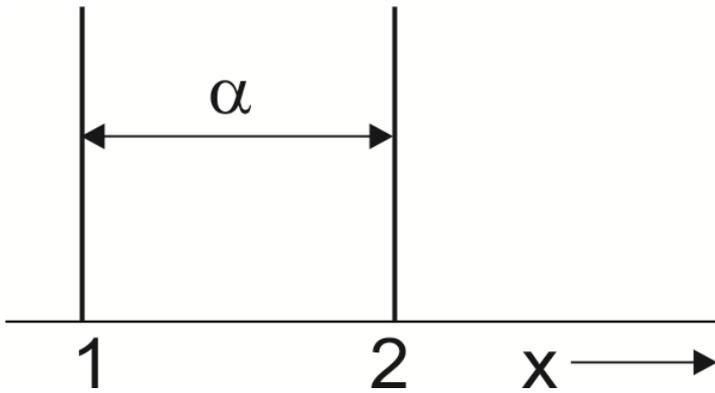


# ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ-2

микроскопическая теория диффузии

# План лекции

1. Случайные перемещения, длина и частота диффузионных прыжков;
2. Выражение для коэффициента диффузии;
3. Экспериментальные методы изучения диффузии.



Случайные перемещения,  
коэффициент диффузии,  
частота и длина атомных  
прыжков.

1 и 2 – две соседние плоскости.  $\alpha$  – межатомное расстояние. Градиент концентрации вдоль оси  $x$ .

$n_1$  диффундирующих атомов на единицу площади ( $\alpha^2$ ) в плоскости 1.  $n_2$  - в плоскости 2.

$\Gamma$  - частота атомных прыжков.

Число атомов, уходящих из единицы площади плоскости 1 в плоскость 2 за время  $\delta t$ , равно  $(\frac{1}{2})n_1\Gamma\delta t$ .

Аналогично  $(\frac{1}{2})n_2\Gamma\delta t$  атомов перескакивают из единицы площади плоскости 2 в плоскость 1.

Суммарный поток атомов из первой плоскости во вторую на единицу площади за единицу времени:

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2}(\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2)\Gamma = (\text{число атомов})/(\text{площадь})(\text{время})$$

Разность  $(\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2)$  можно выразить через концентрацию,

поскольку  $\frac{n_1}{\alpha} = c_1$  и  $\frac{n_2}{\alpha} = c_2$

Следовательно,  $\mathbf{J} = (1/2)(c_1 - c_2)\alpha\Gamma.$

При диффузии концентрация меняется достаточно медленно, т.е. концентрационный профиль плавный, и поэтому  $(c_1 - c_2) = -\alpha(dc/dx)$ .

Следовательно, 
$$J = -\frac{1}{2} \alpha^2 \Gamma \frac{\partial c}{\partial x}$$

Из сравнения с первым уравнением Фика получаем

$$D = \frac{1}{2} \alpha^2 \Gamma.$$

Если учесть перескоки атомов в трёх направлениях,

$$D = \frac{1}{6} \alpha^2 \Gamma$$

# Некоторые количественные оценки

Оценим частоту атомных прыжков:

Для углерода в ОЦК железе при 900 °С:

$D_C \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\alpha \approx 10^{-8} \text{ см}$ . Получаем  $\Gamma = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ .

Для ГЦК железа при температурах, близких к плавлению:

коэффициент самодиффузии:  $D_{Fe} = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-8}$

см, получаем  $\Gamma = 10^7 \text{ с}^{-1}$ .

Сопоставим с собственной частотой колебаний атомов (Дебаевской частотой)  $\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, только одно из  $10^3$  колебаний атомов углерода в ОЦК железе и из  $10^6$  колебаний атомов железа в ГЦК железе реализуется в диффузионном прыжке.

Сравним смещение атома из исходного положения в направлении  $x$  при случайных перемещениях,  $L_{\text{diff}}$ , и суммарное расстояние  $L$ , которое этот атом проходит за то же время.

Среднеквадратичное смещение в направлении  $x$  в единицу времени  $\langle x^2 \rangle = \alpha^2 \Gamma$ .

( $\alpha^2$  - вероятность скачка в любую сторону по оси  $x$ ).

За время  $t$ ,  $\langle x^2 \rangle = \alpha^2 \Gamma t$ .

Смещение атома в направлении  $x$ :  $\sqrt{\alpha^2 \Gamma t}$ .

$L_{\text{дифф}} = \alpha \Gamma^{-1/2} t$ .

Общее расстояние, преодоленное за время  $t$ :

$L = \alpha \Gamma t$ .

Для ГЦК решётки, полагая  $\alpha$  равным параметру решётки,  $\sim 3 \text{ \AA}$ , частоту прыжков  $\Gamma = 10^7 \text{ с}^{-1}$ , получим для диффузии в течение **100 ч** вблизи температуры плавления  $L_{\text{дифф}} = 0.6 \text{ мм}$ ,  $L = 1 \text{ км}$ .

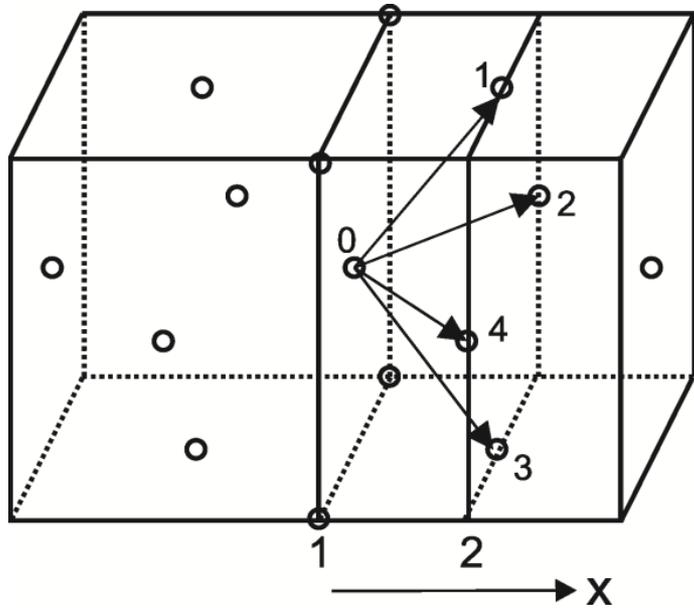
Таким образом, эффективность случайных блужданий мала. **Диффузия – медленный процесс.**

Эта оценка справедлива в отсутствие внешней силы. При наличии внешней нагрузки, вместо второго уравнения Фика применяют уравнение Планка-Фоккера

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial(\langle v \rangle c)}{\partial x} ,$$

где  $\langle v \rangle$  - средняя скорость, которую приобретает частица (атом) под воздействием внешней силы.

# Выражение для коэффициента диффузии.



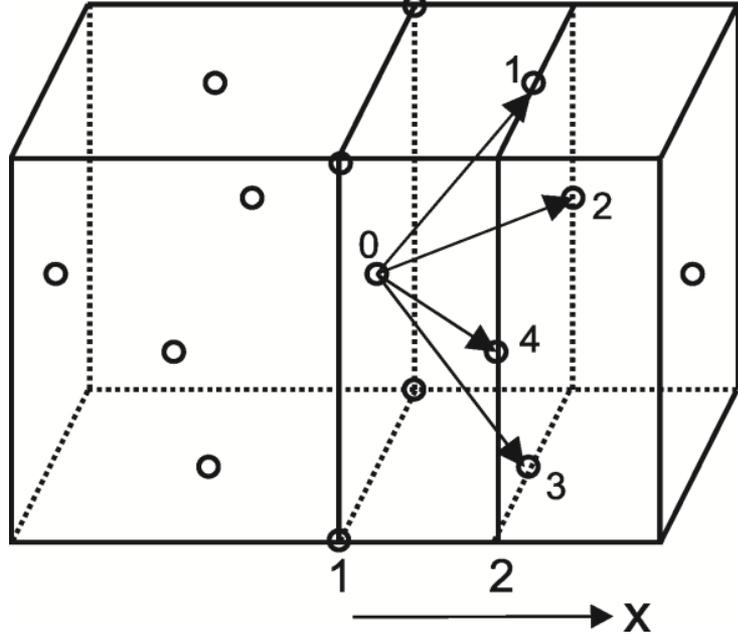
Механизм вакансионный,  
решётка ГЦК,  
диффузионный поток  
меченых атомов в  
направлении  $x$ .

$n_1$  – число меченых атомов на единицу площади в плоскости 1,

$n_2$  – в плоскости 2,

$p_v$  -вероятность того, что соседний узел свободен,

$\omega$  - вероятность скачка меченого атома в единицу времени.



Поскольку в плоскости **2** находятся 4 из ближайших соседних атомов, плотность потока атомов из плоскости **1** в плоскость **2**:

$$\mathbf{J}_{12} = 4n_1 p_{v2} \omega_{12}.$$

$p_{v2}$  - вероятность наличия вакантного узла на плоскости **2**,  $\omega_{12}$  - частота скачков.

Для обратного потока:  $\mathbf{J}_{21} = 4n_2 p_{v1} \omega_{21}.$

Полагаем, что все изотопы идентичны,

$$\omega_{12} = \omega_{21} \text{ и } p_{v1} = p_{v2}.$$

$n_1 = \alpha c_1$  и  $n_2 = \alpha c_2$  ( $\alpha$  - расстояние между плоскостями).

Результирующий поток:

$$J = 4\alpha p_v \omega (c_1 - c_2) \text{ и } \alpha = a_0/2.$$

Полагая, что  $c_1 - c_2 = -(a_0/2) \cdot \partial c / \partial x$ , получим:

$$J = -a_0^2 p_v \omega \frac{\partial c}{\partial x} .$$

Поскольку все изотопные атомы металла эквивалентны, вероятность скачка в некий заданный узел  $p_v$  равна доле вакантных мест  $N_v$ .

Поскольку, согласно первому закону Фика

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} ,$$

выражение для коэффициента диффузии принимает вид:

$$D = a_0^2 N_v \omega .$$

Таким образом, для вычисления коэффициента диффузии в чистом металле нужно знать молярную долю вакансий и вероятность атомных перескоков, которая выражается через частоту атомных скачков.

# Вычисление коэффициента диффузии

Одна из основных задач микроскопической теории диффузии – вычисление величин  $\omega$  и  $N_v$ .

Рассмотрим задачу о количестве вакансий в чистом металле и его изменении с температурой.

Наиболее важным является увеличение энтропии при смешении двух чистых компонентов.

В идеальном растворе, возрастание энтропии на 1 моль раствора равно

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R[(1 - N_1)\ln(1 - N_1) + N_1\ln N_1],$$

где  $N_1$  – молярная доля первой компоненты.

Это выражение для металла, не содержащего вакансий.

Производная от  $\Delta S_{\text{mix}}$  по концентрации обращается в бесконечность при  $N_1=0$  и  $N_1=1$ .

Если несколько вакансий проникнут в металл, увеличение энтропии на 1 моль раствора равно

$$\delta\Delta S_{mix} = \frac{d\Delta S_{mix}}{dN_v} \delta N_v = -R \ln \frac{N_v}{1 - N_v} \delta N_v \quad ,$$

где  $\delta N_v$  – изменение молярной доли вакансий.

Пусть кристалл в отожжённом состоянии уже содержит  $N_v$  вакансий на 1 моль. Если добавить  $\delta n_v$  вакансий на 1 моль, изменение энергии Гиббса

$$\delta G = \Delta H_v \frac{\delta n_v}{N} - T \frac{\partial S}{\partial N_v} \frac{\delta n_v}{N}$$

где  $N$  – число Авогадро,  $\Delta H_v/N$  - увеличение энтальпии кристалла при добавлении вакансии, возникающее ввиду локальных изменений в атомной и электронной конфигурациях.

Увеличение энтропии при добавлении одной вакансии  $(\partial S/\partial N) \cdot 1/N$  является следствием изменения спектра колебаний атомов. Обозначим эту добавку как  $\Delta S_v/N$  на одну вакансию (в химии растворов  $\Delta S_v$  называют энтропией смешения). Подставляя эти члены в выражение для  $\delta G$ , получим

$$\delta G = (\Delta H_v - T\Delta S_v - RT \ln \frac{N_v}{1 - N_v}) \frac{\delta n_v}{N} .$$

Величины  $\Delta H_v$  и  $\Delta S_v$  не зависят от  $N_v$  в разбавленных растворах, где вакансии не взаимодействуют друг с другом,  $N_v < 10^{-4}$ . Поскольку  $N_v \ll 1$ , это выражение можно переписать как

$$\delta G = (\Delta H_v - T\Delta S_v - RT \ln N_v) \frac{\delta n_v}{N} .$$

В равновесии  $\delta G = 0$  для любого малого  $\delta n_v$ . Поэтому в равновесии

$$N_v^{equ} = \exp \frac{\Delta S_v}{R} \exp \left( - \frac{\Delta H_v}{RT} \right) , \quad (1)$$

где индекс *equ* подчёркивает, что это равновесное состояние.

Иными словами,

$$N_v^{equ} = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{RT}\right) ,$$

где  $\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v$  – изменение свободной энергии бесконечного кристалла на один моль добавленных вакансий.

Пример определения равновесной концентрации вакансий: для вакансий в золоте  $\Delta H_v = 96.4$  кдж/моль (примерно 1 eV). Энтروпийный член определить трудно и им обычно пренебрегают.

Если принять  $\Delta S_v = 0$ , то  $N_v = 10^{-4}$  при 980 °C.

## Вычисление частоты перескоков

Диффундирующий атом изменяет положения соседних атомов. Вся зона, где атом находится посередине между двумя равновесными положениями, - **активированный комплекс**.

Обозначим: число активированных комплексов,  $n_m$ , среднюю скорость атомов,  $\bar{v}$ , ширину барьера,  $\delta$ , число Авогадро,  $N$ .

Число диффундирующих атомов в единицу времени:

$$\omega = \frac{N_m \bar{v}}{\delta},$$

где  $N_m = n_m/N$  – молярная доля активированных комплексов.

Положение диффундирующего атома – «**перевальная точка**».

Увеличение энергии Гиббса при смещении атома из равновесного положения в перевальную точку:

$$\Delta G_m = \Delta H_v - T \Delta S_m.$$

В соотношении  $\omega = \frac{N_m \bar{v}}{\delta}$  множитель  $\frac{\bar{v}}{\delta}$  это частота  $\nu$ , с которой атомы в

перевальной точке переходят с места на место. Она равна по величине средней частоте колебаний атома около положения равновесия. Обычно принимают её равной Дебаевской частоте.

Поэтому из  $N$  атомов  $n_m v$  должны в единицу времени перескакивать из одного равновесного положения в другое. Если это так, то частоту перескоков любого атома можно определить как

$$\frac{n_m v}{N} = \omega = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right).$$

Это выражение интерпретируется очень просто: атом колеблется  $v$  раз в секунду в направлении, совпадающем с направлением диффузии, а вероятность того, что данное колебание передвинет его на новое место равна  $\exp(-\Delta G_m/RT)$ .

Зная  $\Delta G_m$ , можно рассчитать равновесную молярную долю атомов в окрестности перевала аналогично тому, как рассчитывалось значение  $N_v^{equ}$ . Только вместо растворения в решётке вакансий, мы создаём в кристалле активированные комплексы, увеличивающие свободную энергию на  $\Delta G_m$  на 1 моль комплексов. Энтропия смешения для вакансий и комплексов одна и та же, поскольку в равновесии из каждых  $N$  атомов  $n_m$  находится в любой момент в окрестности перевальной точки. Следовательно, получаем:

$$\frac{n_m}{N} \equiv N_m = \exp \frac{-\Delta H_m + T\Delta S_m}{RT} = \exp \left( -\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) для вакансионного механизма диффузии получаем формулу для коэффициента диффузии

$$D = \left[ a_0^2 \nu \exp \frac{(\Delta S_v + \Delta S_m)}{R} \right] \exp \left( -\frac{\Delta H_v + \Delta H_m}{RT} \right)$$

# Экспериментальные методы исследования диффузии

## 1. Макроскопические методы.

### 1.1. Разделение образца на части (sample sectioning).

В каждой секции концентрация диффундирующего компонента,  $C$ , определяется химическим анализом или ионной масс спектрометрией. Получают кривые  $C(x)$  в зависимости от температуры.

### 1.2. Метод радиоактивных изотопов.

1.2.1. Последовательное травление образца и измерение концентрации изотопа.

1.2.2. Измерение почернения рентгеновской плёнки на поперечном сечении образца.

## 1.2. Неразрушающие методы.

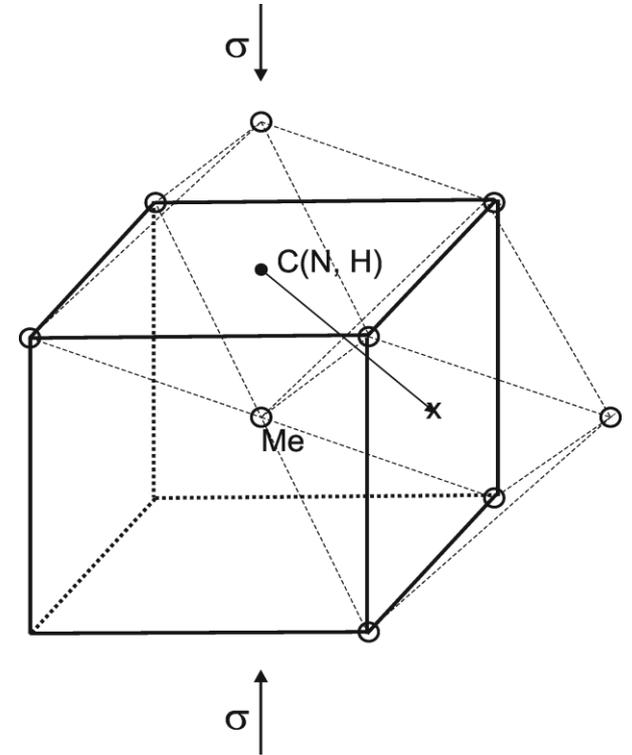
1.2.1. Рентгеновский флуоресцентный анализ (electron microprobe analyzer): электронным лучом возбуждается рентгеновское излучение исследуемого элемента, и профиль  $C(x)$  получают анализом вдоль направления диффузии.

1.2.2. Обратное рассеяние, напр. электронов (electron back scattering): поверхность образца бомбардируется электронами, и исследуют энергетический спектр упруго рассеянных электронов, из которого получают концентрационный профиль.

## 2. Механическая спектроскопия.

### Релаксация Снука (Snoek)

Примесные атомы внедрения в ОЦК решётке вызывают тетрагональные искажения. Приложенное переменное напряжение обуславливает диффузионные прыжки атомов при условии  $\omega\tau = 1$ , где  $\omega$  - частота приложенного напряжения,  $\tau$  - время диффузионного прыжка.

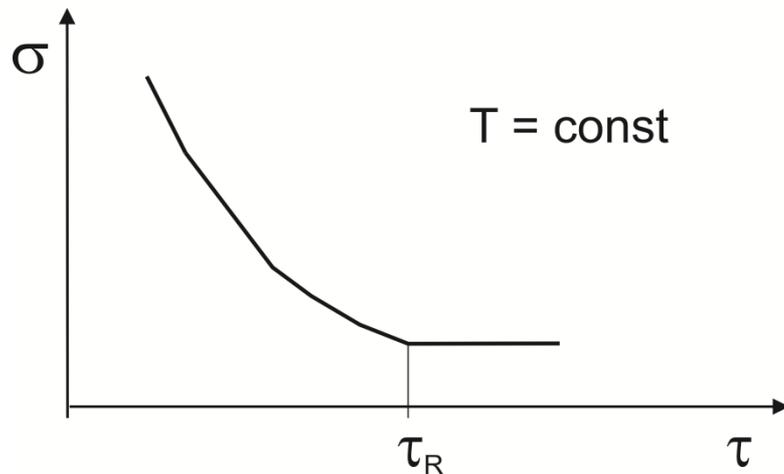
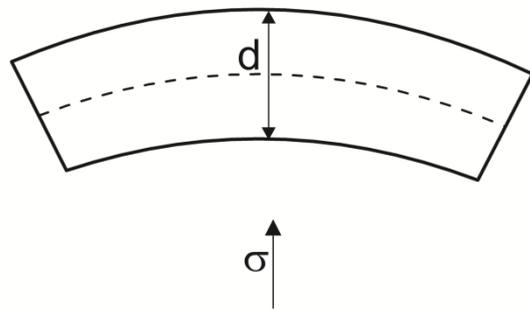


Релаксация Зинера (Zener): то же явление, обусловленное парами атомов замещения в ОЦК решётке.

Релаксация Финкельшейна–Розина (Snoek-like relaxation): комплекс из атомов внедрения и замещения в ГЦК решётке.

# Эффект Горского (восходящая диффузия)

К образцу приложено напряжение  $\sigma$ . Атомы растворённого вещества **B** диффундируют из сжатой области в растянутую.



$$D_B = \frac{1}{\varphi \tau_R} \left( \frac{d}{\pi} \right)^2$$

$\varphi$  – термодинамический параметр, выражаемый через коэффициенты термодинамической активности.

# ЯГР, ЯМР (motion narrowing)

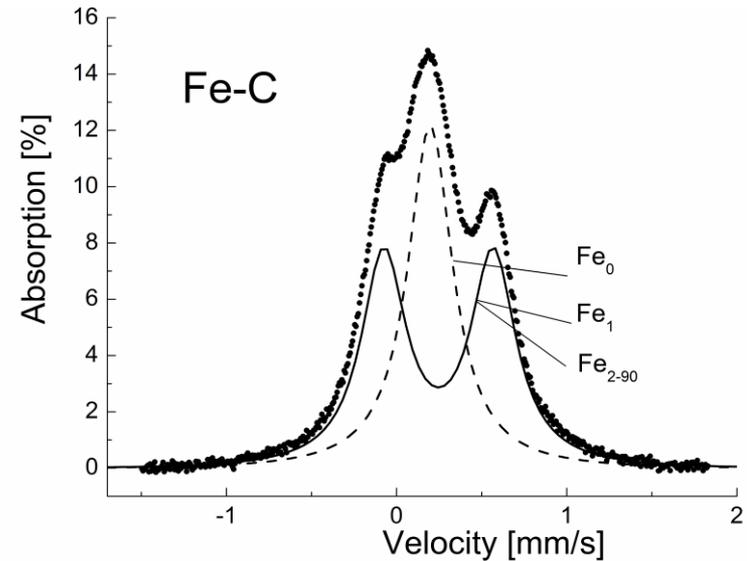
$$\varepsilon = \frac{e^2 q Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$q$  – градиент электрического поля,  
 $Q$  – квадрупольный момент ядра.

$\nu$  - частота диффузионных прыжков  
 примесного атома,

$\tau_r$  – время жизни возбуждённого  
 состояния ядра, поглотившего  $\gamma$   
 квант.

При  $\tau \cdot \nu = 1$ , ближайшее  
 окружение резонансного атома  
 будет эффективно кубическим,  
 и  $\tau = \nu^{-1}$ , т.е. равно времени  
 диффузионного прыжка.



$q$  параллелен или ортогонален  
 направлению поля  $H$

