

Podstawy dyfuzji

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>

Definicja dyfuzji

Dyfuzja:

proces rozprzestrzeniania się cząsteczek lub energii w danym ośrodku (np. w gazie, cieczy lub ciele stałym), będący konsekwencją chaotycznych zderzeń cząsteczek dyfundującej substancji między sobą i/lub z cząsteczkami otaczającego ją ośrodka.

Znaczenie dyfuzji

- jest najczęściej spotykanym zjawiskiem fizycznym w naturze,
- warunkuje zachodzenie wielu istotnych procesów w metalurgii oraz ceramice (przemiany fazowe, tworzenie roztworów stałych, spiekanie, obróbkę cieplno-chemiczną, utlenienie, homogenizację, sferoidyzację i koagulację faz),
- istotny proces wykorzystywany przez materię ożywioną.

Przykładowe zagadnienia inżynierii materiałowej, w których dyfuzja odgrywa podstawową rolę

1. Przewodnictwo jonowe
2. Domieszkowanie półprzewodników
3. Dyfuzja reakcyjna
4. Synteza w fazie stałej
5. Spiekanie, łączenie dyfuzyjne
6. Bariery termiczne
7. Bariery przeciwko dyfuzji
8. Efekt Kirkendalla: przemieszczanie się granicy między fazami wskutek nierównych szybkości dyfuzji różnych atomów wewnątrz materiału
9. „Purple plague”: powstawanie dziur w połączeniach spawanych, np. aluminium - złoto

Klasyfikacja dyfuzji

W zależności od stanu skupienia można rozróżnić:

- dyfuzję w stanie stałym,
- ciekłym
- gazowym

W zależności od dyfundujących atomów:

- dyfuzja chemiczna (heterodyfuzja) - jeśli następuje przemieszczanie atomów danego pierwiastka względem atomów osnowy,
- samodyfuzja - kiedy rozpatruje się ruch atomów tego samego rodzaju względem siebie.

Dyfuzję atomów (jonów) **w stanie stałym** można podzielić na:

- dyfuzję sieciową (w kryształach nie zawierających defektów liniowych i powierzchniowych),
- dyfuzję objętościową (w kryształach zawierających dyslokacje),
- dyfuzję wzdłuż dyslokacji (rurową),
- dyfuzję po granicach ziarn,
- dyfuzję powierzchniową (po swobodnej powierzchni kryształu).

Dyfuzja wzdłuż dróg łatwej dyfuzji

Dyslokacja jako defekt liniowy wywołuje pole naprężeń, co ułatwia przemieszczanie się atomów.

Tak np. dyslokacja krawędziowa powoduje pole rozciągające pod ekstra płaszczyzną w wyniku czego tworzy się obszar rozszerzony zwany **rurą dyslokacyjną**. Atomy dostające się do takiej "rury" mogą znacznie łatwiej przenikać niż przez sieć, co ułatwia dyfuzję.

Dyslokacje jako drogi łatwej dyfuzji uaktywniają się w stosunkowo niskim zakresie temperatur, gdyż w pobliżu temperatury topnienia amplitudy drgań termicznych atomów są tak duże, iż efektywność oddziaływania dyslokacji jako ukierunkowanych defektów sieci zanika.

Dyfuzja po granicach ziarn

Granice ziarn stanowią defekty powierzchniowe i powodują, że gęstość ułożenia atomów w ich obszarze jest mniejsza niż w sieci, co ułatwia przeskoki atomów.

Rola granic ziarn jako dróg łatwej dyfuzji jest jednak uzależniona od typu granicy. Im większa jest energia granicy (a więc wysoki stopień atomowego niedopasowania), tym niższa jest energia aktywacji dyfuzji i mniejszy współczynnik dyfuzji, czyli dyfuzja jest szybsza.

Do granic, które są najbardziej efektywnymi drogami dyfuzji należą granice ziarn dużego kąta, a najmniej granice bliźniacze.

Granice ziarn uaktywniają się jako drogi łatwej dyfuzji w temperaturach niższych od około 50-60% T_{top} . Przy wyższych temperaturach szybkość dyfuzji po granicach ziarn jest mniejsza od szybkości dyfuzji objętościowej.

Dyfuzja sieciowa

Temperatura Tammana:

około $1/2$ - $2/3$ temperatury topnienia danego składnika.

Powyżej temperatury Tammanna dominującą rolę odgrywa dyfuzja sieciowa.

Czynniki wpływające na szybkość dyfuzji

- Temperatura – wiąże się z drganiami termicznymi atomów, które dostarczają energię konieczną do przeskoku atomu z jednego węzła do drugiego. Szybkość dyfuzji wzrasta ze wzrostem temperatury.
- Gęstość defektów. W przypadku dyslokacji i defektów punktowych szybkość dyfuzji wzrasta z ich stężeniem. Wzrost stężenia kompleksów defektowych obniża szybkość dyfuzji.
- Wzrost ciśnienia całkowitego, o ile dotyczy atmosfery nie reagującej z danym materiałem obniża szybkość dyfuzji i odgrywa znaczącą rolę przy dużych ciśnieniach. W przypadku wzrostu ciśnienia utleniacza w atmosferze otaczającej produkt reakcji utleniacza z metalem (tlenkiem, siarczkiem, itp.) możliwy jest zarówno wzrost, jak i spadek szybkości dyfuzji. Może też ona pozostać na stałym poziomie.

Mechanizm dyfuzji

- Atomy w ciałach stałych są w ciągłym ruchu, stale zmieniają swoje położenia.
- Dyfuzja to stopniowa migracja atomów z jednego położenia sieci krystalicznej w inne.
- Warunki przeskoku atomu:
 - a) wolne położenie w sieci krystalicznej w sąsiedztwie atomu
 - b) atom posiada wystarczającą energię aktywacji

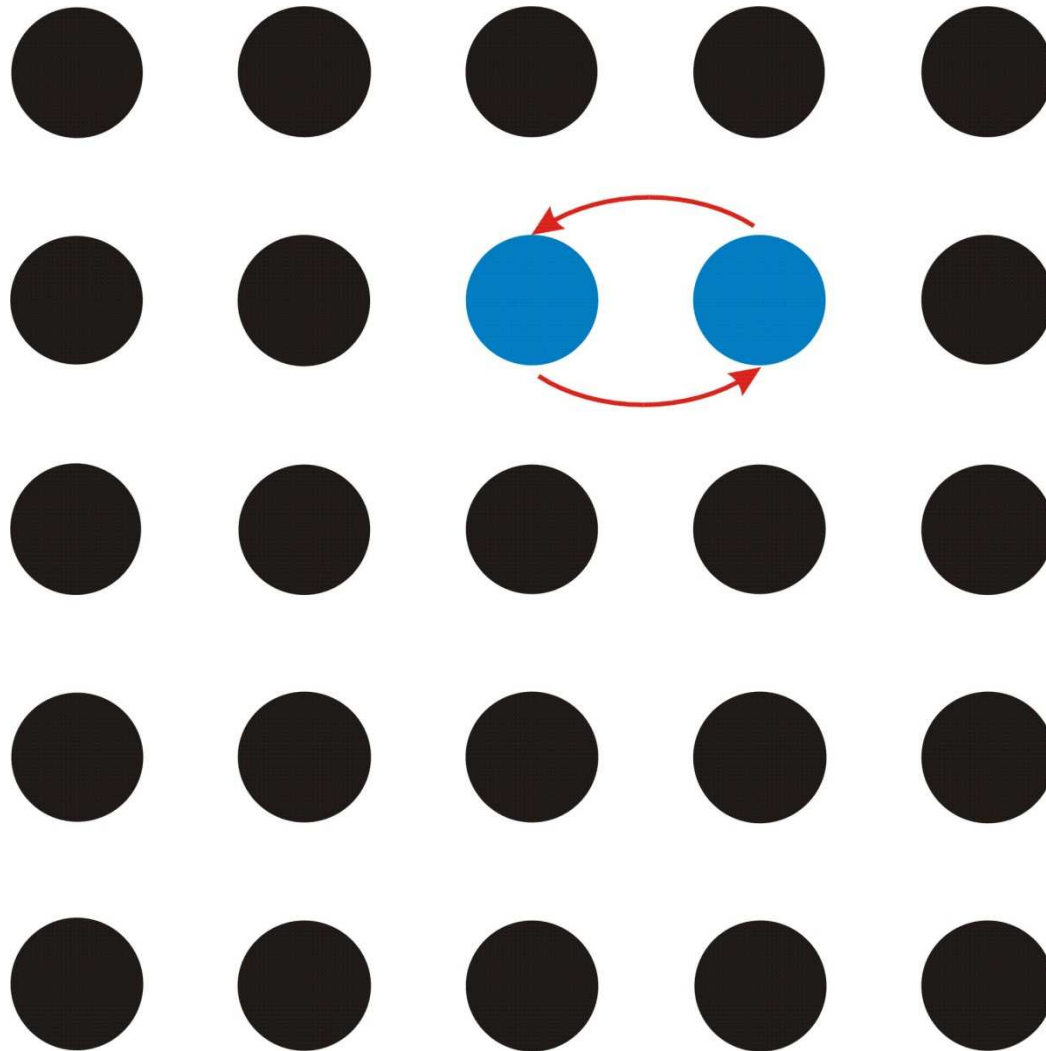
Drgania atomów w sieci:

- każdy atom drga z dużą częstotliwością wokół swojego położenia w sieci krystalicznej (w temperaturze powyżej zera bezwzględnego)
- w tym samym czasie nie wszystkie atomy drgają z tą samą częstotliwością i amplitudą
- atomy mają różną energię
- ten sam atom może mieć różną energię w różnym czasie
- energia wzrasta wraz z temperaturą

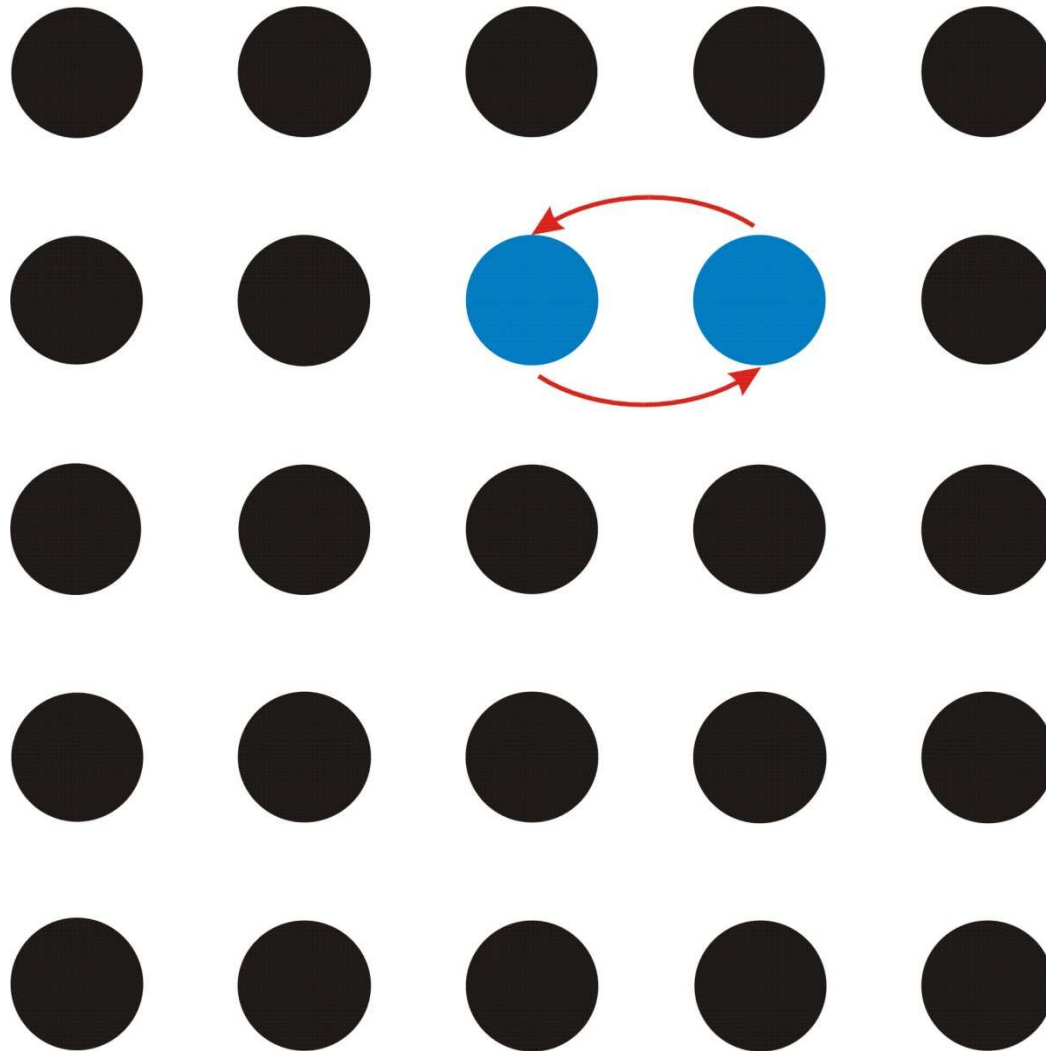
Typy mechanizmów dyfuzji sieciowej

- mechanizm podwójnej wymiany
- mechanizm pierścieniowy
- mechanizm wakancyjny
- mechanizm relaksacyjny
- mechanizm międzywęzłowy prosty
- mechanizm międzywęzłowy z wypieraniem:
 - kolinearny
 - niekolinearny
- mechanizm rezonansowy
- mechanizm spiętrzenia
- mechanizm dyfuzji wstępującej

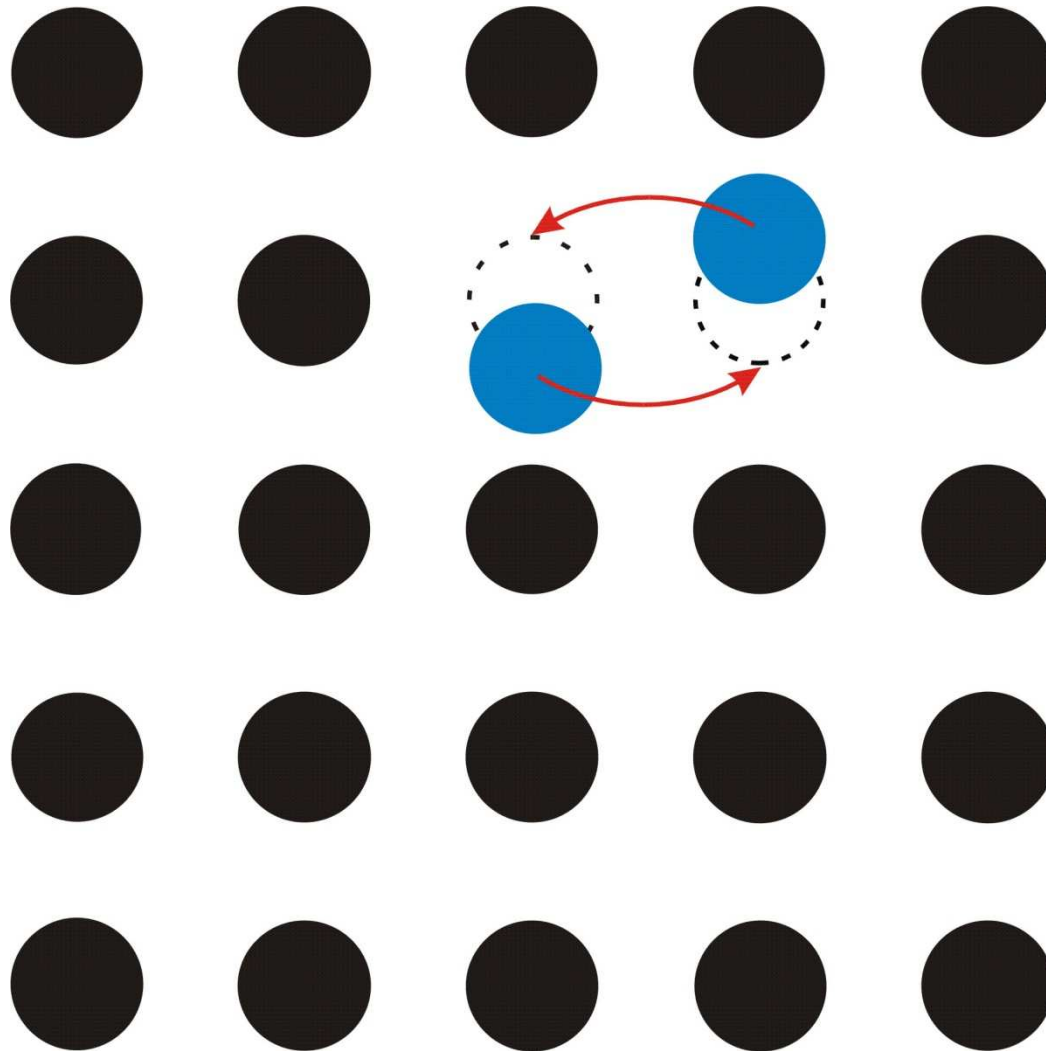
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



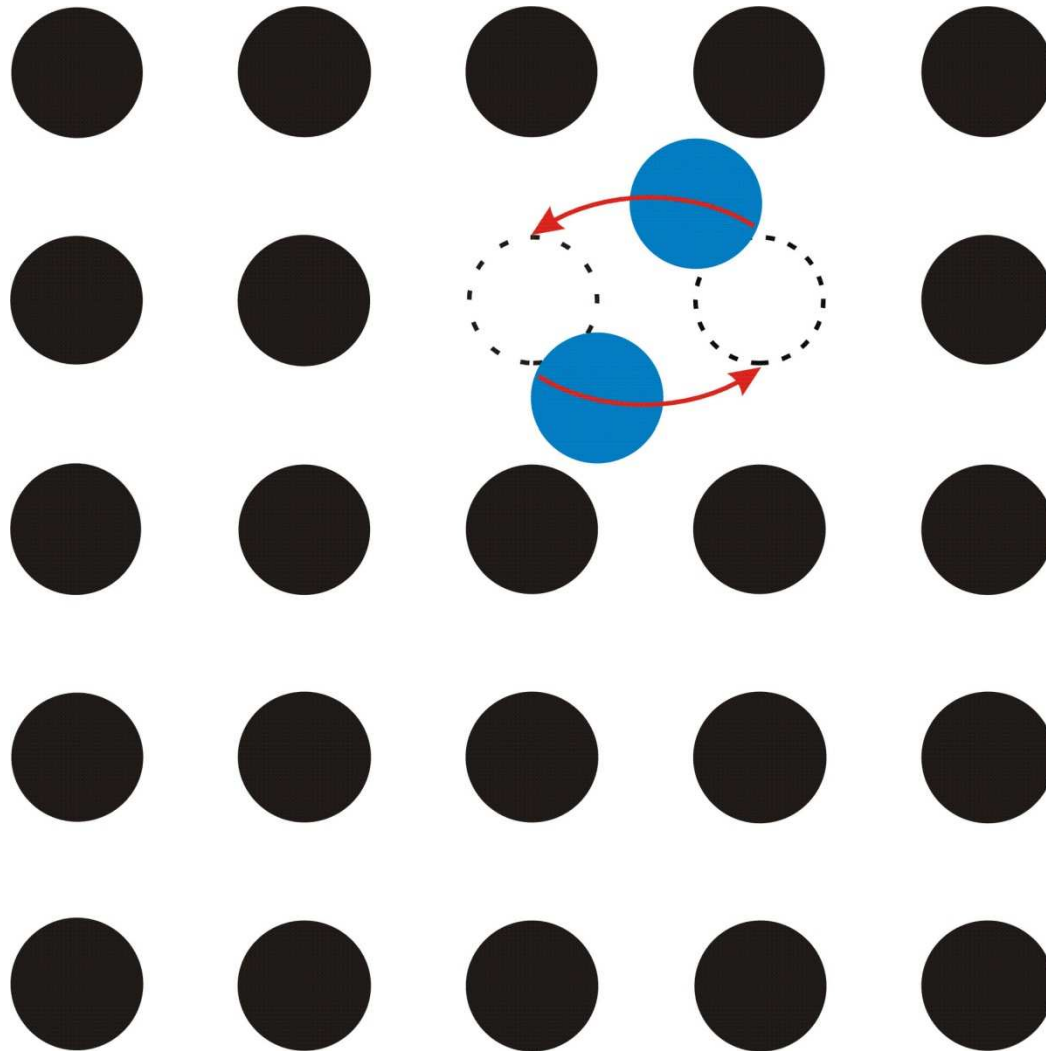
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



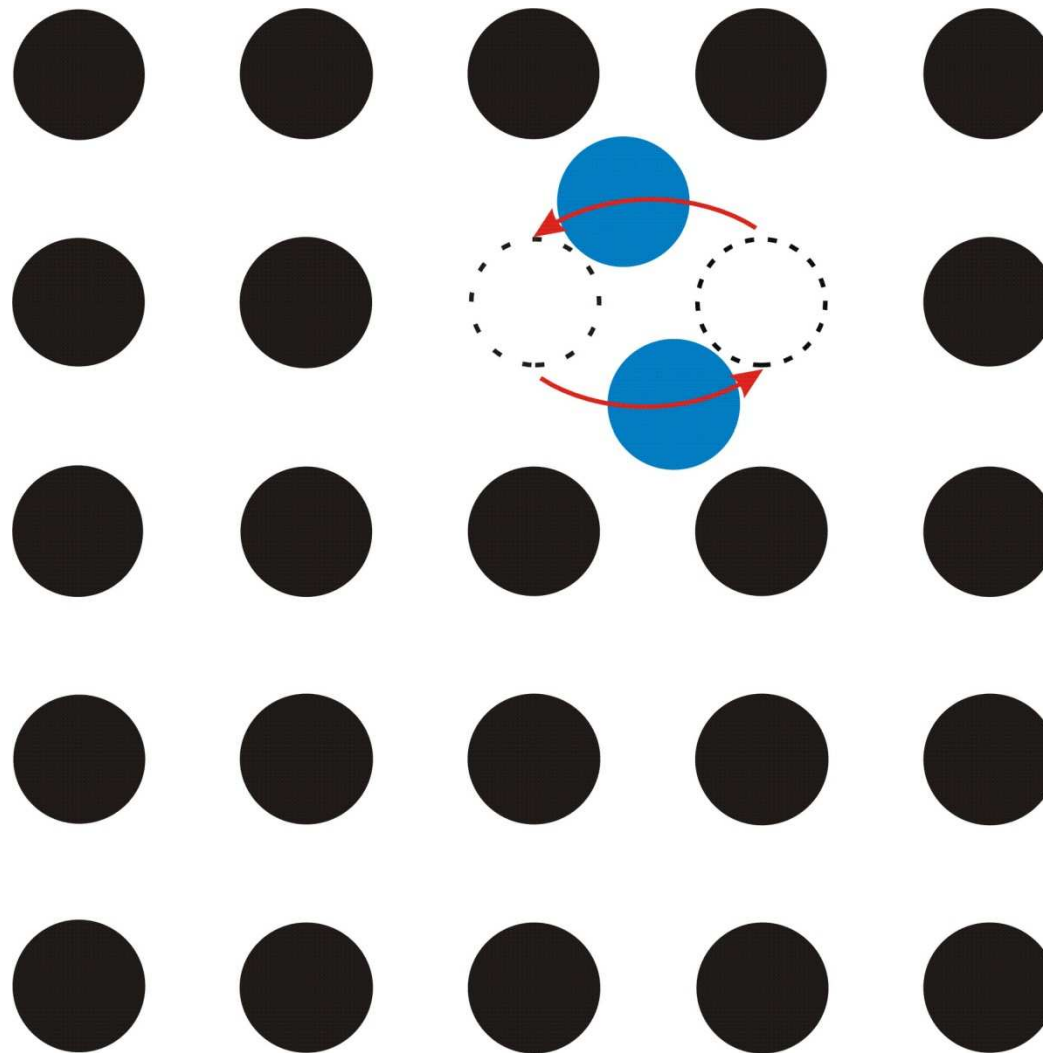
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



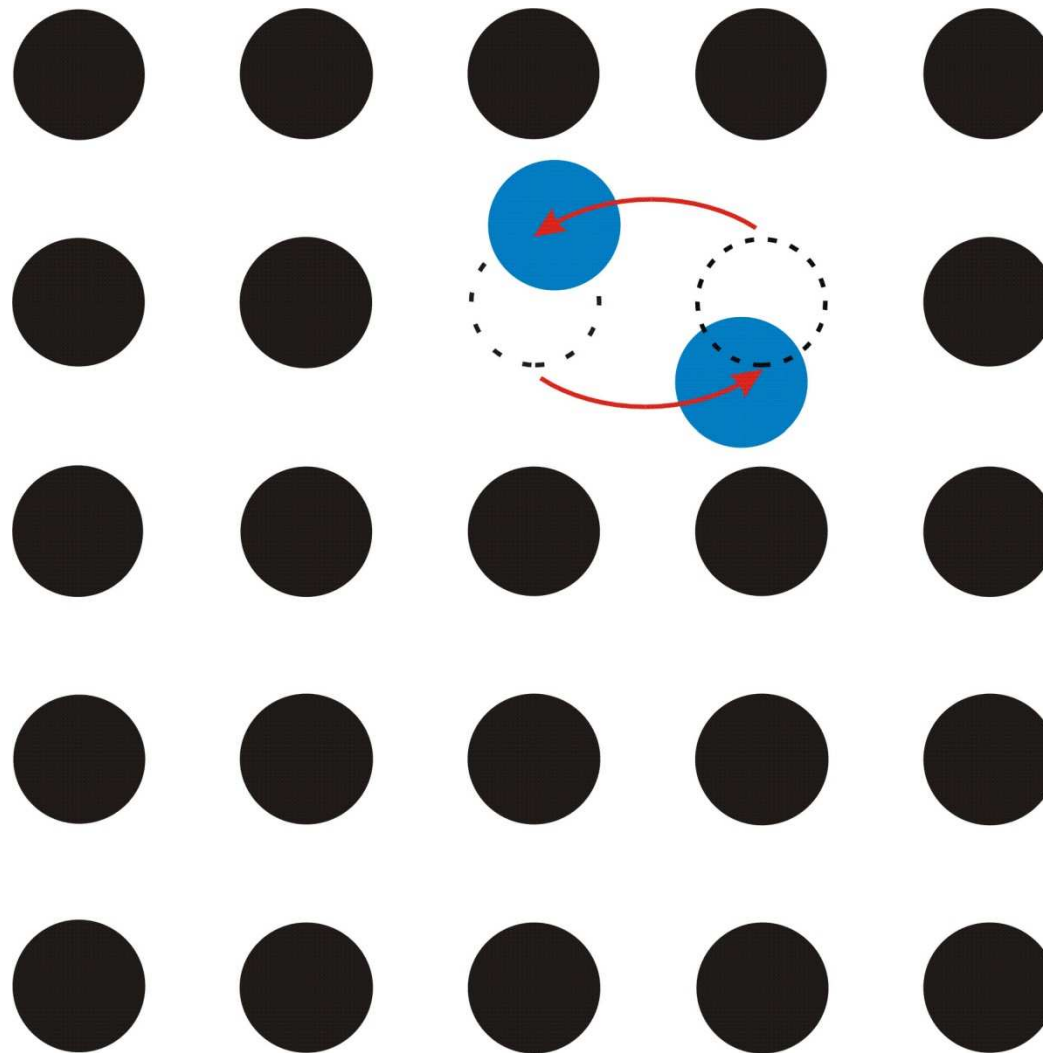
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



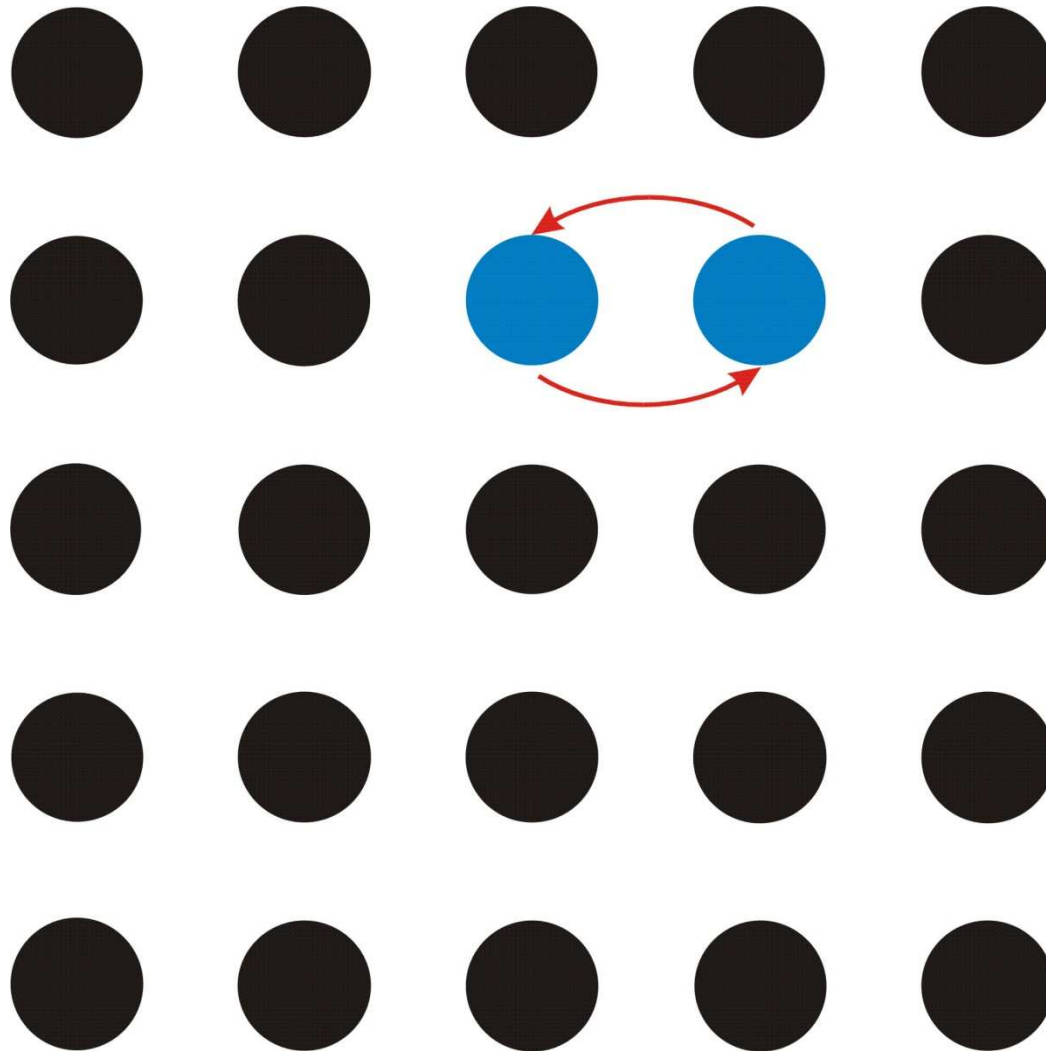
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



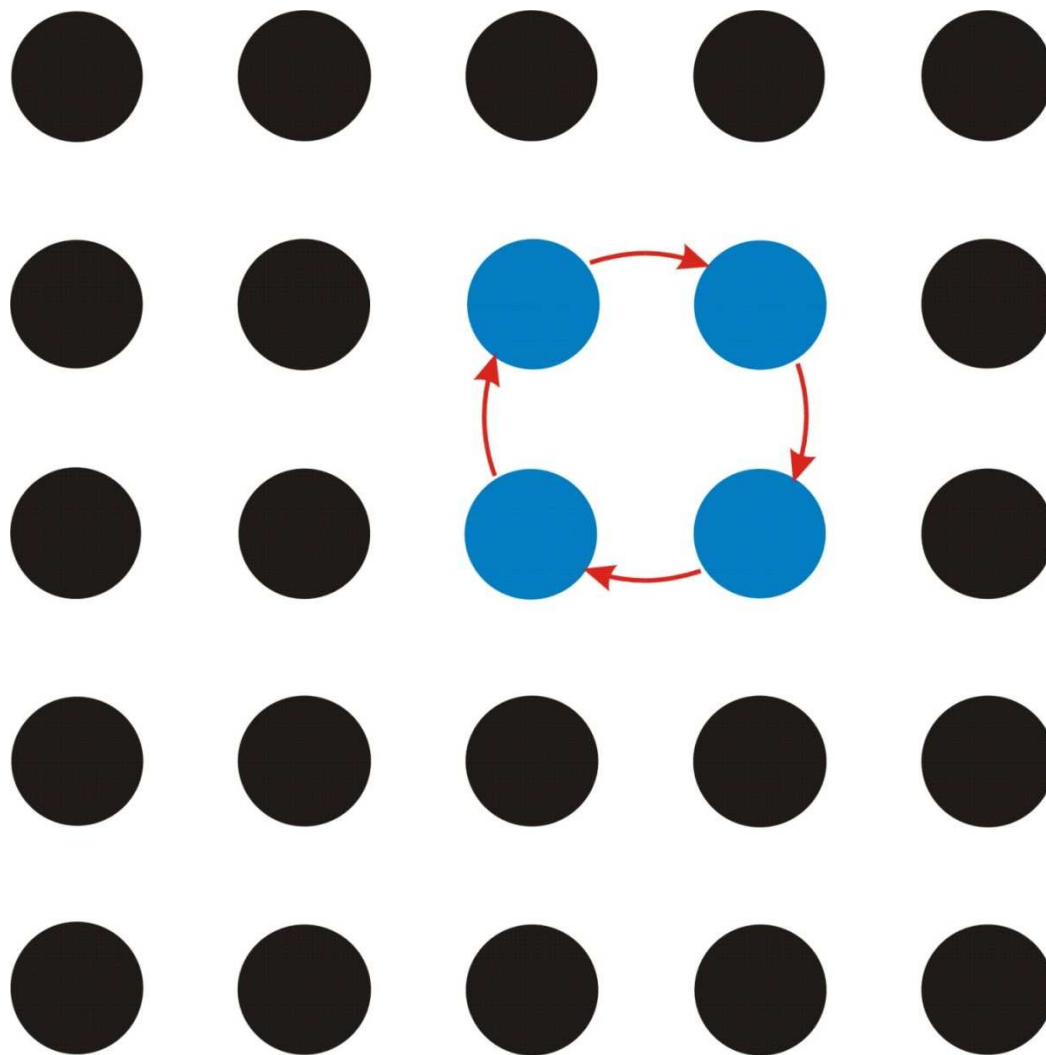
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



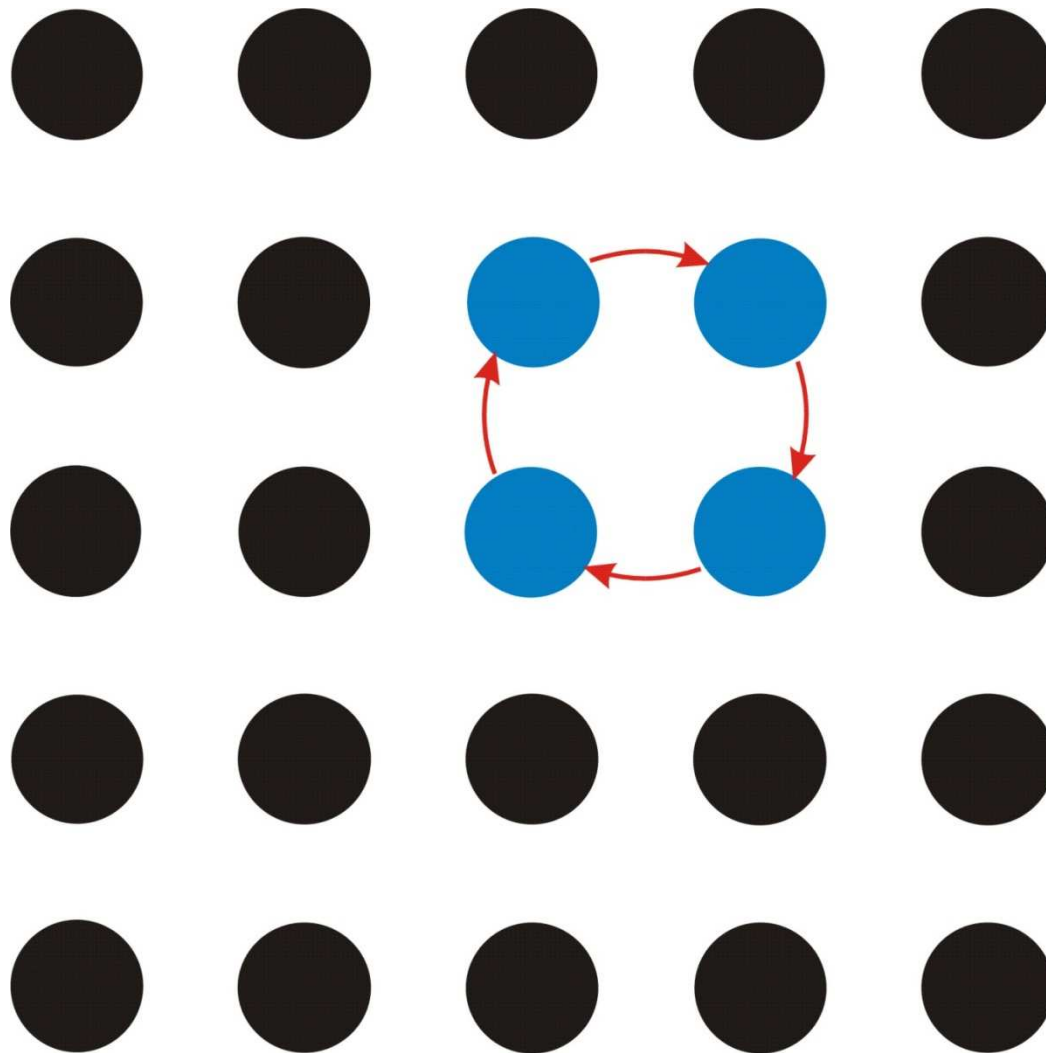
Schemat mechanizmu dyfuzji polegającej na procesie podwójnej wymiany



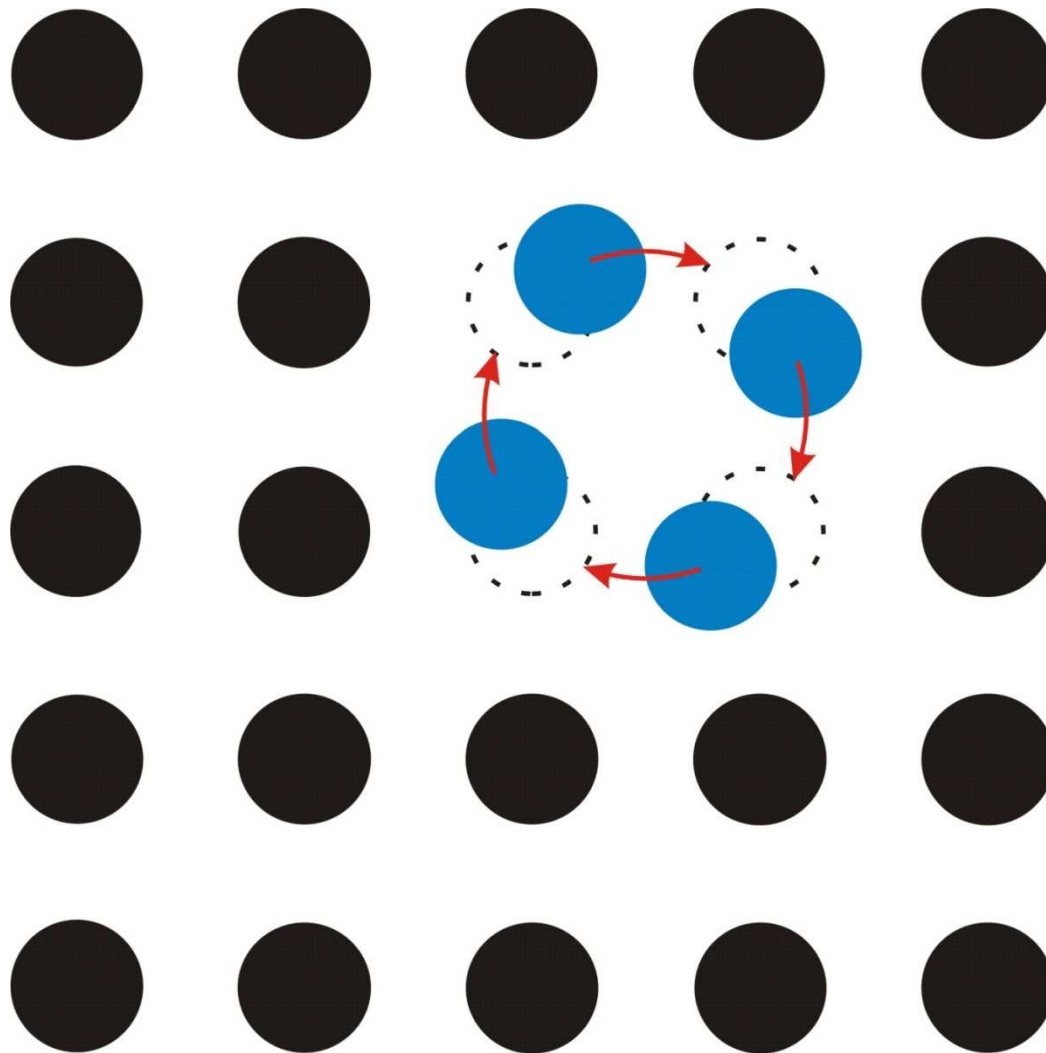
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



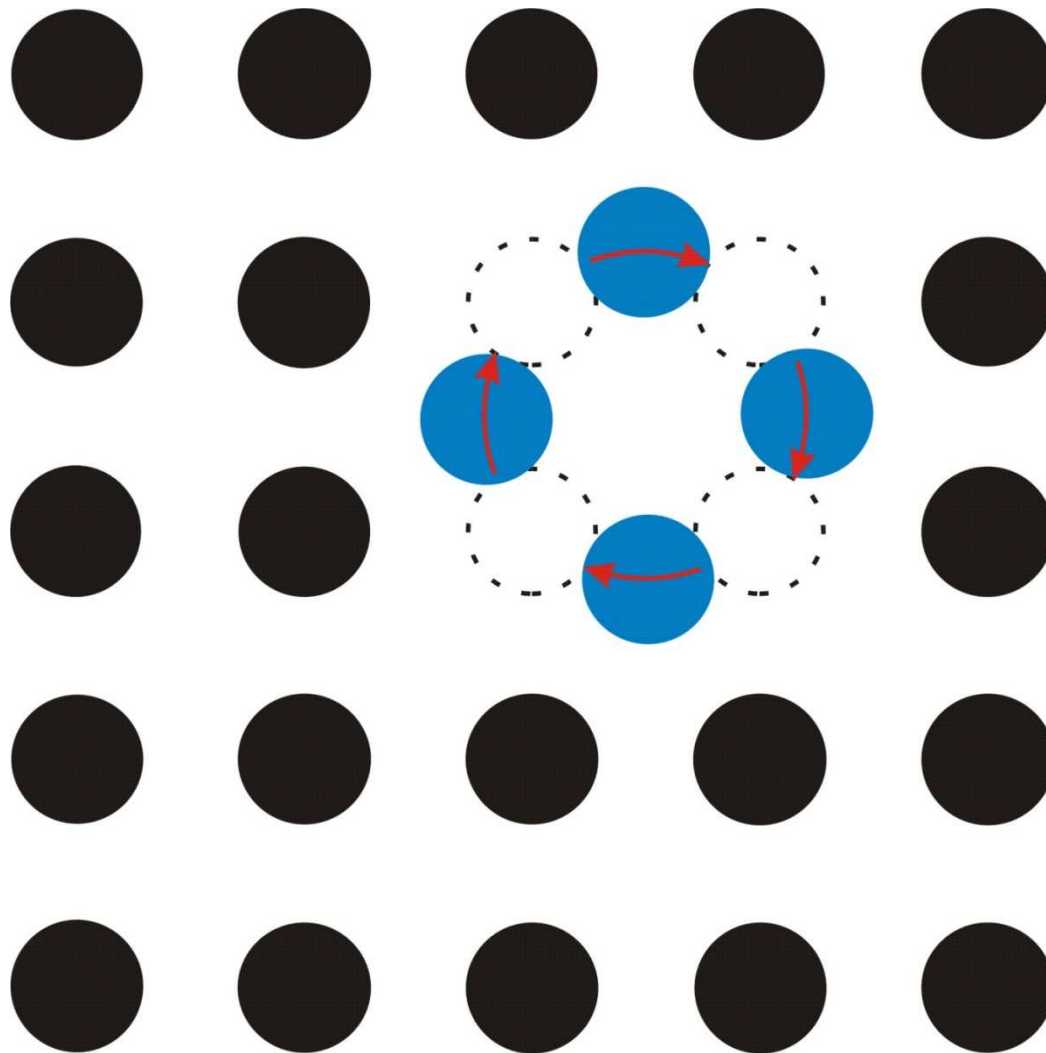
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



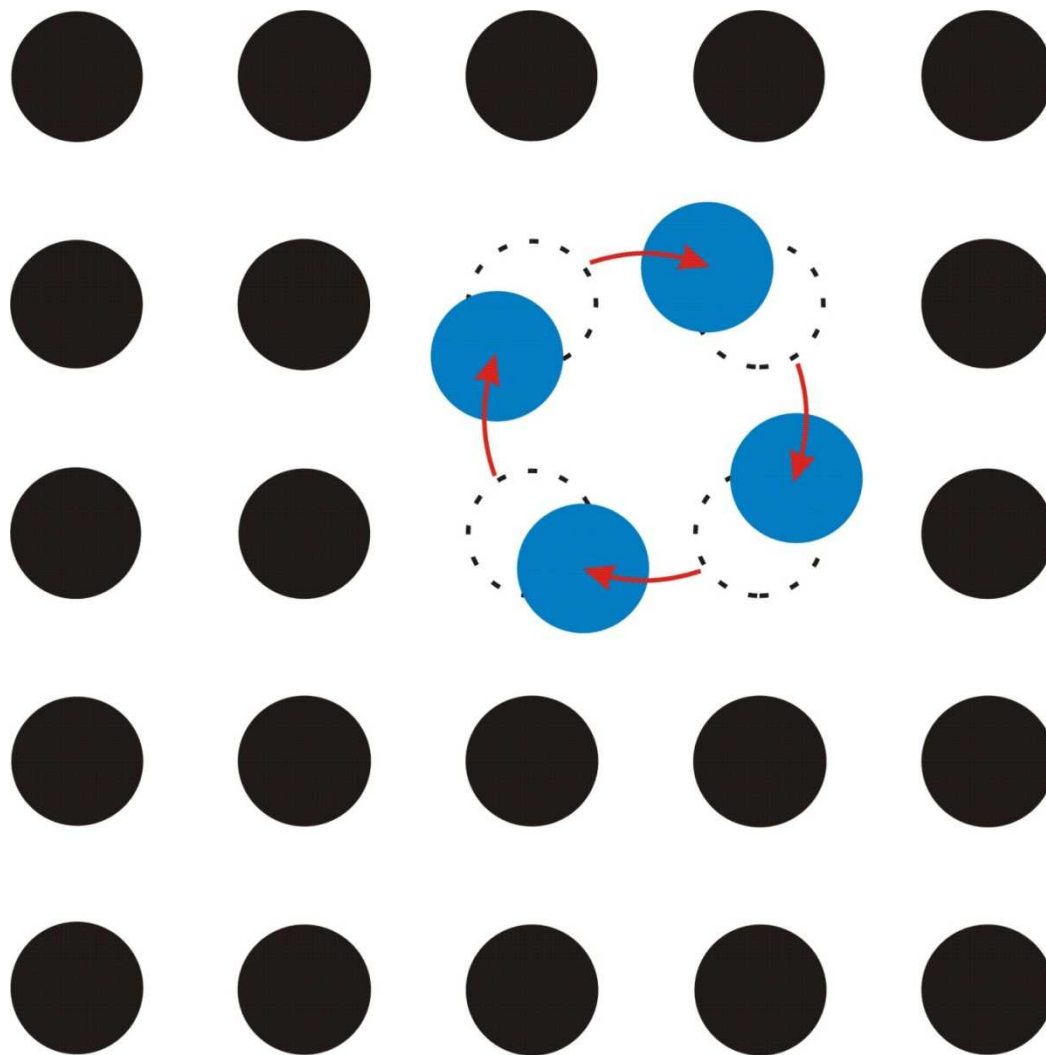
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



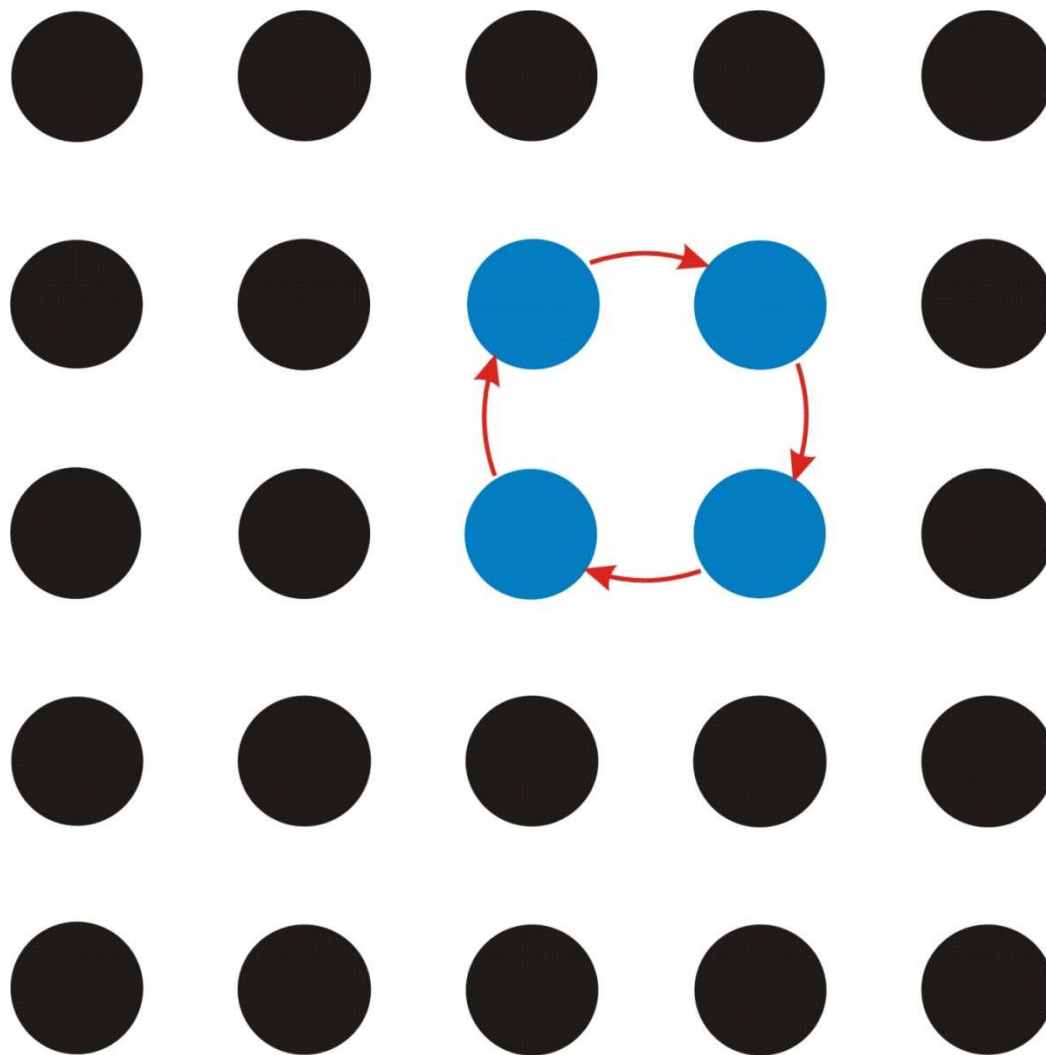
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



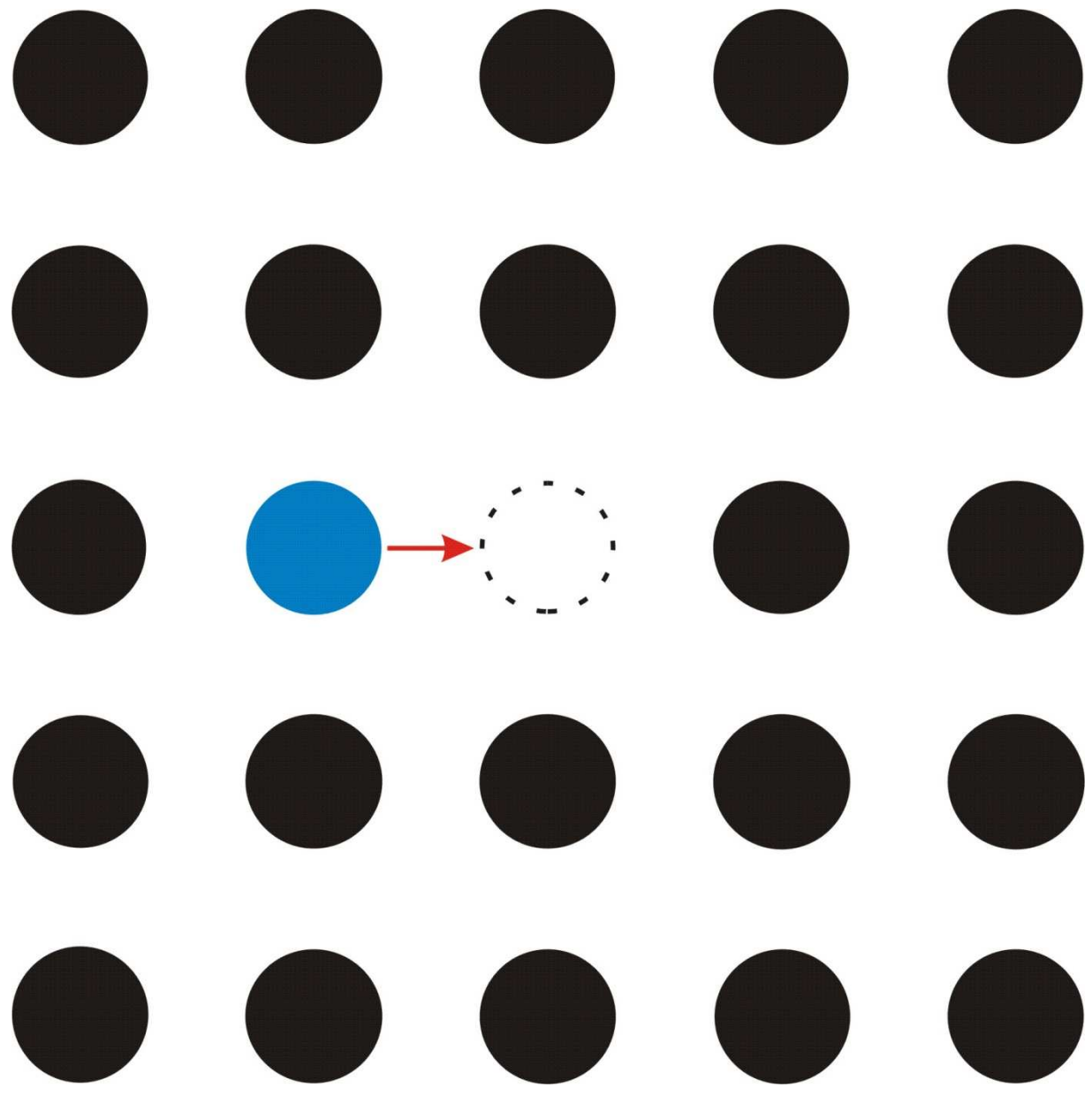
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



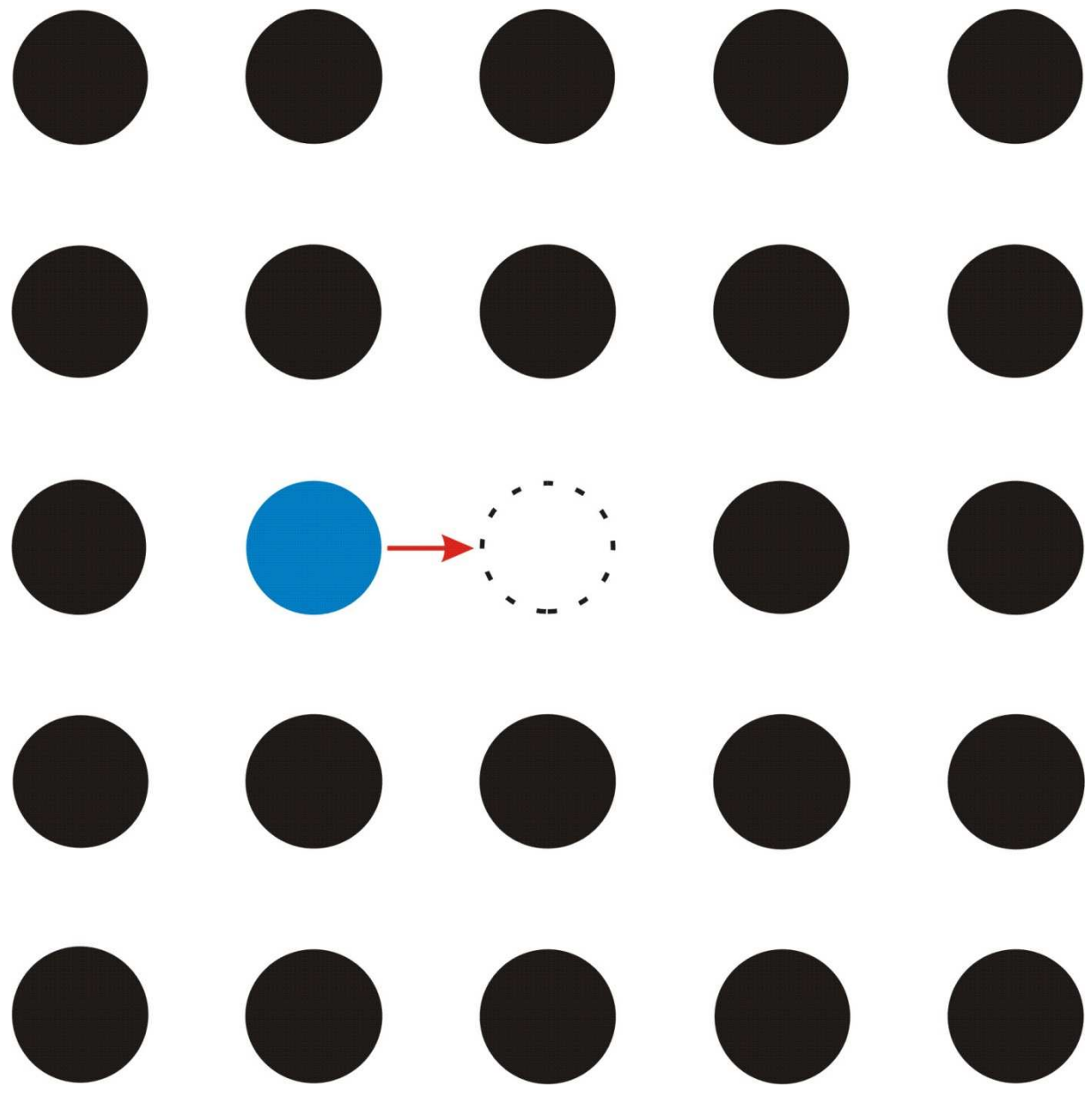
Schemat mechanizmu dyfuzji pierścieniowej



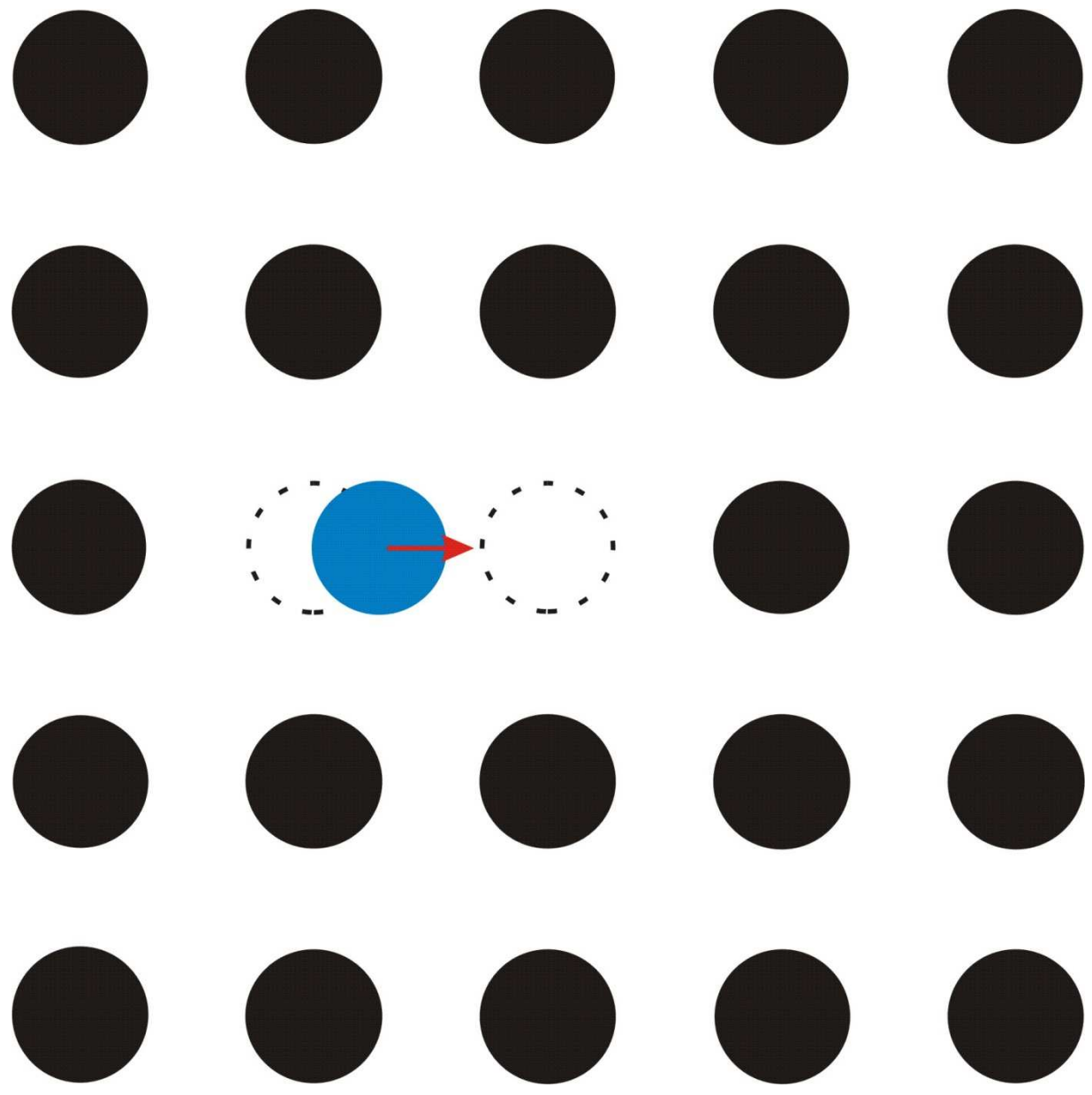
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



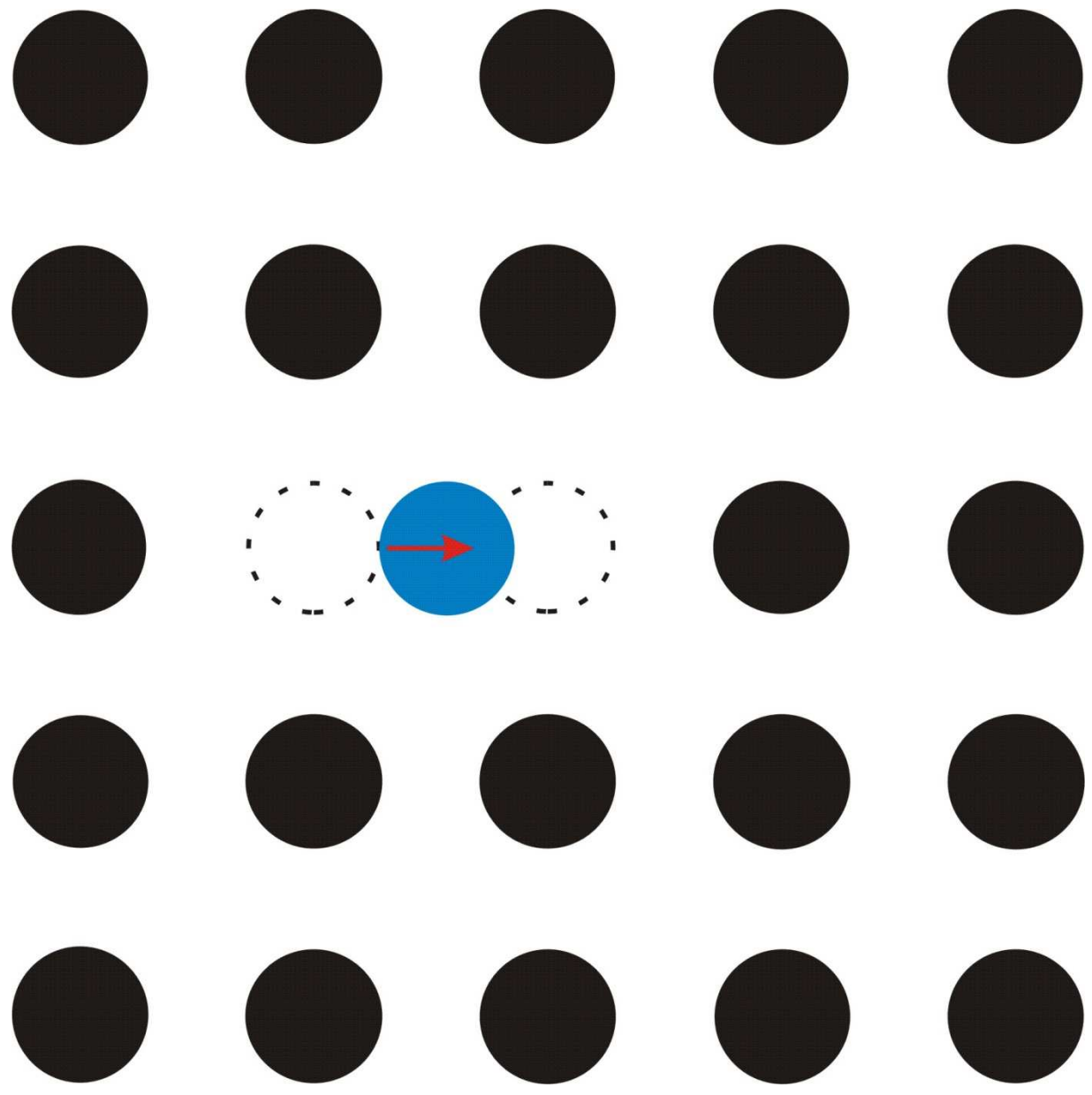
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



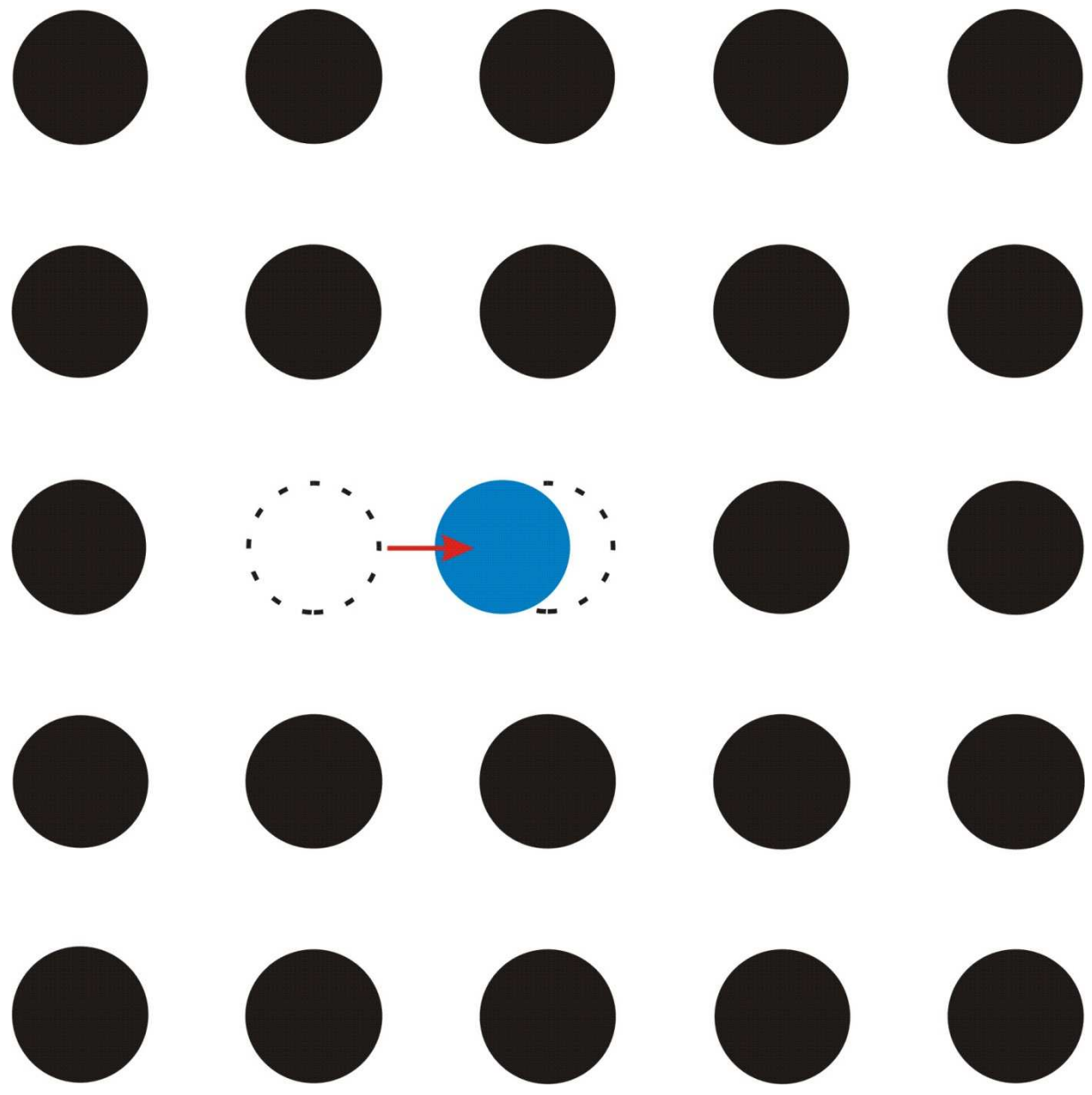
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



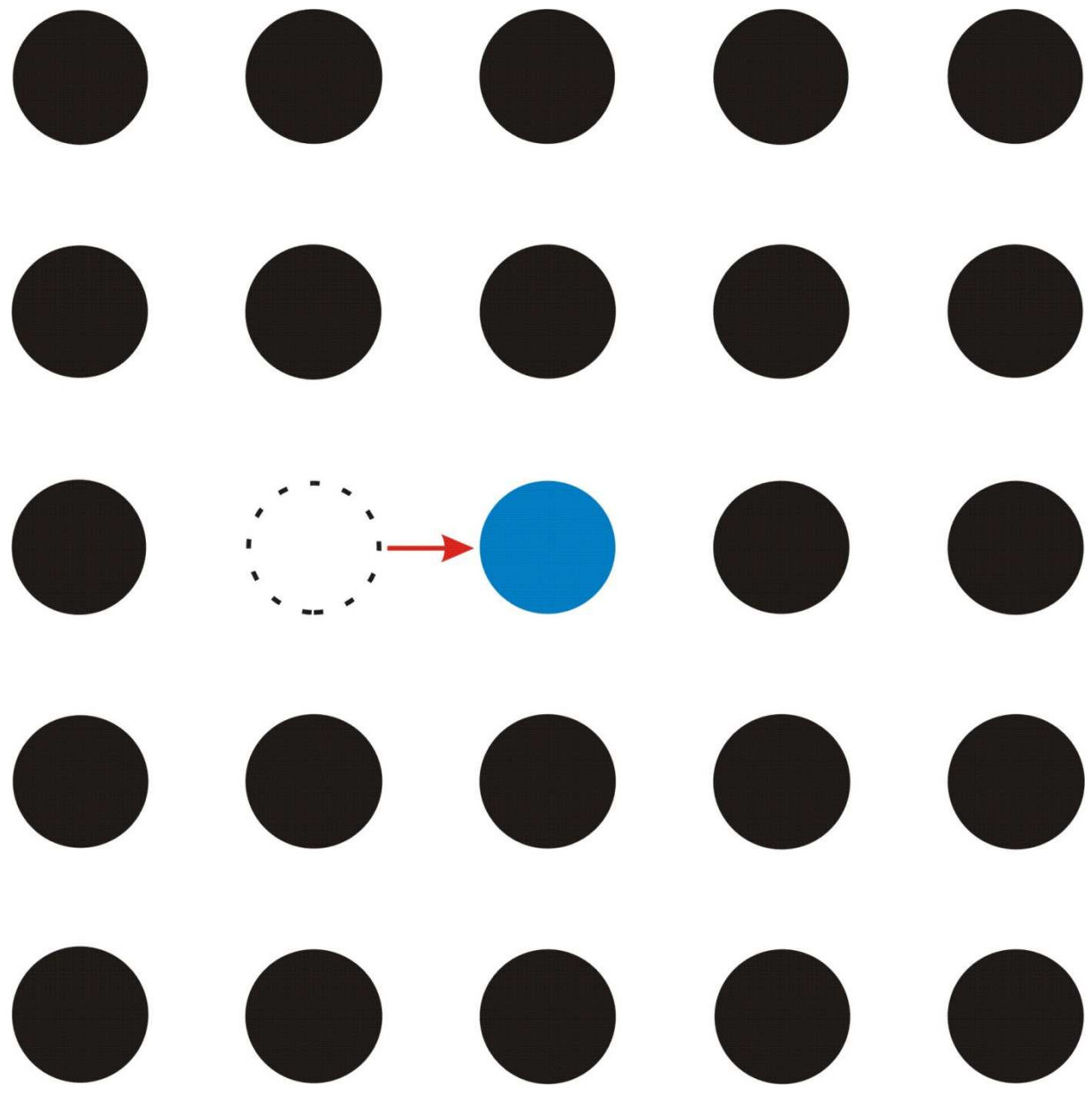
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



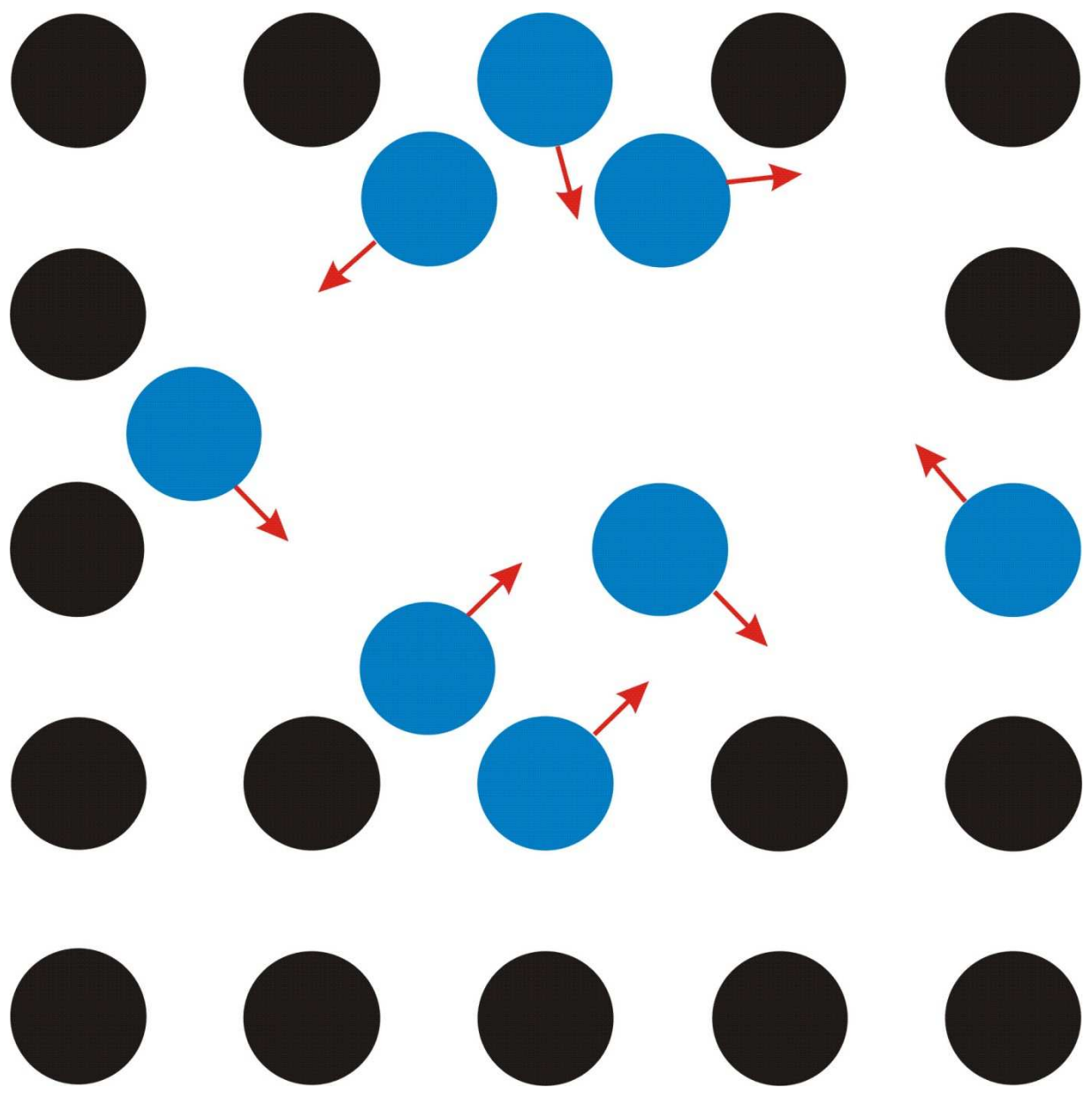
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



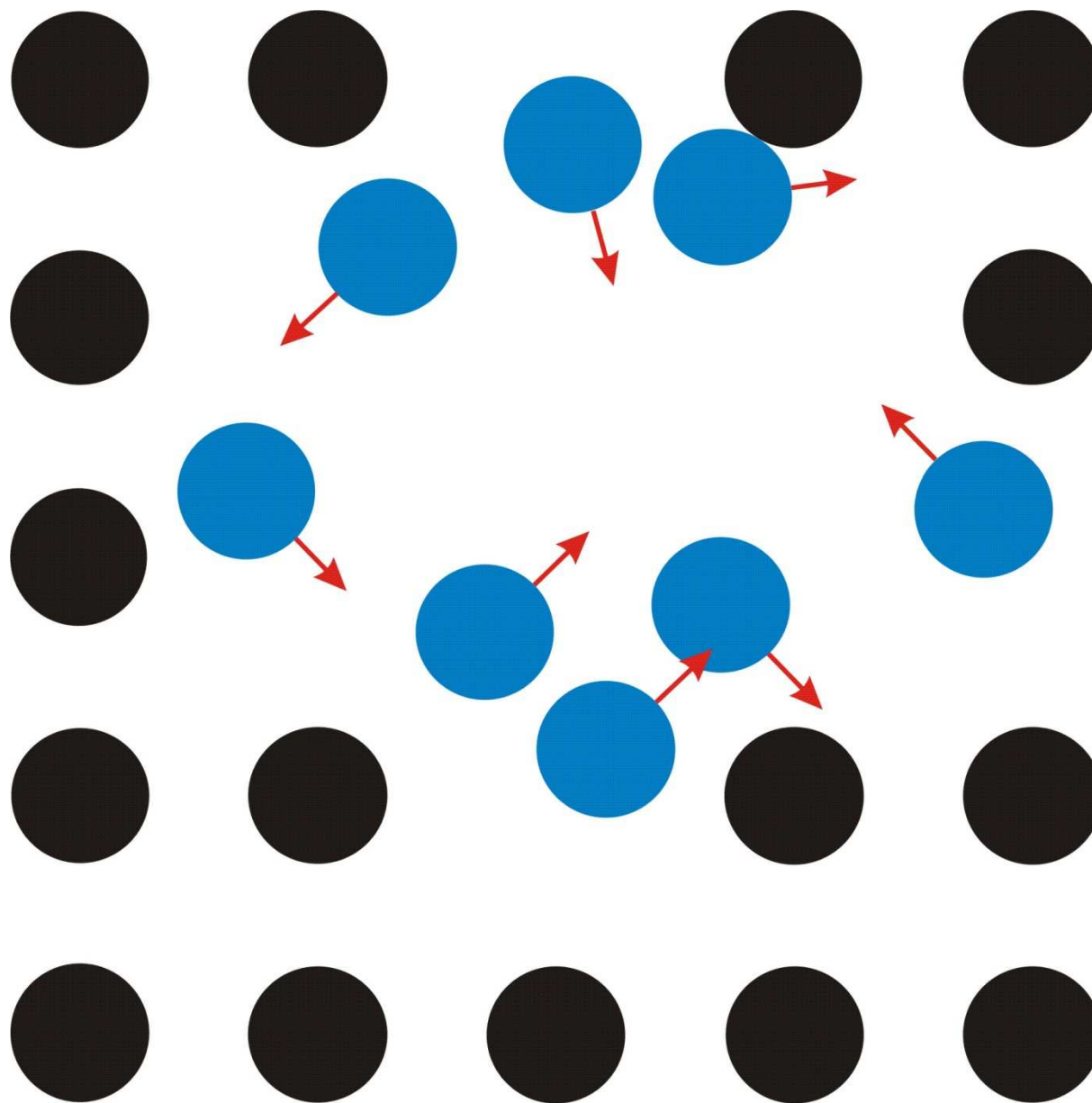
Schemat mechanizmu dyfuzji wakancyjnej



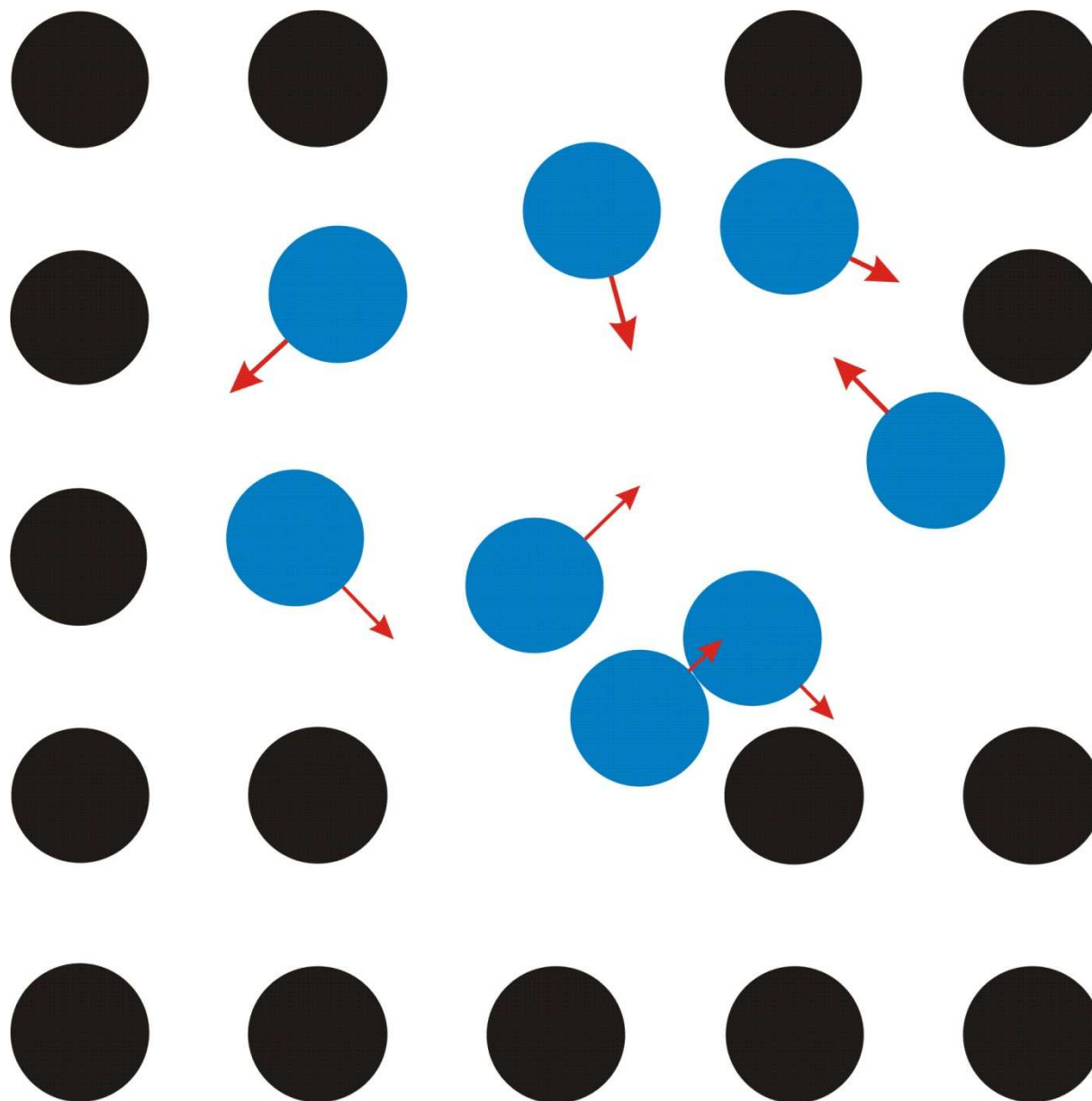
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



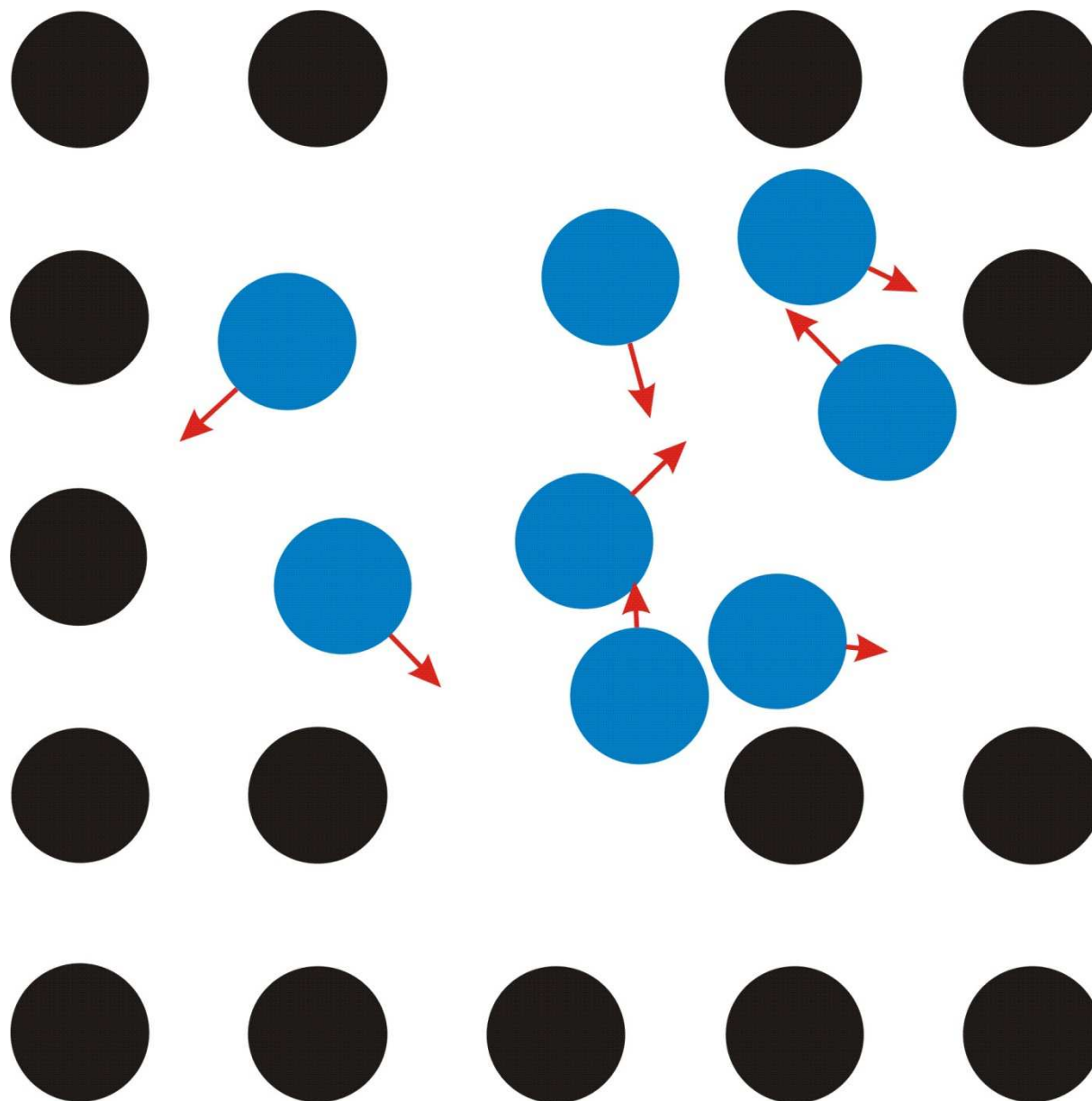
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



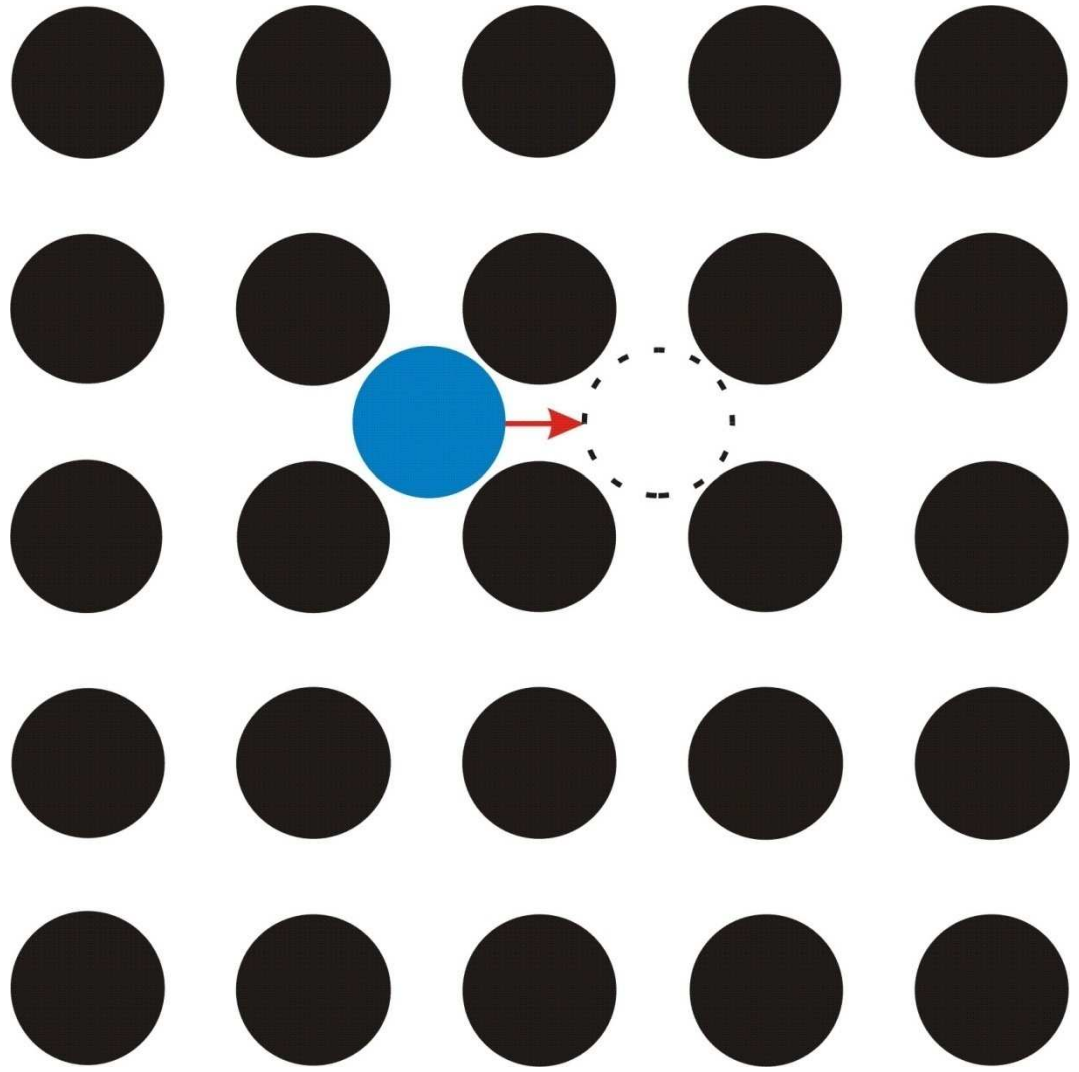
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



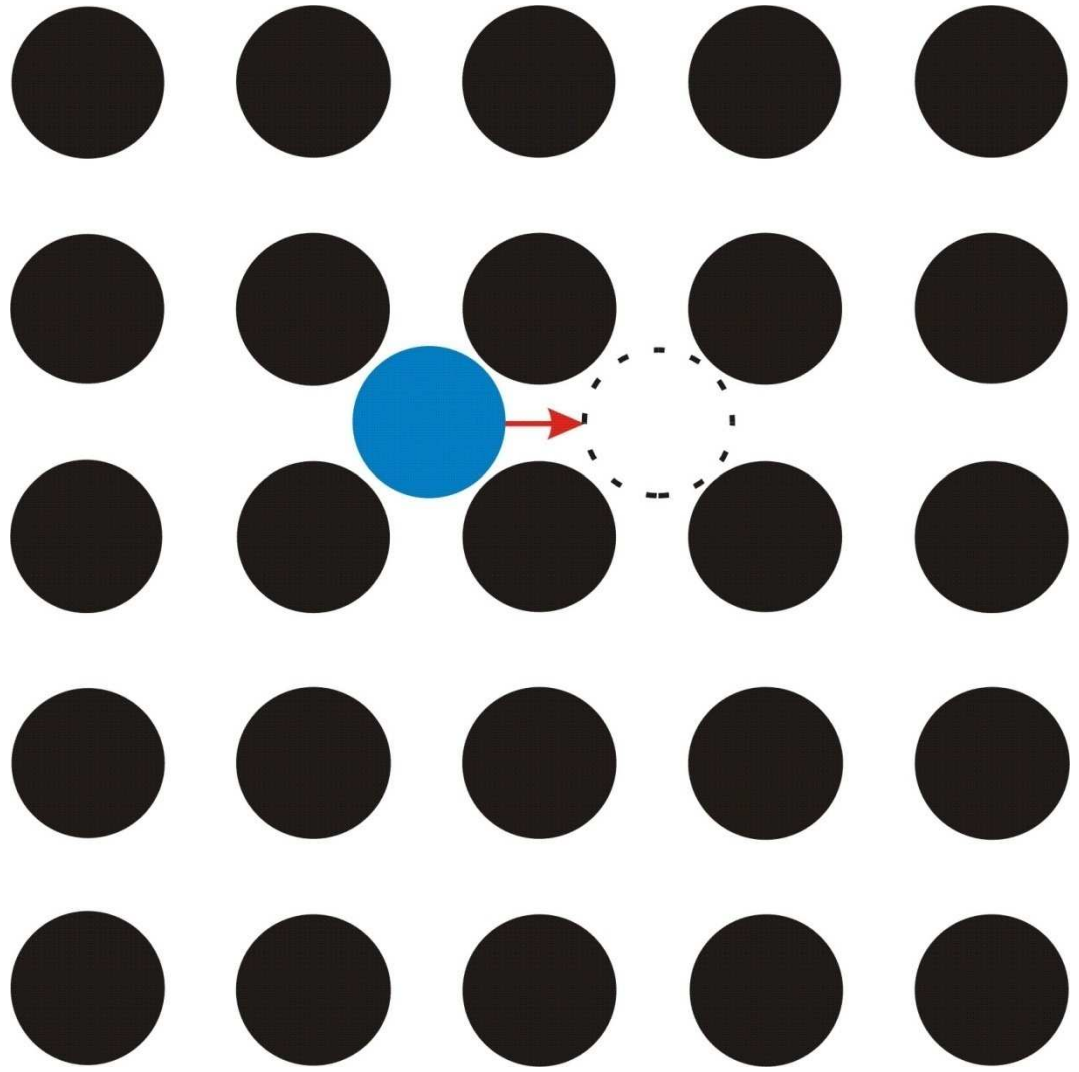
Schemat relaksacyjnego mechanizmu dyfuzji



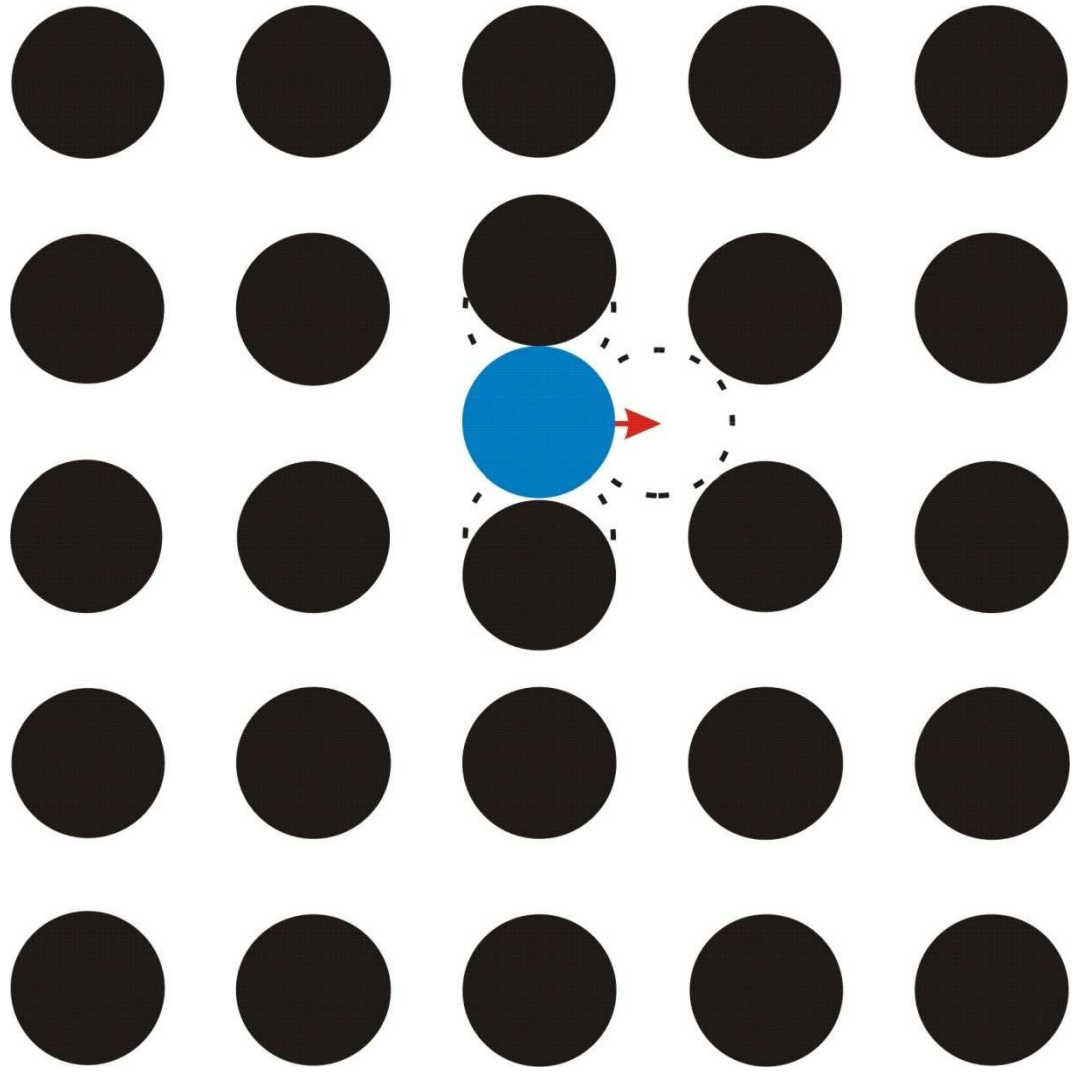
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



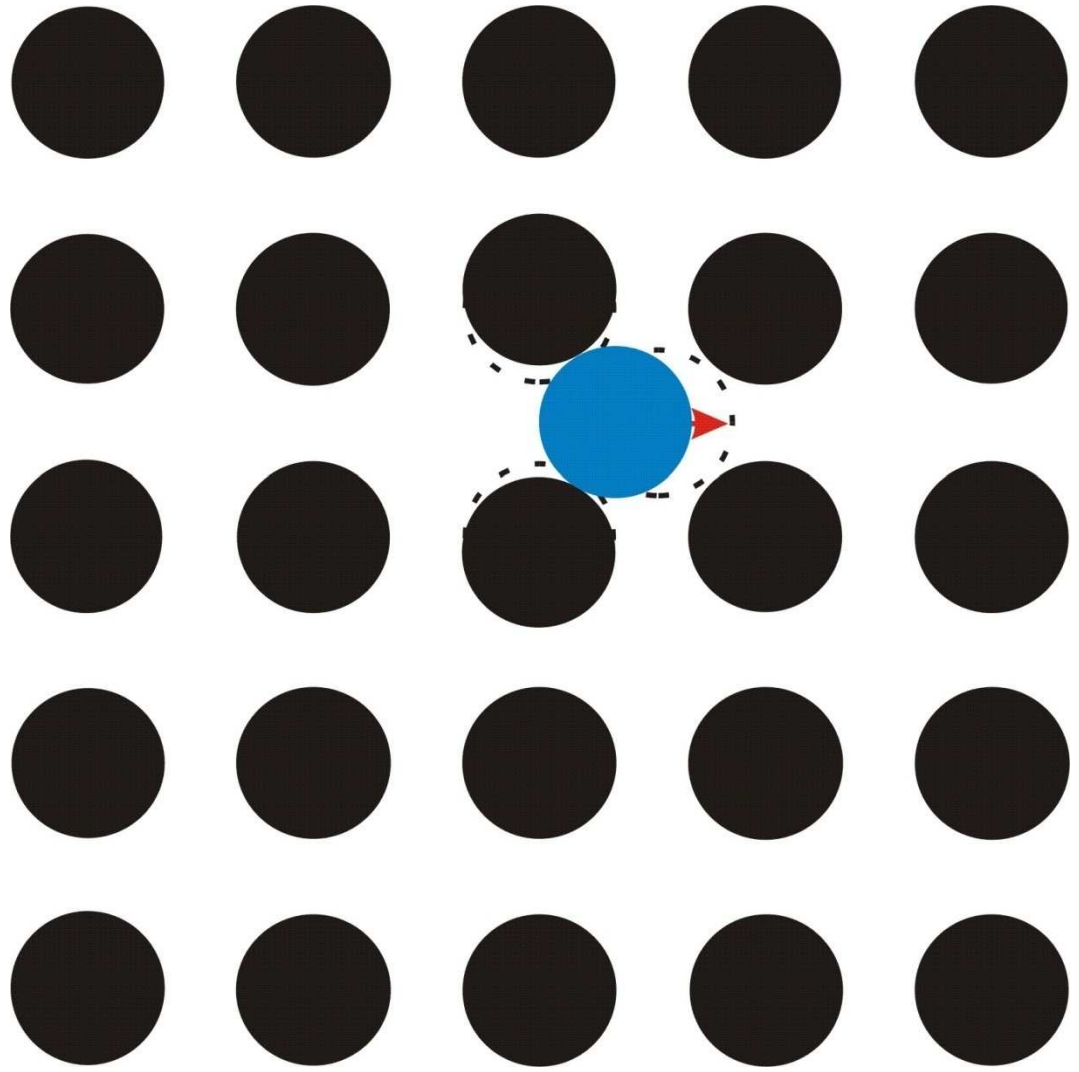
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



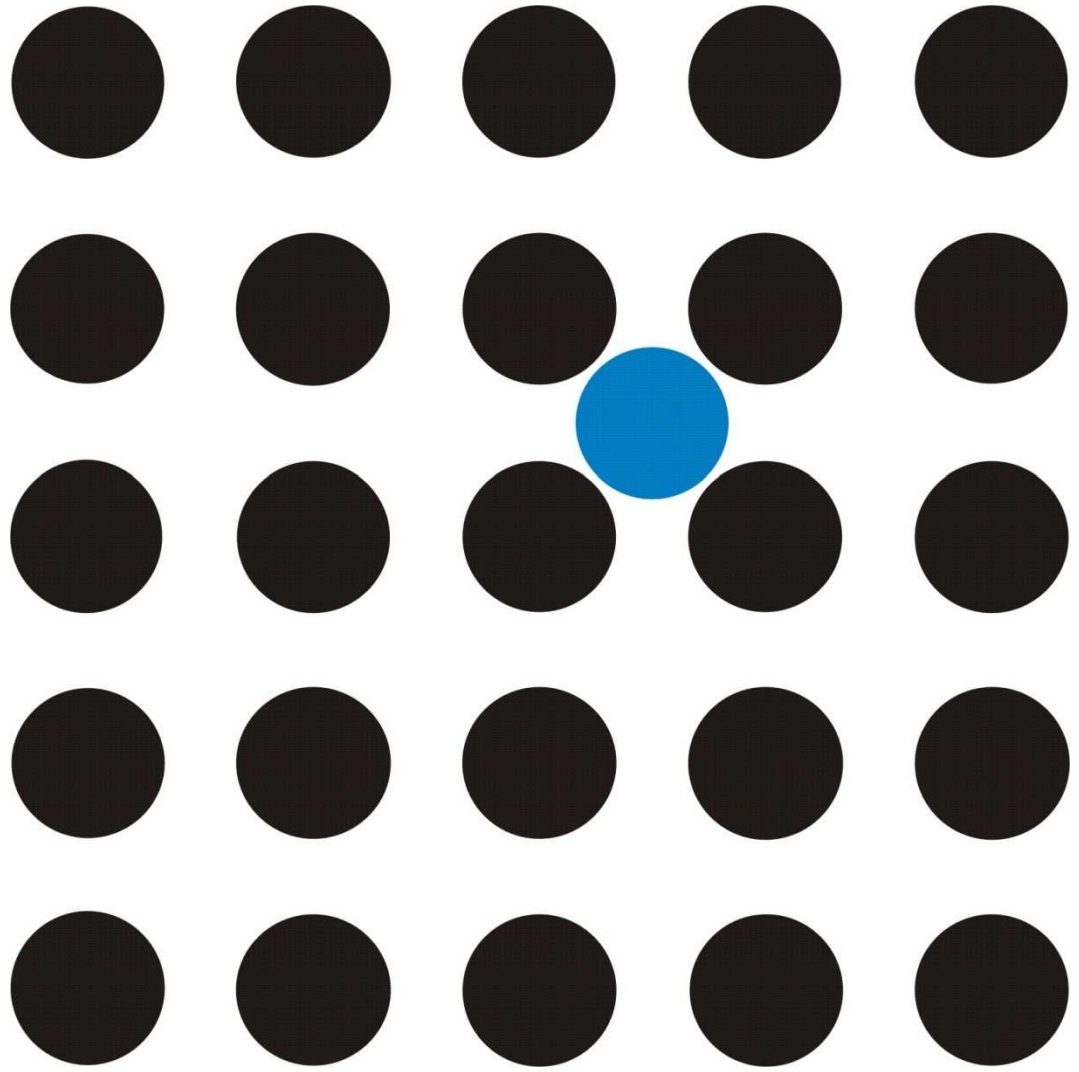
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



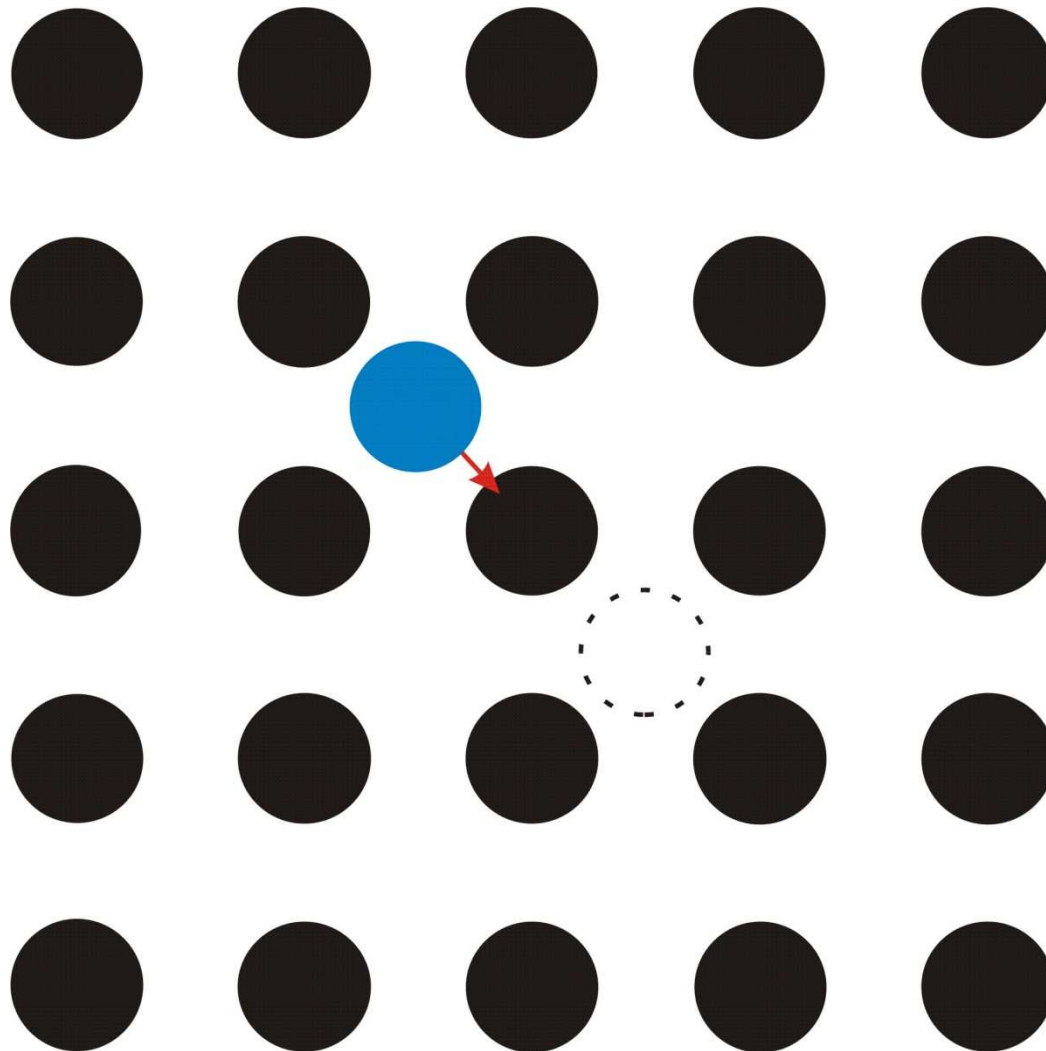
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



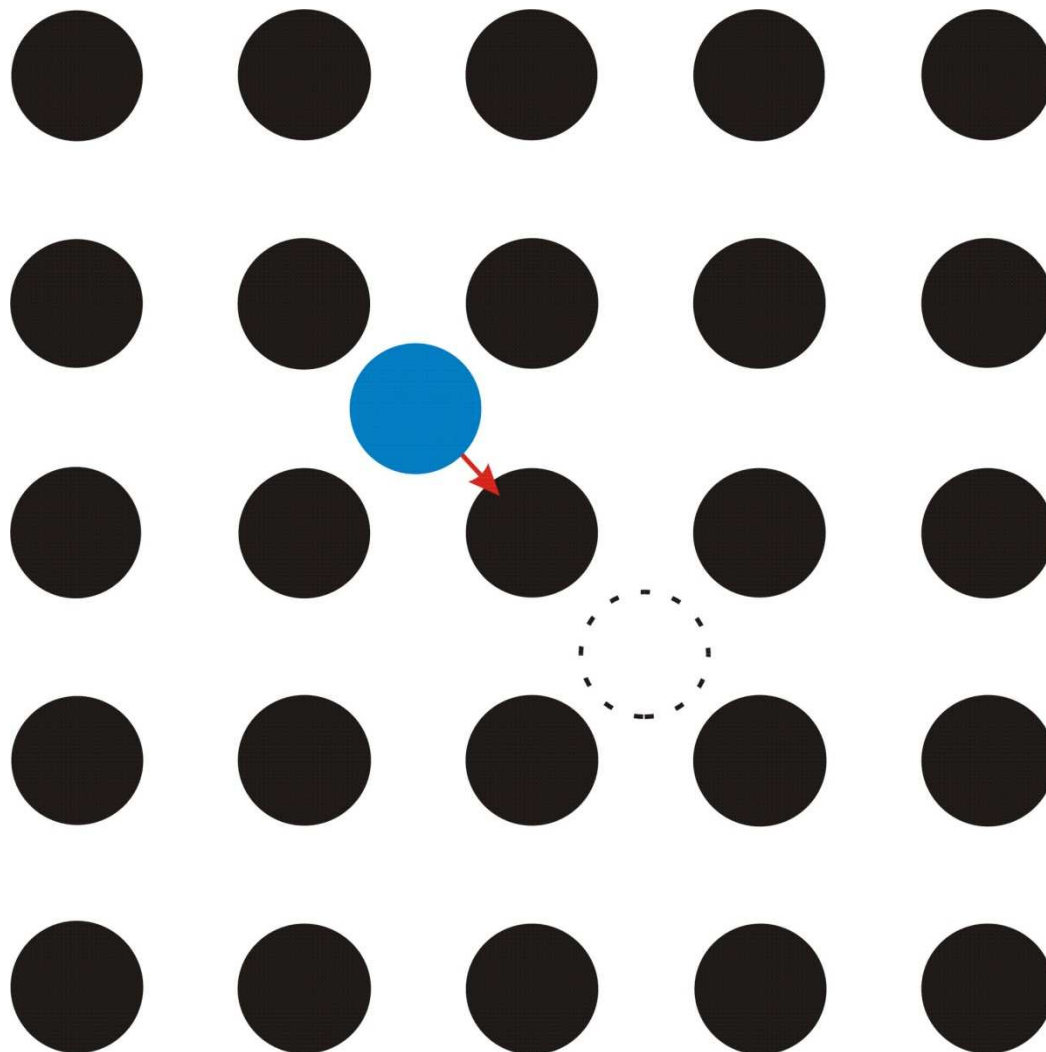
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej



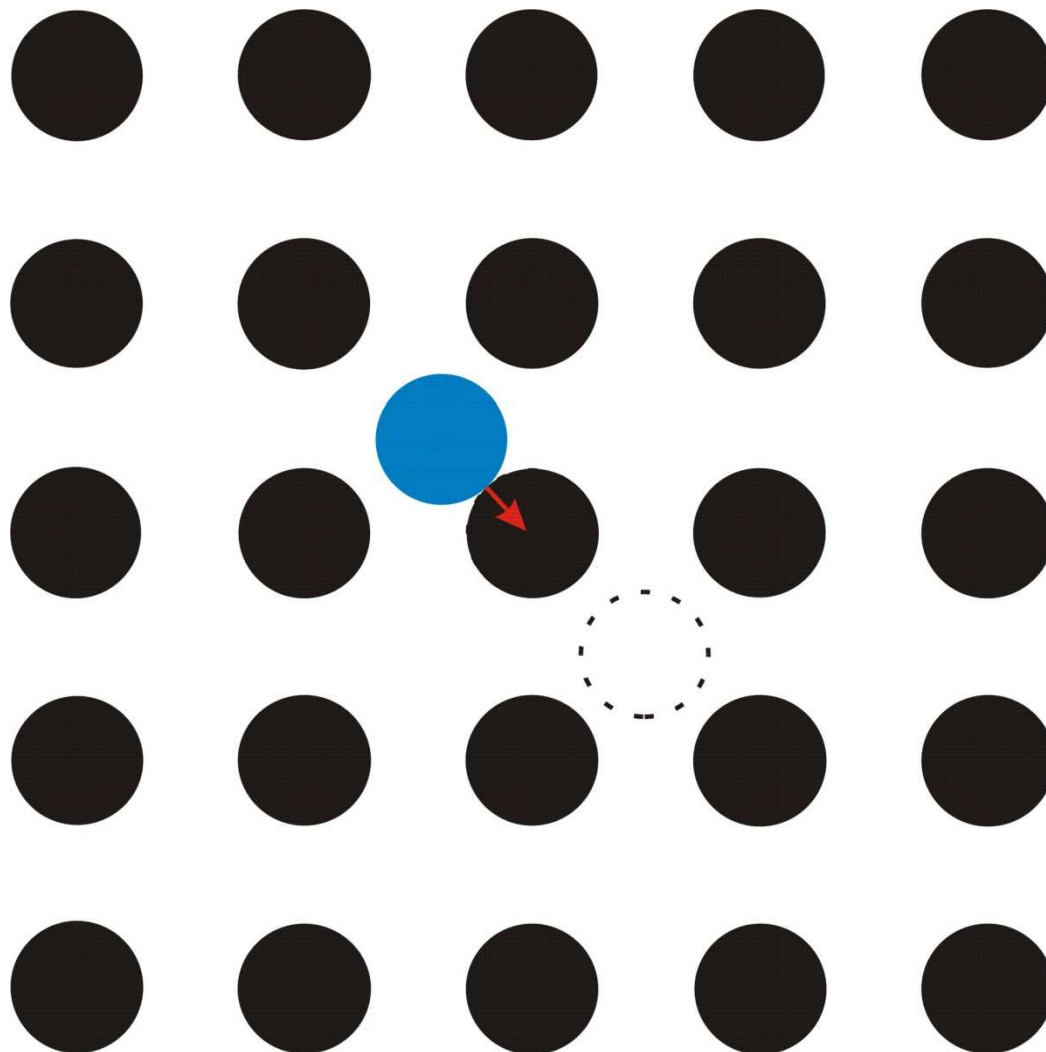
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



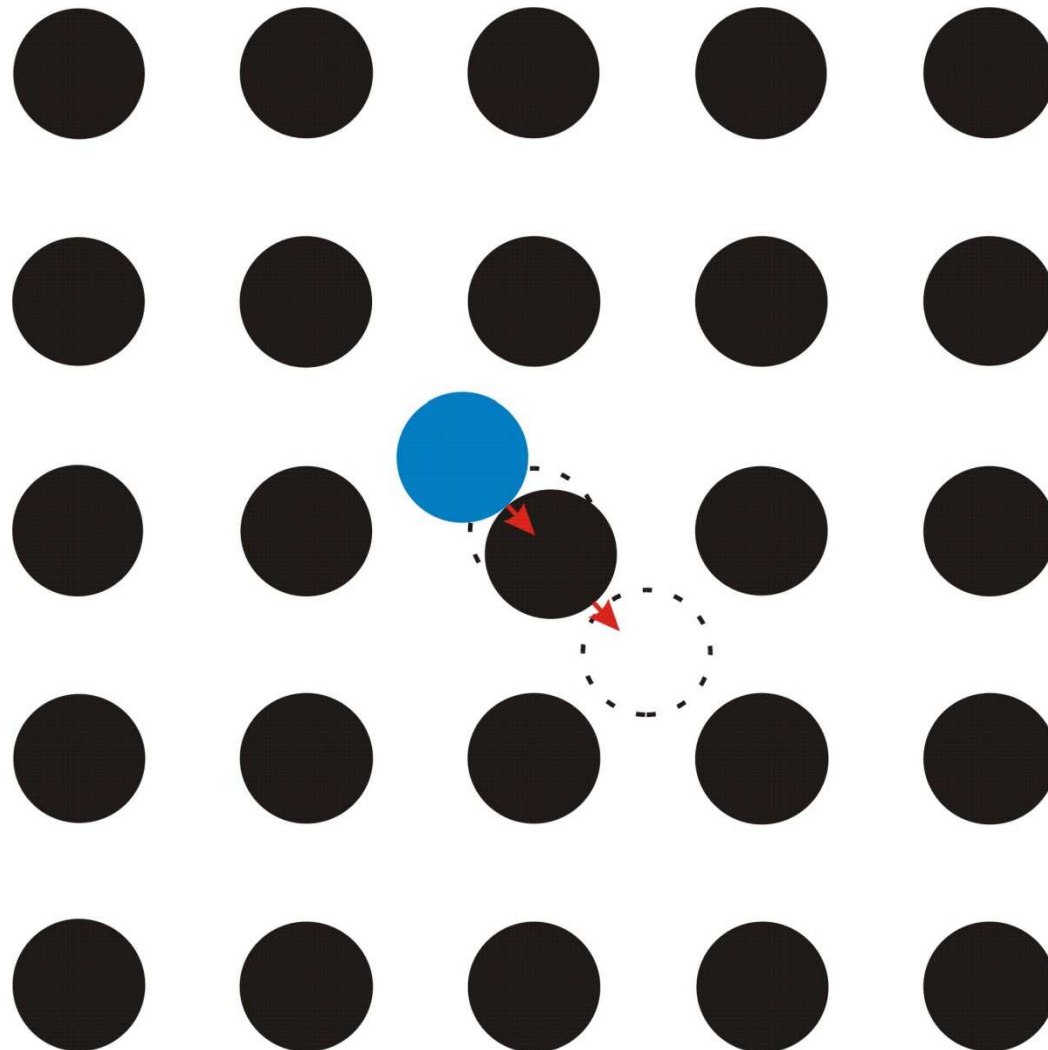
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



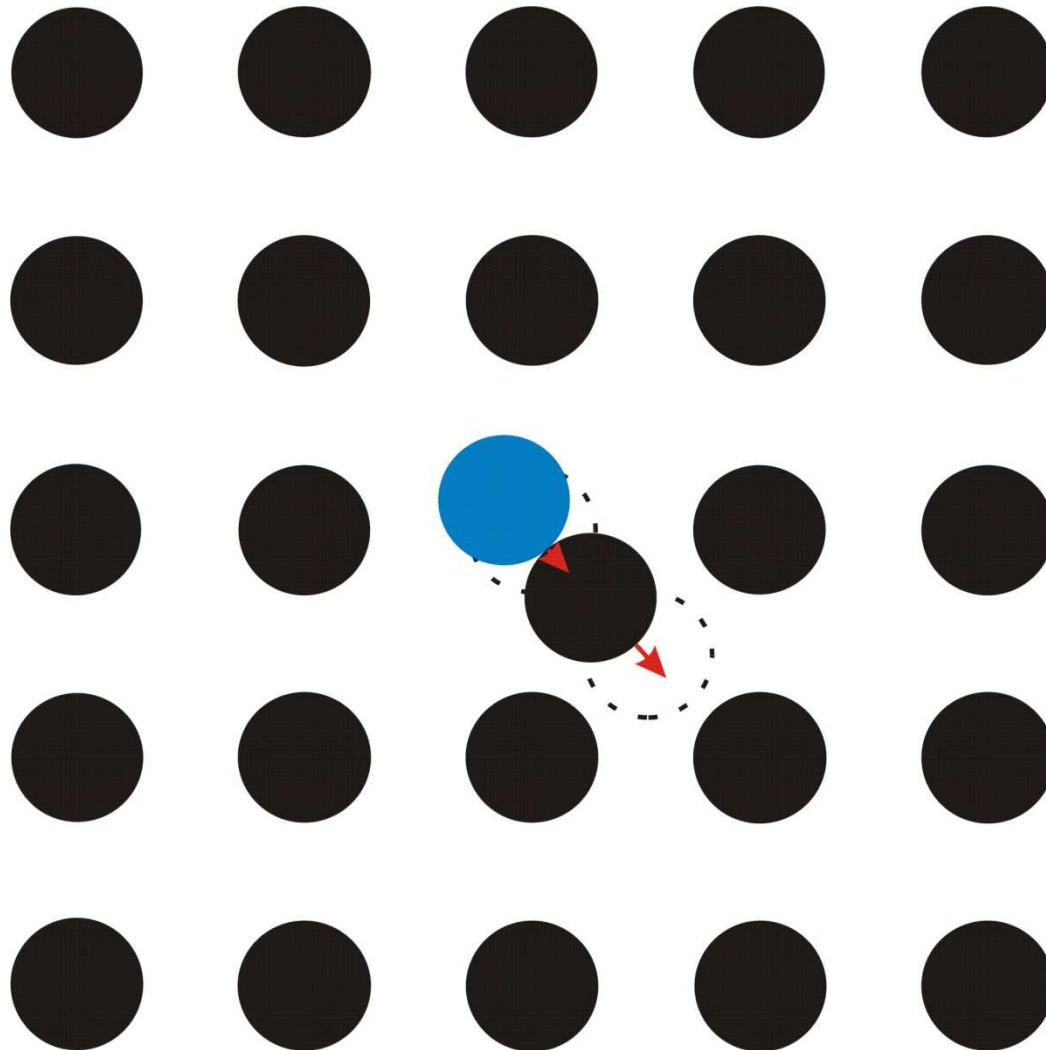
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



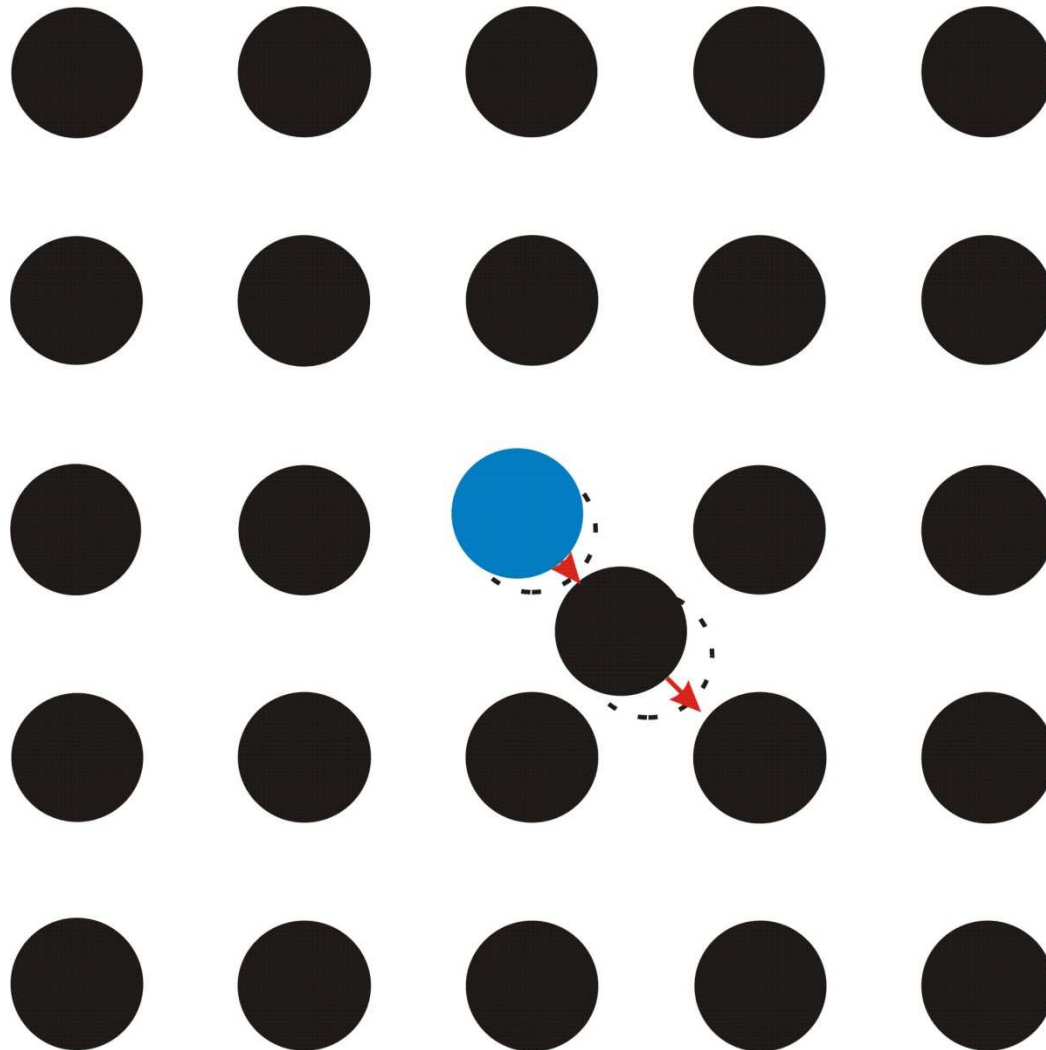
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



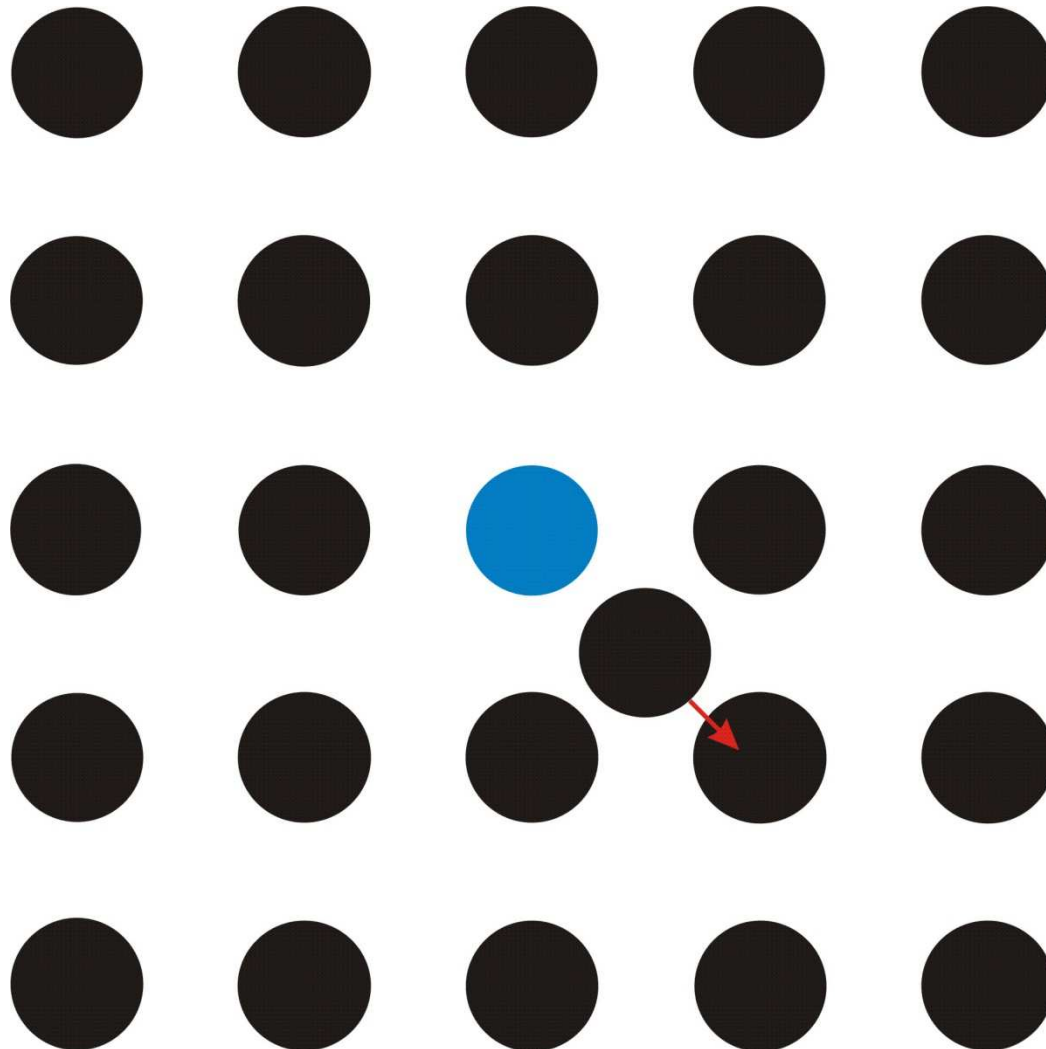
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



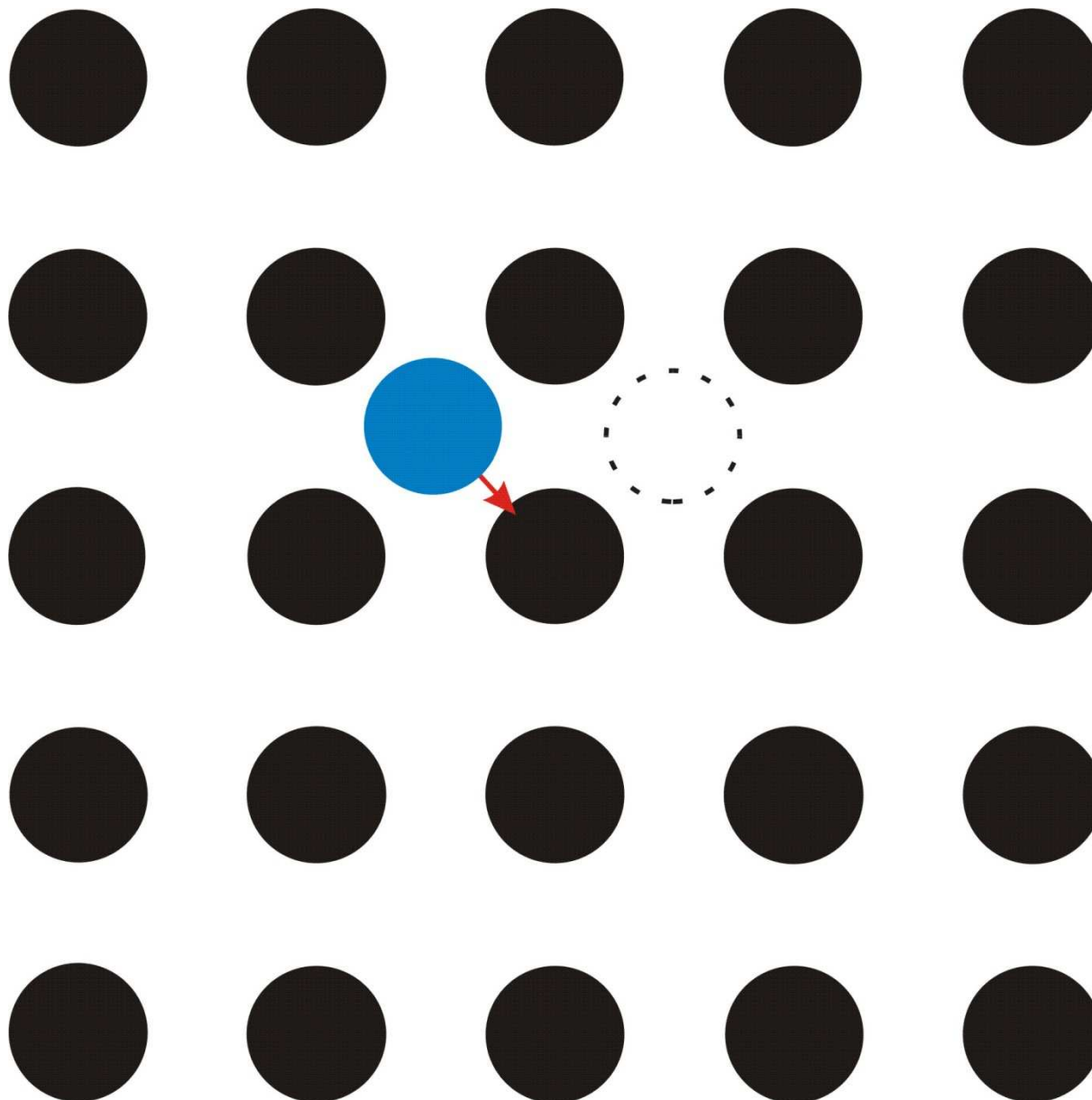
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



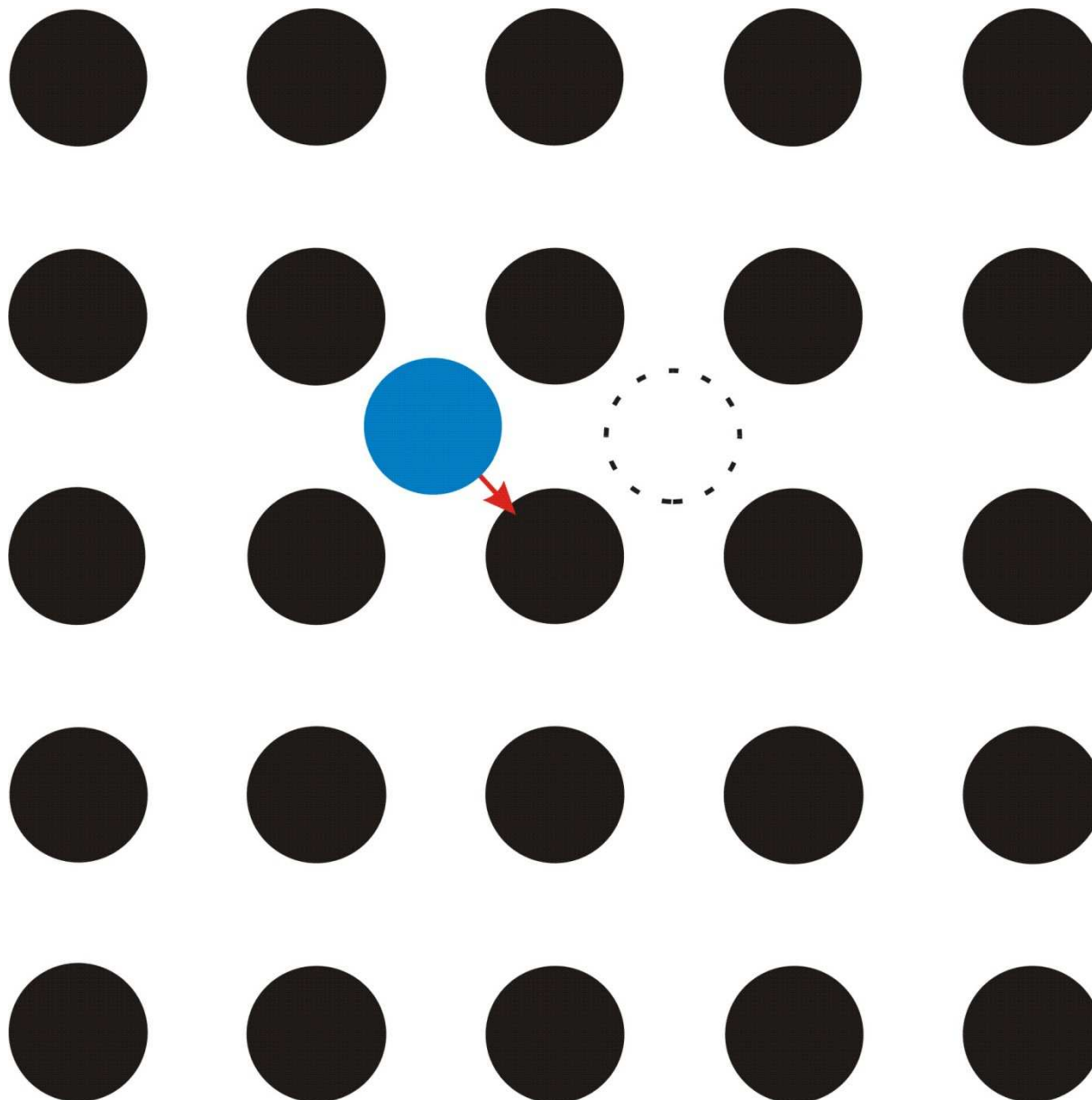
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant kolinearny



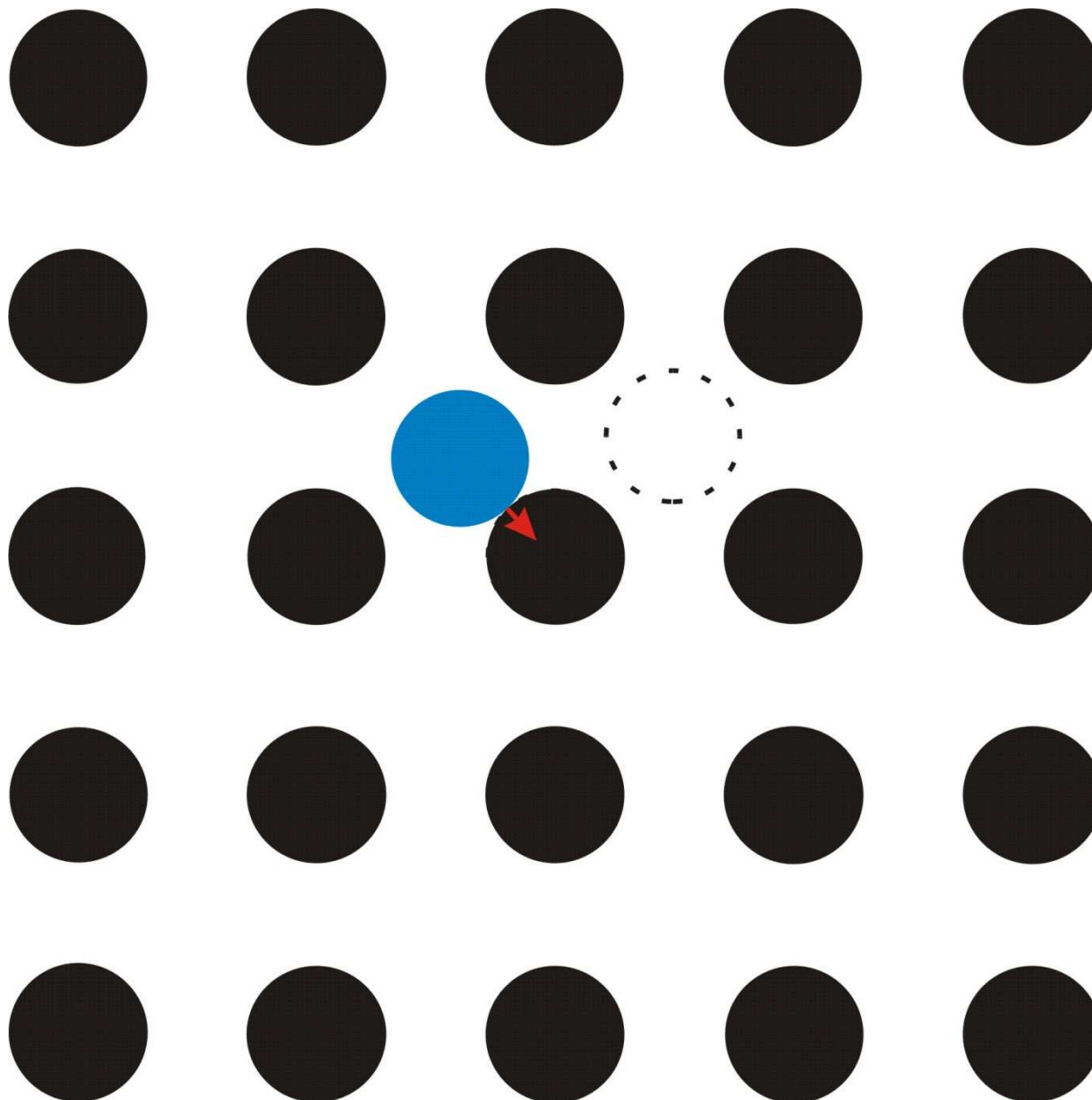
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



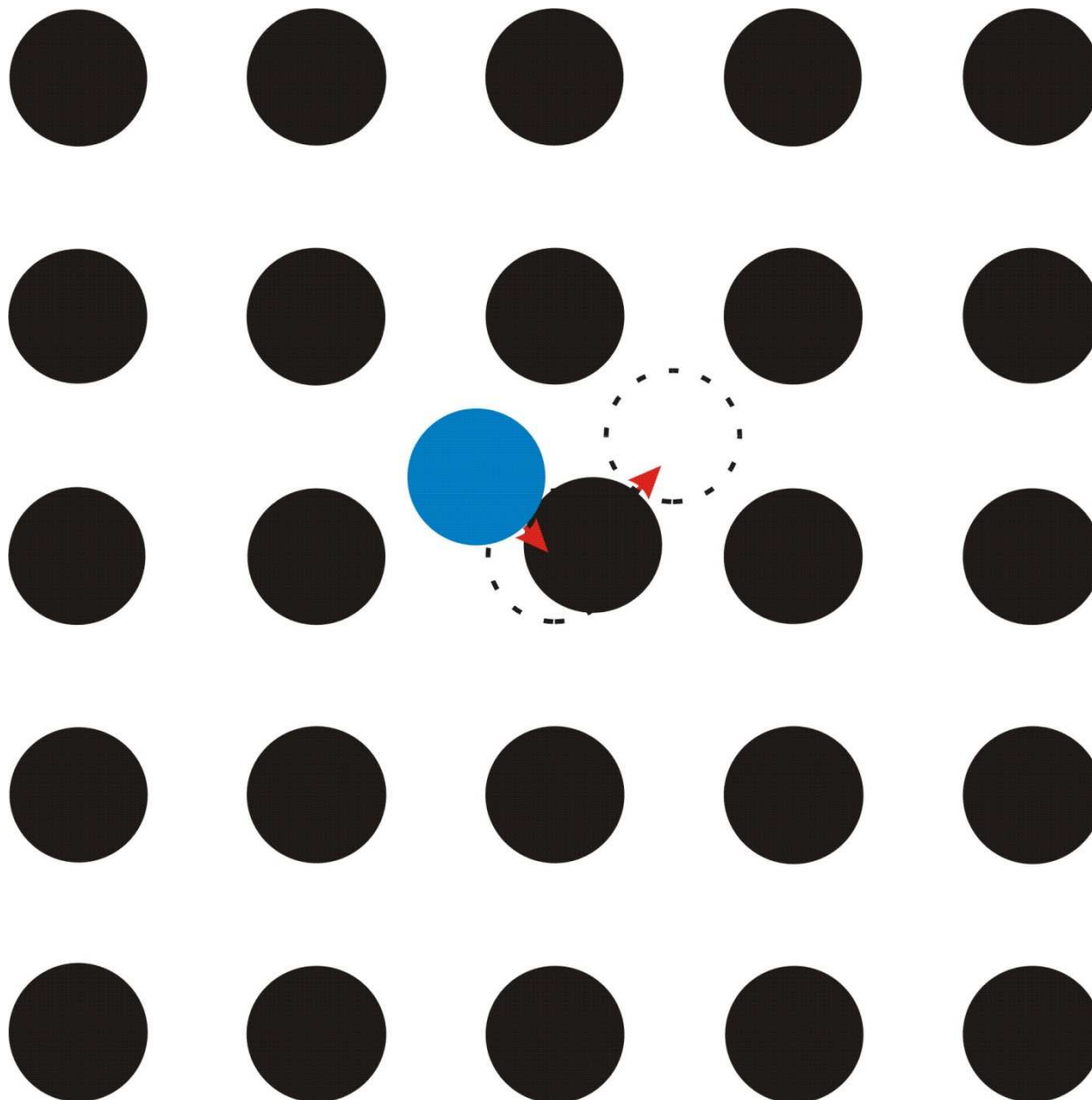
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



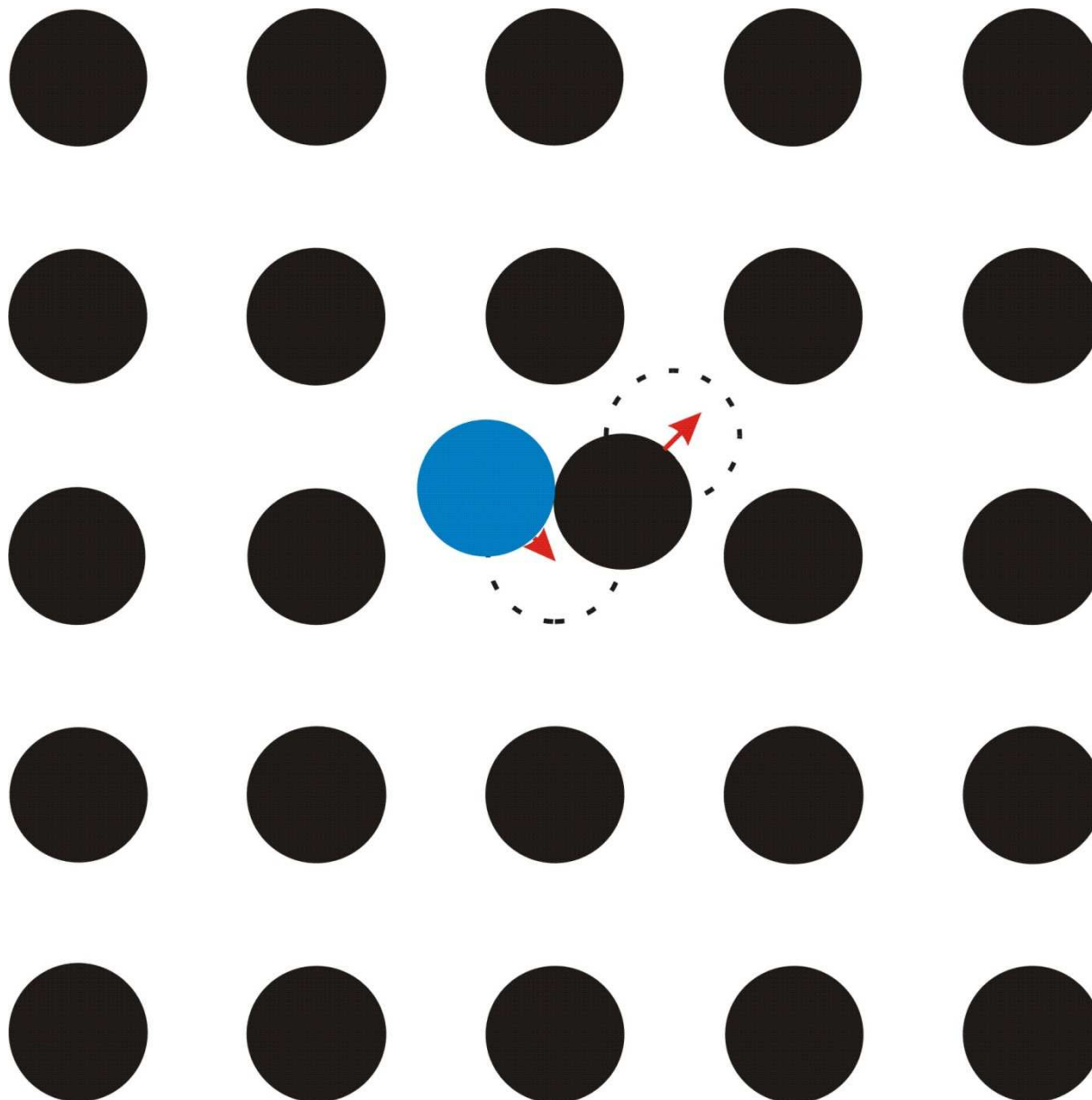
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



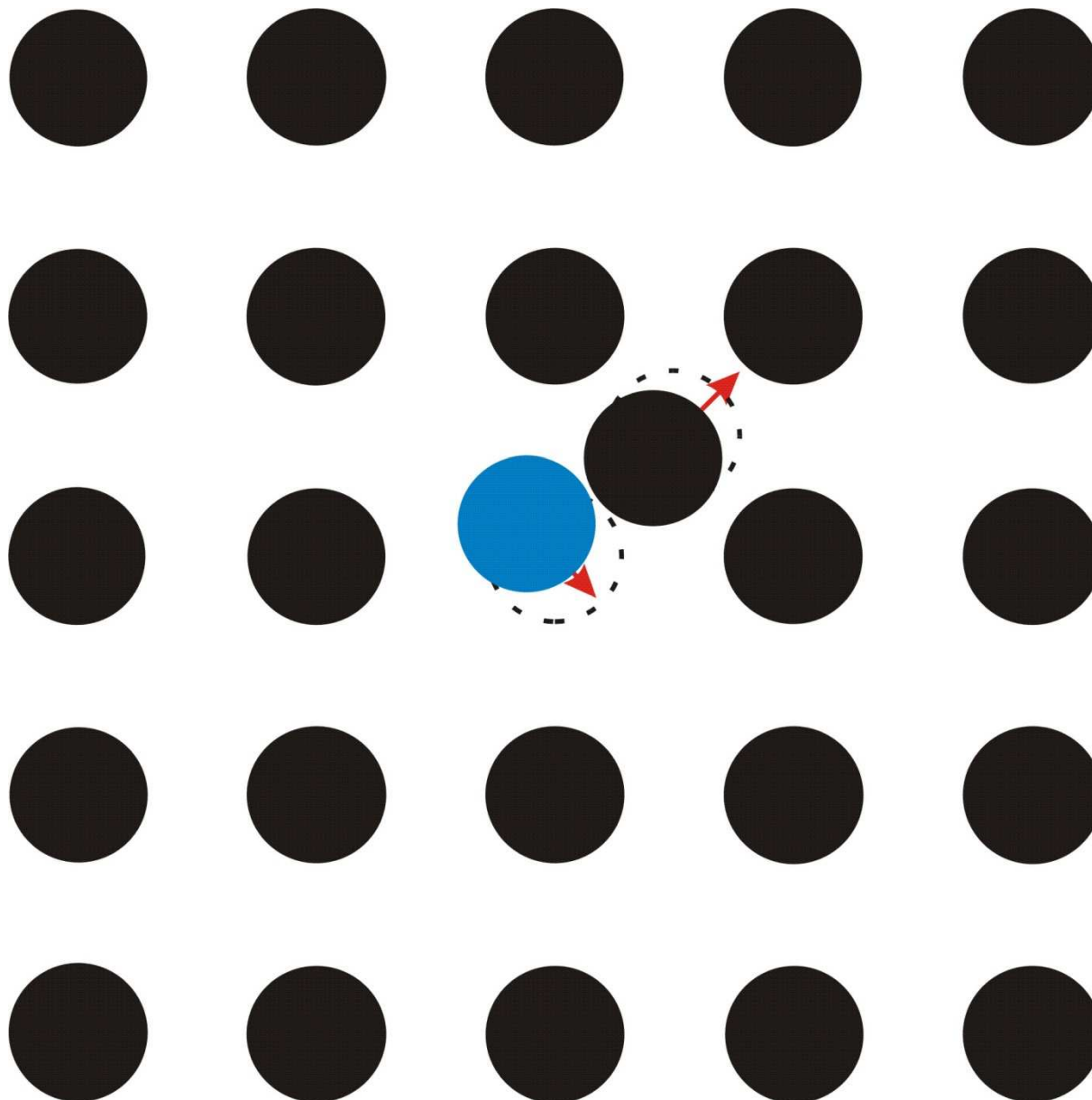
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



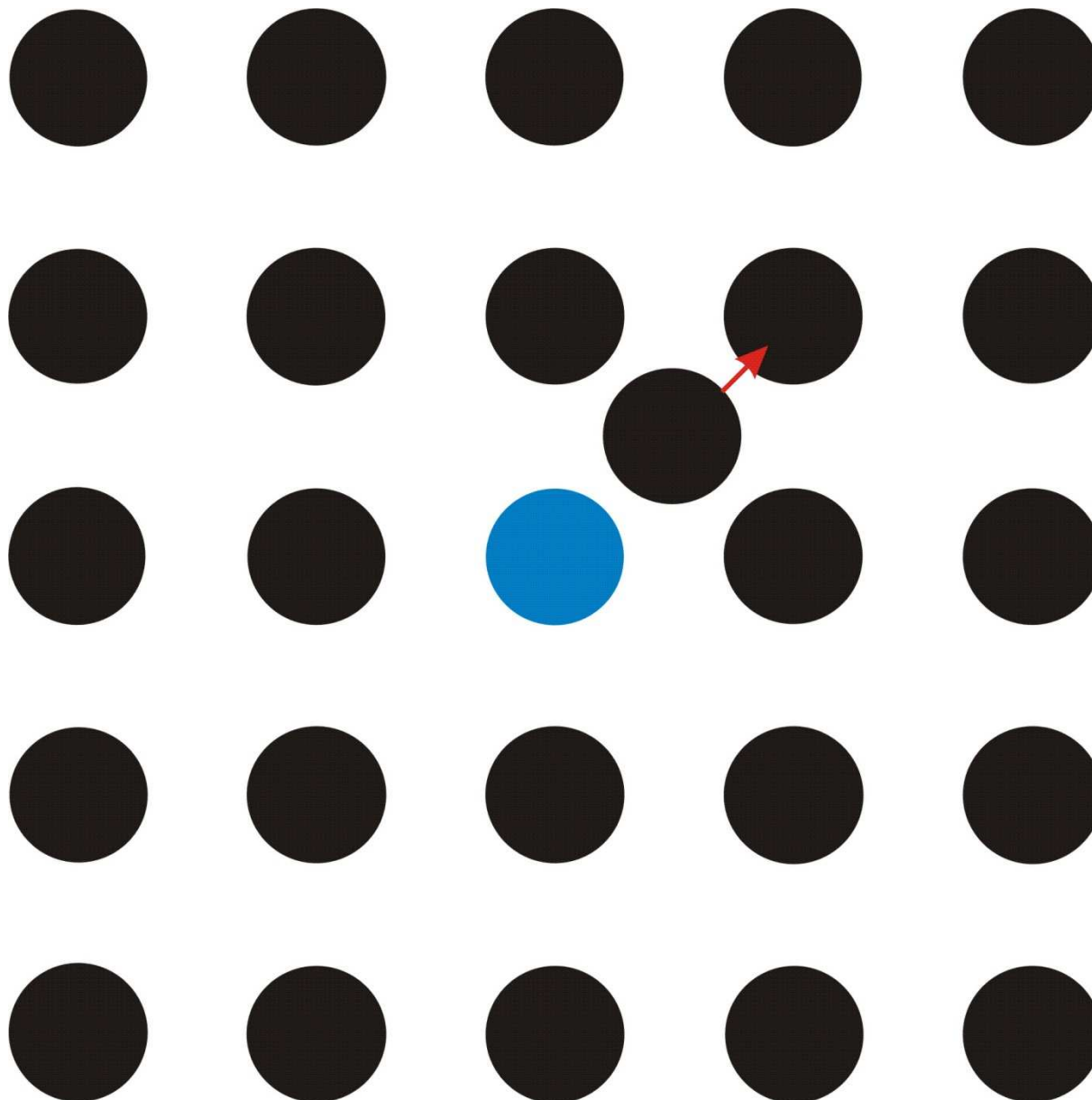
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



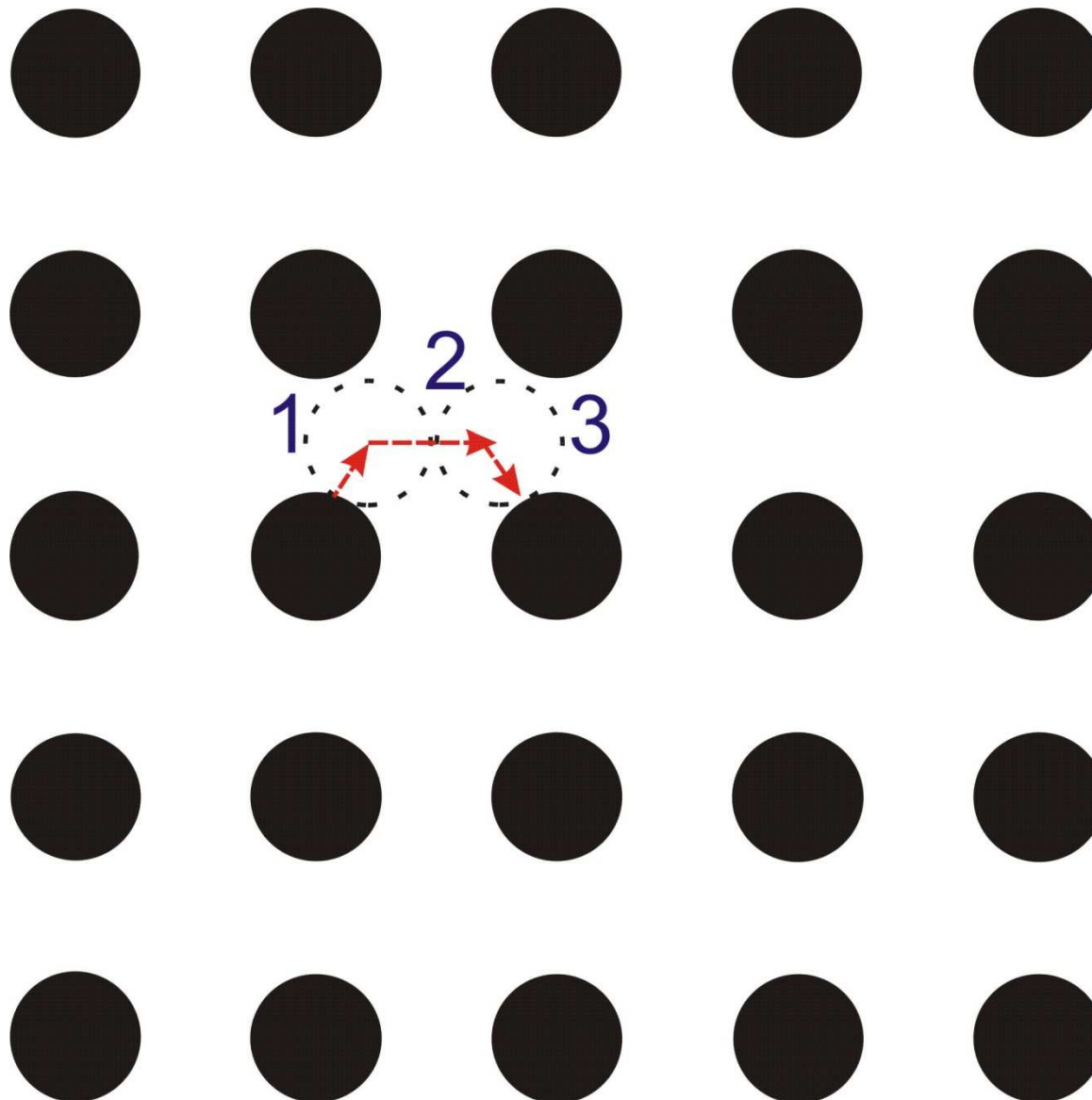
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



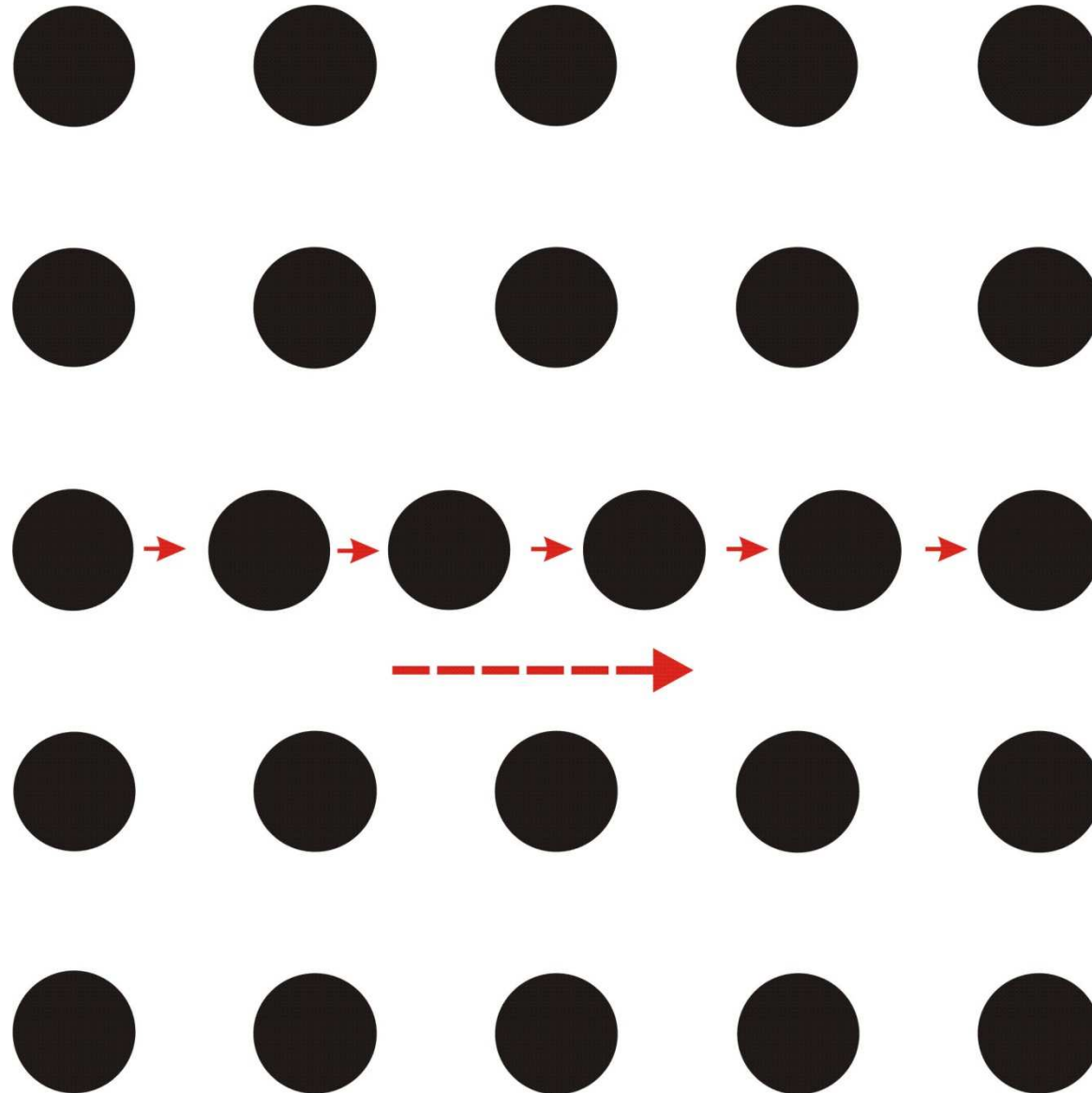
Schemat mechanizmu dyfuzji międzywęzłowej z wypieraniem - wariant niekolinearny



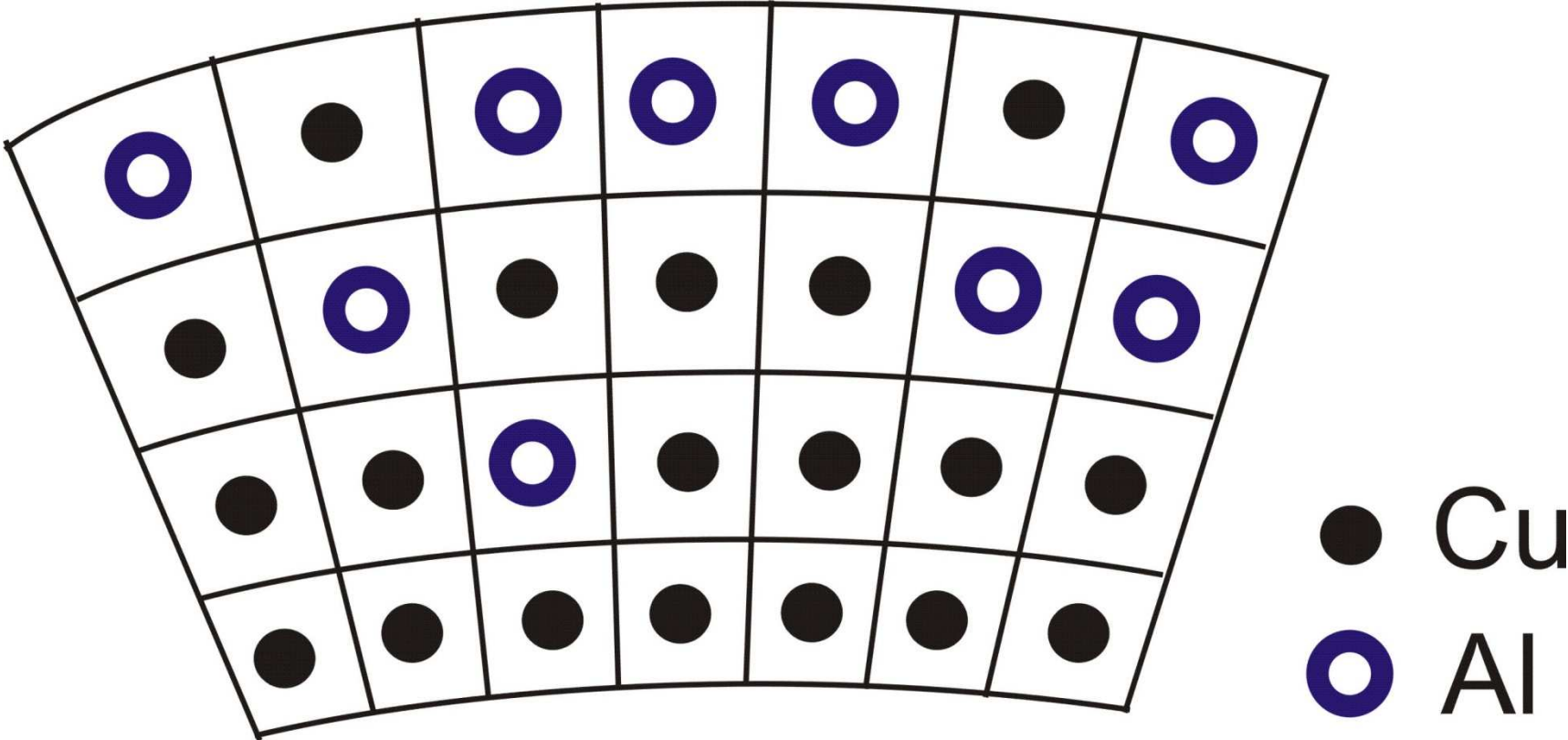
Schemat mechanizmu dyfuzji rezonansowej - poszczególne etapy



Schemat mechanizmu dyfuzji według mechanizmu spiętrzenia



Model mechanizmu dyfuzji wstępującej



Prawa dyfuzji (prawa Ficka)

Proces dyfuzji opisują dwa prawa wyprowadzone przez Ficka. Ze względu na swój ogólny charakter mają zastosowanie do dowolnego stanu skupienia materii.

I prawo Ficka podaje związek pomiędzy strumieniem dyfundującej substancji (tj. ilością przepływającej substancji w jednostce czasu przez jednostkową, prostopadłą do tego strumienia powierzchnię), a gradientem jej stężenia.

II prawo Ficka podaje związek pomiędzy lokalną szybkością zmian stężenia dyfundującej substancji, a gradientem jej stężenia.

Pierwsze prawo Ficka

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

gdzie:

j – strumień dyfundującego składnika w kierunku x ,

c – stężenie składnika w płaszczyźnie przepływu,

$\delta c / \delta x$ – gradient stężenia dyfundującego składnika prostopadły do płaszczyzny przepływu

D – współczynnik dyfuzji [cm^2/s]

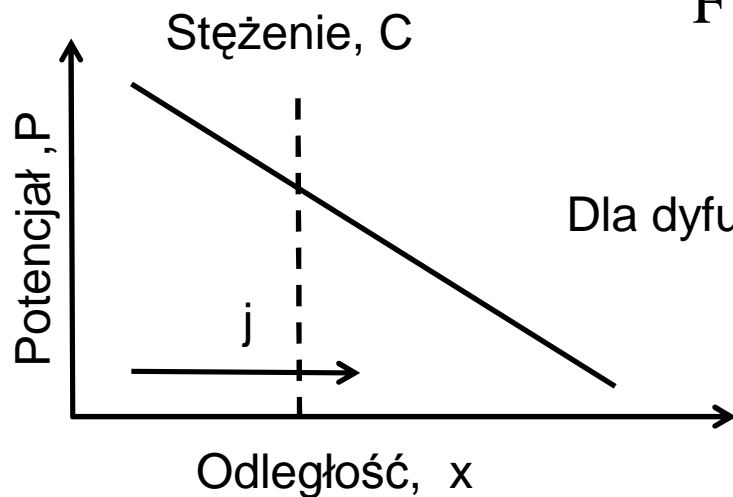
I prawo Ficka (makroskopowy model dyfuzji)

W przypadku nieskorelowanego ruchu cząstek, ich szybkość (u) jest wprost proporcjonalna do wielkości siły napędowej (F), gdzie współczynnik B , to ruchliwość cząstek:

$$u = B \cdot F$$

Siła napędowa jest równa ujemnemu gradientowi potencjału pola, w którym odbywa się ruch:

$$F = -\frac{dP}{dx} \quad j = c \cdot u = -c B \frac{dP}{dx}$$



Dla dyfuzji atomów w gradiencie potencjału chemicznego, μ :

$$j = c \cdot u = -c B \frac{d\mu}{dx}$$

Ponieważ: $\mu = \mu^0 + kT \ln a = \mu^0 + kT \ln c$

więc:

$$\frac{d\mu}{dx} = kT \frac{d \ln c}{dx} = \frac{kT}{c} \frac{dc}{dx}$$

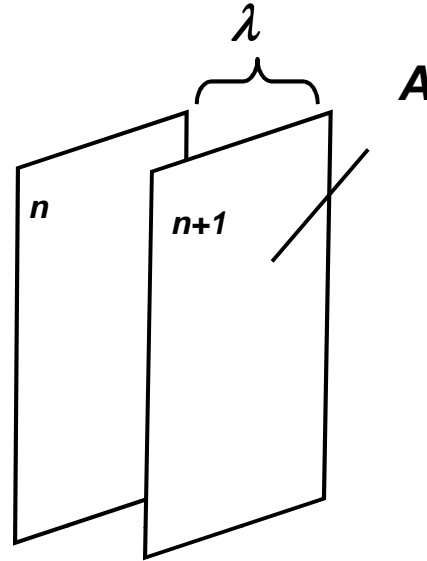
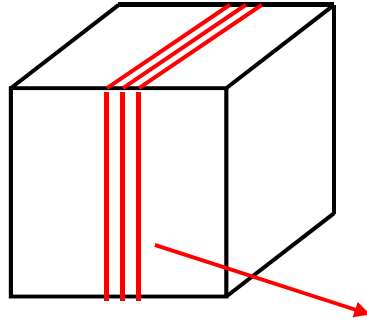
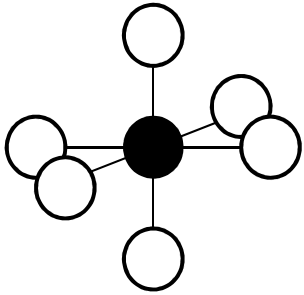
A zatem:

$$j = -c B \frac{d\mu}{dx} = -B kT \frac{dc}{dx} = -D \frac{dc}{dx}$$

energia
cieplna

$D = B kT$ - relacja Nernsta-Einsteina

I prawo Ficka (mikroskopowy model dyfuzji)



A - pole powierzchni

λ - odległość międzyatomowa

f – częstotliwość przeskoków ($f=1/\tau$)

n - liczba cząstek

τ - czas przeskoku

$$J_{n \rightarrow n+1} = \frac{1}{6} \frac{n_n}{A \cdot \tau}$$

$$J_{n+1 \rightarrow n} = \frac{1}{6} \frac{n_{n+1}}{A \cdot \tau}$$

$$J_{n/n+1} = \frac{f(n_n - n_{n+1})}{6A}$$

$$J_{n/n+1} = \frac{\lambda f (c_n - c_{n+1})}{6}$$

$$c_i = \frac{n_i}{A \cdot \lambda}$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_{n+1} - c_n}{\lambda}$$

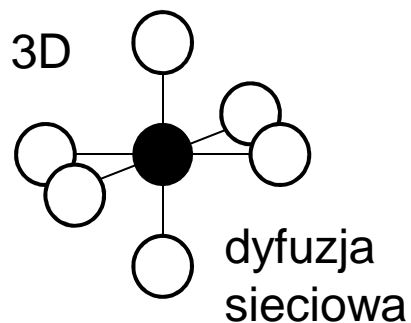
$$c_{n+1} - c_n = \lambda \frac{dc}{dx}$$

$$J_{n/n+1} = - \frac{\lambda^2 f}{6} \cdot \frac{dc}{dx}$$

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

$$D = \frac{\lambda^2 f}{6} = \frac{\lambda^2}{6\tau}$$

Mikroskopowy model dyfuzji w przestrzeni n-wymiarowej



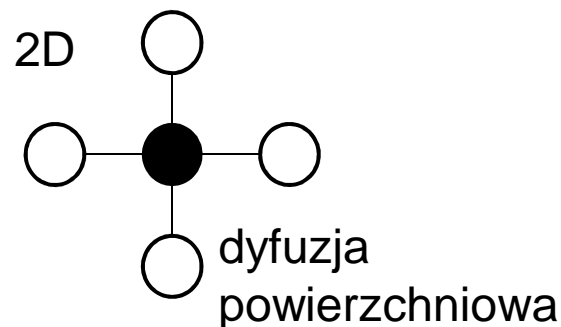
$$J_{n/n+1} = \frac{\frac{1}{6}n_n - \frac{1}{6}n_{n+1}}{A \cdot \tau}$$

$$J_{n/n+1} = \frac{c_n - c_{n+1}}{6\tau} \cdot \lambda$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_{n+1} - c_n}{\lambda}$$

$$J_{n/n+1} = -\frac{\lambda^2 f}{6} \cdot \frac{dc}{dx}$$

$$D = \frac{\lambda^2 f}{6}$$



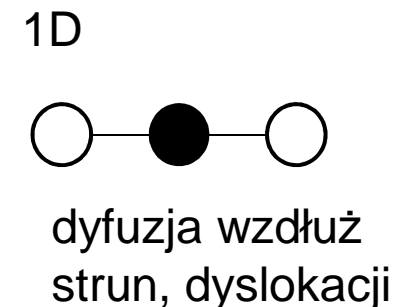
$$J_{n/n+1} = \frac{\frac{1}{4}n_n - \frac{1}{4}n_{n+1}}{A \cdot \tau}$$

$$J_{n/n+1} = \frac{c_n - c_{n+1}}{4\tau} \cdot \lambda$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_{n+1} - c_n}{\lambda}$$

$$J_{n/n+1} = -\frac{\lambda^2 f}{4} \cdot \frac{dc}{dx}$$

$$D = \frac{\lambda^2 f}{4}$$



$$J_{n/n+1} = \frac{\frac{1}{2}n_n - \frac{1}{2}n_{n+1}}{A \cdot \tau}$$

$$J_{n/n+1} = \frac{c_n - c_{n+1}}{2\tau} \cdot \lambda$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_{n+1} - c_n}{\lambda}$$

$$J_{n/n+1} = -\frac{\lambda^2 f}{2} \cdot \frac{dc}{dx}$$

$$D = \frac{\lambda^2 f}{2}$$

Uwaga:

W/w wzory nie oznaczają, że wsp. dyfuzji w przestrzeni 1D jest większy niż w 3D lub 2D

Centrowanie regularnej sieci krystalicznej, a dyfuzja

$$D = \frac{\lambda^2 f}{6}$$

W/w wzór wyprowadzony został dla przypadku dyfuzji w kryształach o regularnej prymitywnej sieci krystalicznej, w której długość przeskoku równa jest stałej sieciowej. W przypadku kryształów o sieci regularnej przestrzennie centrowanej (BCC) oraz ściennie centrowanej (FCC) długości przeskoków są większe od stałej sieciowej i wynoszą odpowiednio:

$$\text{BCC:} \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda \quad D = \frac{\lambda^2 f}{8}$$

$$\text{FCC:} \quad \frac{\sqrt{2}}{2} \lambda \quad D = \frac{\lambda^2 f}{12}$$

Całkowita droga przebyta przez dyfundującą cząstkę

$$D = \frac{\lambda^2 f}{6}$$

Częstość przeskoków (f) jest ilością przeskoków (p) na jednostkę czasu (t):

$$f = \frac{p}{t}$$

A zatem całkowita droga (λp) przebyta przez dyfundującą cząstkę w czasie t:

$$D = \frac{\lambda^2 p}{6t} \quad 6Dt = \lambda^2 p \quad \lambda p = \frac{6Dt}{\lambda}$$

Przykład 1. Międzywęzłowa dyfuzja tlenu w metalicznym niobie ($T = 1073\text{K}$)

$$\left. \begin{array}{l} D = 7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \\ \lambda = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{array} \right\} \lambda p = 25,5 \text{ cm} \quad \text{dla } t = 1 \text{ s}$$

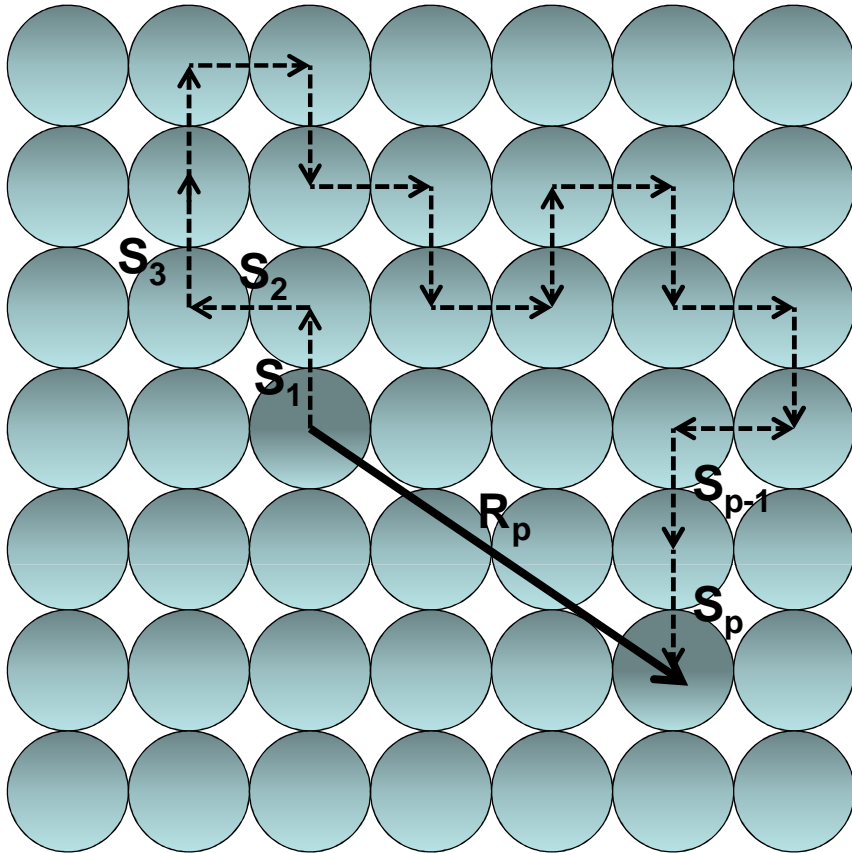
Przykład 2. Dyfuzja wakancji kationowych w tlenku niklu Ni_{1-y}O ($T = 1073\text{K}$)

$$\left. \begin{array}{l} D = 2,45 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \\ \lambda = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{array} \right\} \lambda p = 0,35 \text{ cm} \quad \text{dla } t = 1 \text{ s}$$

Przykład 3. Dyfuzja niklu w tlenku niklu Ni_{1-y}O ($T = 1073\text{K}$; $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Pa}$)

$$\left. \begin{array}{l} D = 4,76 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \\ \lambda = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{array} \right\} \lambda p = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \quad \text{dla } t = 1 \text{ s}$$

Średnie przemieszczenie się dyfundującej cząstki



Jeśli przeskoki są przypadkowe i niezależne od siebie, to efektywne przesunięcie się atomu po n przeskokach, R_p , wynosi:

$$\vec{R}_p = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots + \vec{S}_p = \sum_{i=1}^p \vec{S}_i$$

$$\vec{R}_p^2 = \sum_{i=1}^p \vec{S}_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{p-1} \sum_{k=i+1}^p \vec{S}_i \vec{S}_k$$

Uwagi:

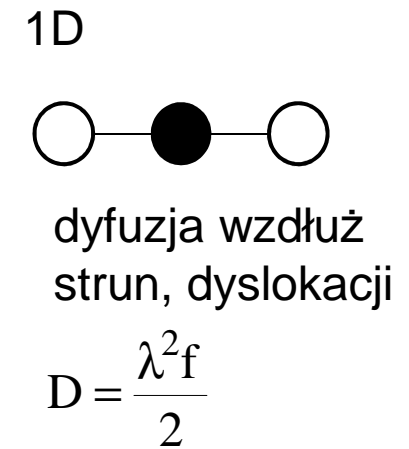
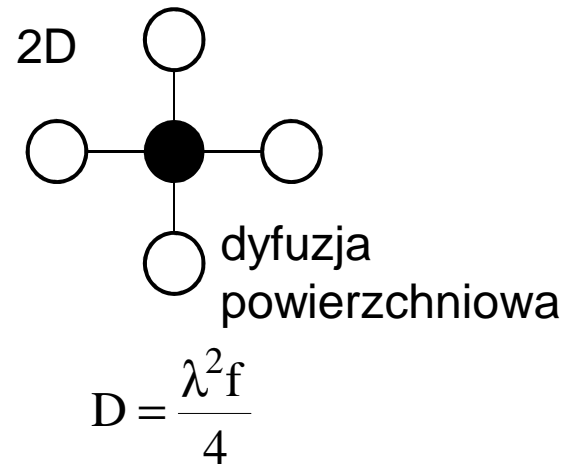
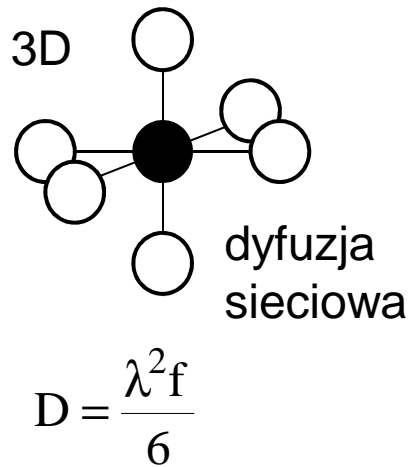
- mylący zapis
- antyprzemienność: $\vec{a} \cdot \vec{b} = -\vec{b} \cdot \vec{a}$
- wartość 2 wyrazu wynosi 0 nawet dla małych wartości p , np. dla $p = 2$:

$$\vec{R}_2^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + \vec{S}_1 \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \vec{S}_1 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + \vec{S}_1 \vec{S}_2 - \vec{S}_1 \vec{S}_2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2$$

Dla jednakowej długości przeskoków, średnia kwadratowa przemieszczenia, R_p :

$$\vec{R}_p^2 = \sum_{i=1}^p \vec{S}_i^2 = p\lambda^2 = 6Dt \quad \rightarrow \quad R_p = \sqrt{p} \cdot \lambda = \sqrt{6Dt}$$

Średnie przemieszczenie się dyfundującej cząstki



Częstość przeskoków (f) jest ilością przeskoków (p) na jednostkę czasu (t):

$$f = \frac{p}{t}$$

$$D = \frac{\lambda^2 p}{6t}$$

$$D = \frac{\lambda^2 p}{4t}$$

$$D = \frac{\lambda^2 p}{2t}$$

$$R_p = \sqrt{p} \cdot \lambda = \sqrt{6Dt}$$

$$R_p = \sqrt{p} \cdot \lambda = \sqrt{4Dt}$$

$$R_p = \sqrt{p} \cdot \lambda = \sqrt{2Dt}$$

Średnie przemieszczenie można przedstawić, jako:

a) sferę o promieniu R_p , b) okrąg o promieniu R_p , a) odcinek o długości $2R_p$,
w obrębie której/którego znajdzie się statystyczna cząstka po czasie t .

Średnie przemieszczenie się dyfundującej cząstki

$$R_p = \sqrt{p} \cdot \lambda = \sqrt{6Dt}$$

$$R_p = \sqrt{p} \cdot \lambda = \sqrt{4Dt}$$

$$R_p = \sqrt{p} \cdot \lambda = \sqrt{2Dt}$$

Pomimo, iż dyfuzja w większości przypadków zachodzi w przestrzeni 3D, to jednak w wielu procesach w sposób efektywny zachodzi jedynie w jednym kierunku: $x = R_p = \sqrt{2Dt}$

Przykład 1. Międzywęzłowa dyfuzja tlenu w metalicznym niobie ($T = 1073\text{K}$)

$$\left. \begin{array}{l} D = 7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \\ \lambda = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{array} \right\} \lambda p = 25,5 \text{ cm} \quad \text{dla } t = 1 \text{ s} \quad x = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Przykład 2. Dyfuzja wakancji kationowych w tlenku niklu Ni_{1-y}O ($T = 1073\text{K}$)

$$\left. \begin{array}{l} D = 2,45 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \\ \lambda = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{array} \right\} \lambda p = 0,35 \text{ cm} \quad \text{dla } t = 1 \text{ s} \quad x = 7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

Przykład 3. Dyfuzja niklu w tlenku niklu Ni_{1-y}O ($T = 1073\text{K}$; $p(\text{O}_2) = 10^5 \text{ Pa}$)

$$\left. \begin{array}{l} D = 4,76 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \\ \lambda = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \end{array} \right\} \lambda p = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \quad \begin{array}{l} \text{dla } t = 1 \text{ s} \quad x = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \\ \text{dla } t = 24 \text{ h} \quad x = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm} \end{array}$$

Prawa dyfuzji: II prawo Ficka

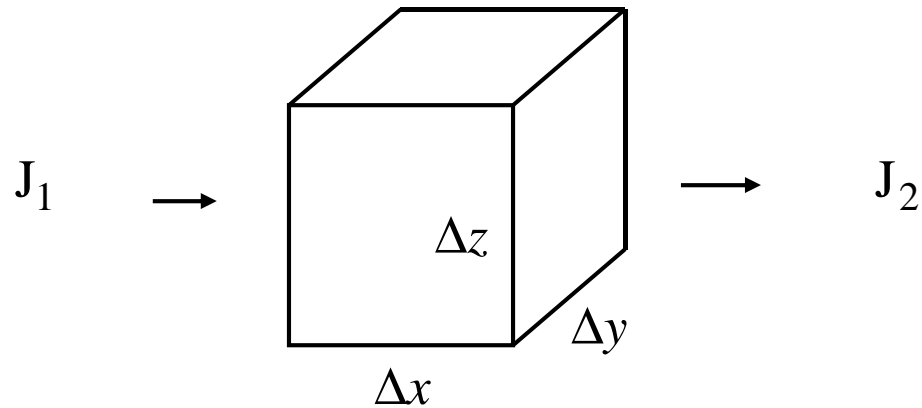
II prawo Ficka opisuje przebieg dyfuzji w czasie:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Gdy D nie zależy od położenia:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Równanie ciągłości w przestrzeni 1D



wpływ = akumulacja + wypływ

$$J_1 \Delta y \Delta z \Delta t = \Delta c \Delta x \Delta y \Delta z + J_2 \Delta y \Delta z \Delta t$$

$$\Delta c \Delta x \Delta y \Delta z = -(J_2 - J_1) \Delta y \Delta z \Delta t$$

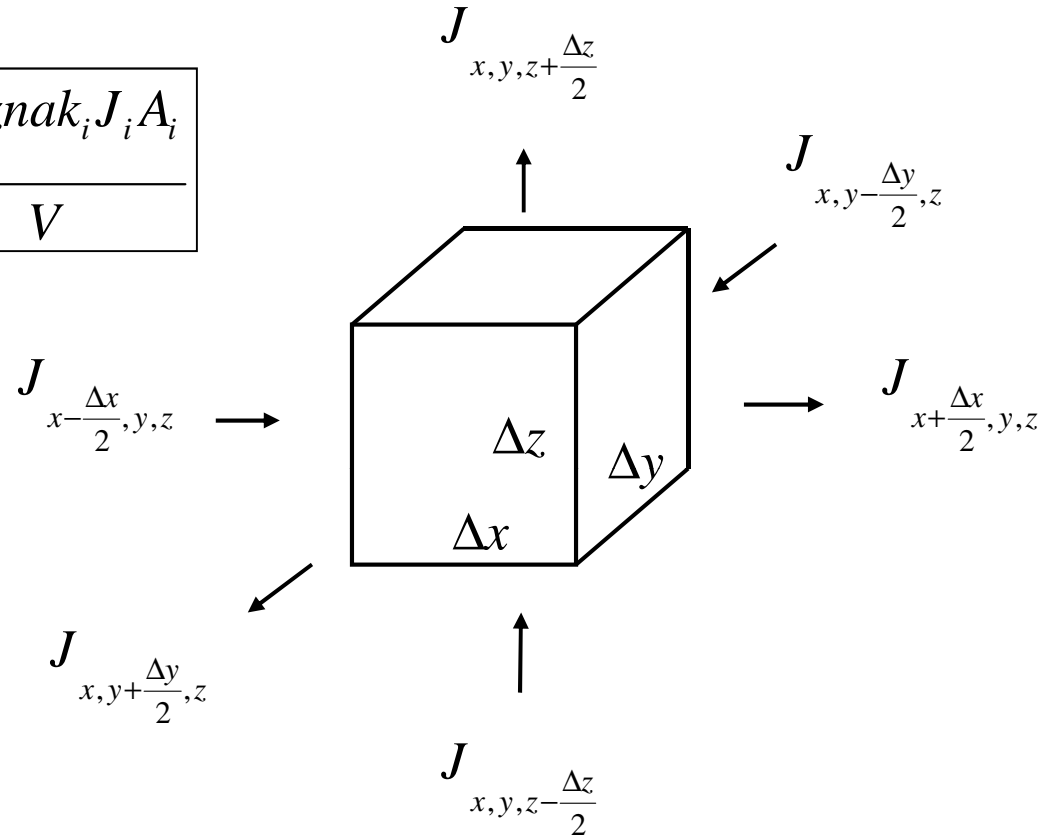
$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{(J_2 - J_1)}{\Delta x} = -\frac{\Delta J}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{\Delta J}{\Delta x} = -\frac{\Delta \left(-D \frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = D \frac{\Delta^2 c}{\Delta x^2}$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

Równanie ciągłości w przestrzeni 3D

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i \text{znak}_i J_i A_i}{V}$$



$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\left(-J_{x+\frac{\Delta x}{2}, y, z} + J_{x-\frac{\Delta x}{2}, y, z} \right) \Delta y \cdot \Delta z + \left(-J_{x, y+\frac{\Delta y}{2}, z} + J_{x, y-\frac{\Delta y}{2}, z} \right) \Delta x \cdot \Delta z + \left(-J_{x, y, z+\frac{\Delta z}{2}} + J_{x, y, z-\frac{\Delta z}{2}} \right) \Delta x \cdot \Delta y}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z}$$

Równanie ciągłości w przestrzeni 3D, cd.

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\left(-J_{x+\frac{\Delta x}{2},y,z} + J_{x-\frac{\Delta x}{2},y,z}\right)\Delta y \cdot \Delta z + \left(-J_{x,y+\frac{\Delta y}{2},z} + J_{x,y-\frac{\Delta y}{2},z}\right)\Delta x \cdot \Delta z + \left(-J_{x,y,z+\frac{\Delta z}{2}} + J_{x,y,z-\frac{\Delta z}{2}}\right)\Delta x \cdot \Delta y}{\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{J_{x+\frac{\Delta x}{2},y,z} - J_{x-\frac{\Delta x}{2},y,z}}{\Delta x} - \frac{J_{x,y+\frac{\Delta y}{2},z} - J_{x,y-\frac{\Delta y}{2},z}}{\Delta y} - \frac{J_{x,y,z+\frac{\Delta z}{2}} - J_{x,y,z-\frac{\Delta z}{2}}}{\Delta z}$$

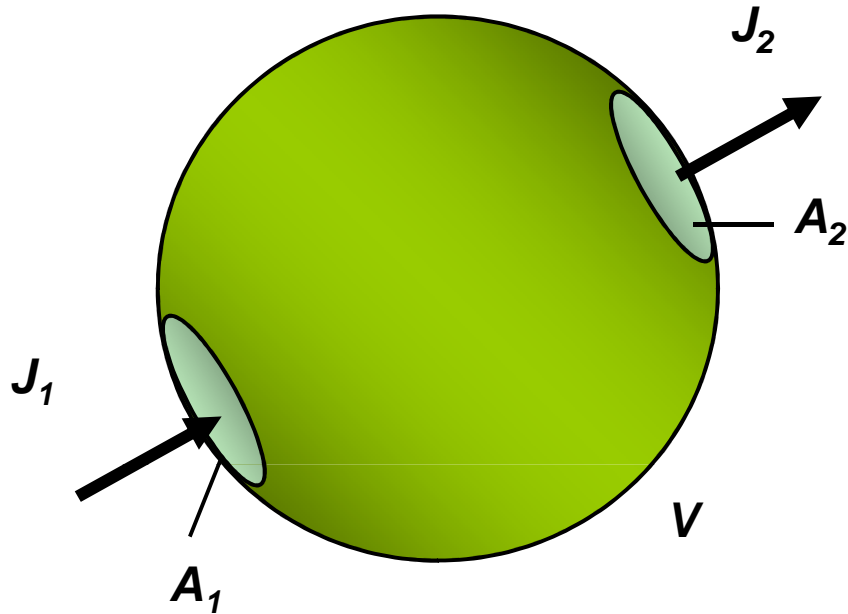
Dla układu trójwymiarowego:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z}}$$

Dla geometrii planarnej (ukł. jednowymiarowy):

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}}$$

Równanie ciągłości w przestrzeni 3D



$$\Delta c = \frac{J_1 A_1 \Delta t - J_2 A_2 \Delta t}{V}$$

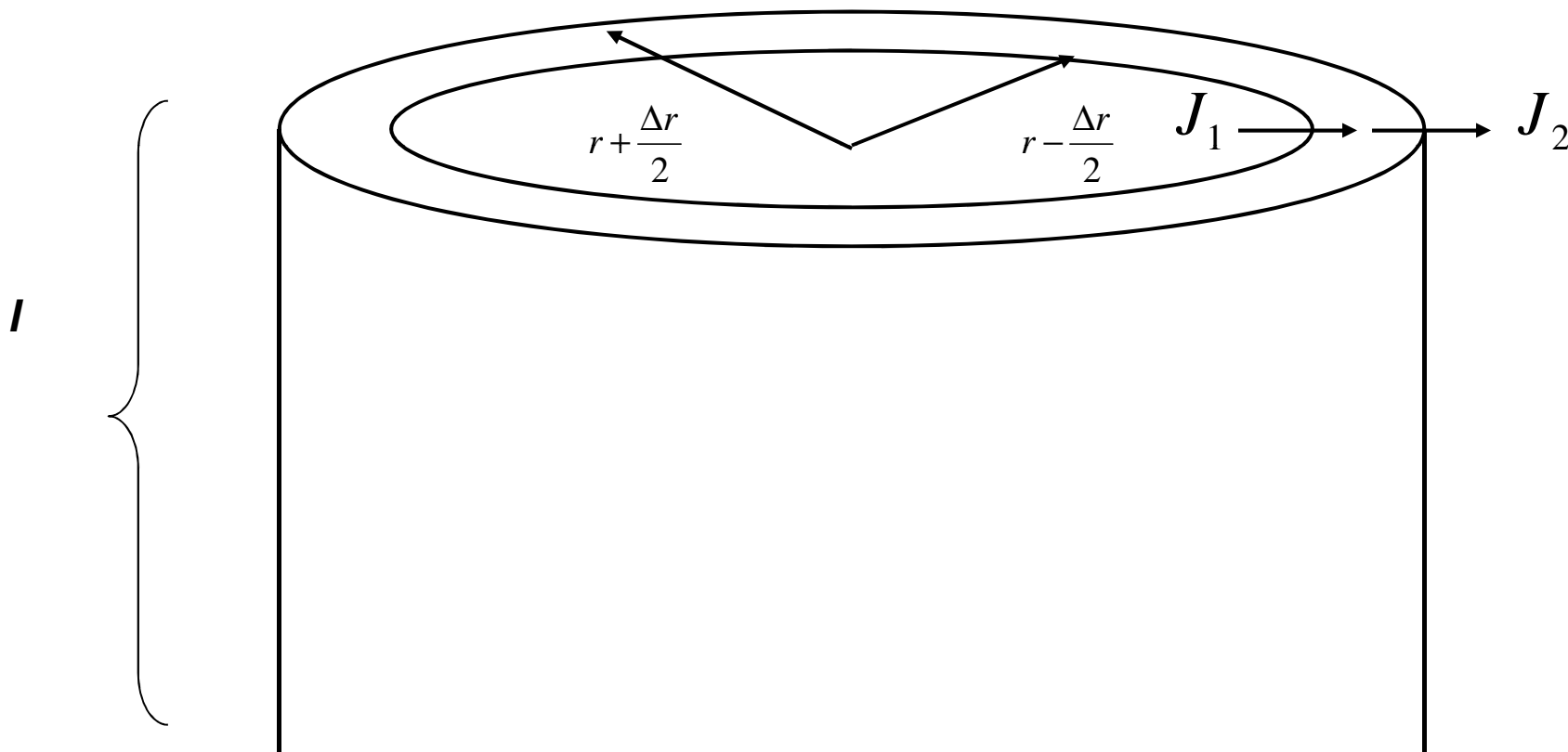
W ogólnym przypadku, dla większej liczby strumieni:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i \text{znak}_i J_i A_i}{V}$$

Równanie ciągłości dla geometrii cylindrycznej

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i \text{znak}_i J_i A_i}{V}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{J_2 \cdot 2 \cdot \pi \left(r + \frac{\Delta r}{2} \right) l - J_1 \cdot 2 \cdot \pi \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right) l}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot l}$$



Równanie ciągłości dla geometrii cylindrycznej, cd.

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{J_2 \cdot \left(r + \frac{\Delta r}{2} \right) - J_1 \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right)}{r \cdot \Delta r}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{\Delta(r \cdot J)}{r \cdot \Delta r}$$

Dla geometrii cylindrycznej:

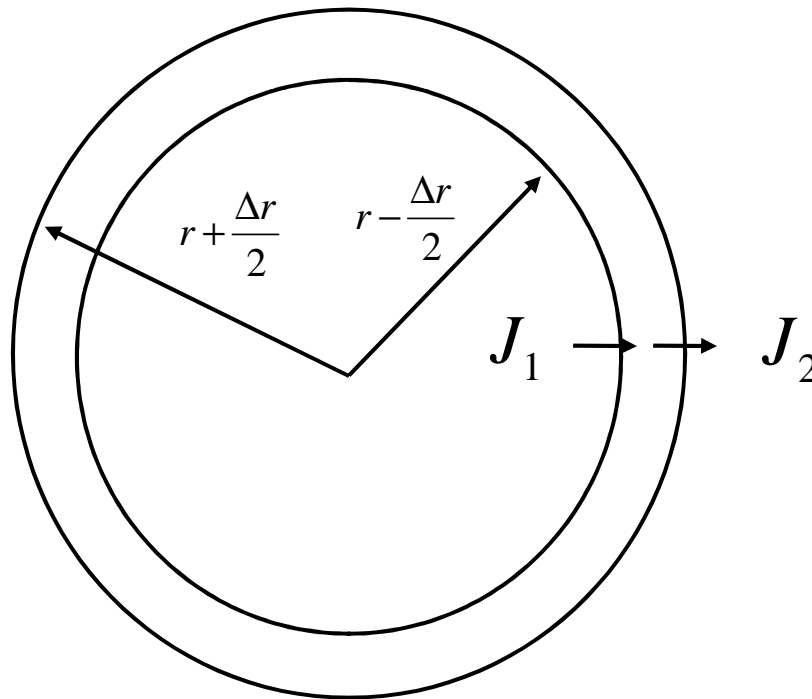
$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{1}{r} \frac{\partial(r \cdot J)}{\partial r}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial r} - \frac{J}{r}$$

Równanie ciągłości dla geometrii sferycznej

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\sum_i \text{znak}_i J_i A_i}{V}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{J_2 \cdot 4 \cdot \pi \left(r + \frac{\Delta r}{2} \right)^2 - J_1 \cdot 4 \cdot \pi \left(r - \frac{\Delta r}{2} \right)^2}{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta r}$$



Równanie ciągłości dla geometrii sferycznej, cd.

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{J_2 \cdot \left(r + \frac{\Delta r}{2}\right)^2 - J_1 \left(r - \frac{\Delta r}{2}\right)^2}{r^2 \cdot \Delta r}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{\Delta(r^2 \cdot J)}{r^2 \cdot \Delta r}$$

Dla geometrii sferycznej:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 \cdot J)}{\partial r}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial r} - \frac{2J}{r}$$

Postacie II prawa Ficka przy stałym współczynniku dyfuzji

Dla układu trójwymiarowego:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{\partial J_z}{\partial z}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Dla układu jednowymiarowego:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Dla geometrii cylindrycznej:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r} - \frac{J}{r}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Dla geometrii sferycznej:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r} - \frac{2J}{r}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Typowe wartości współczynników dyfuzji

$$D = \frac{\lambda^2 f}{6}$$

w ogólności:

λ - średnia droga swobodna, f - średnia częstotliwość

Substancja	D (cm ² ·s ⁻¹)	D (m ² ·s ⁻¹)
gazy	~ 1	~ 10 ⁻⁴
ciecze	~10 ⁻⁵	~10 ⁻⁹
c. stałe (wys. temp.)	<10 ⁻¹⁰	<10 ⁻¹⁴

Współczynnik dyfuzji defektów (D_d) - mikroskopowy współczynnik dyfuzji

$$D_d = \alpha \lambda^2 f$$

α - współczynnik geometryczny, zależny od struktury kryształu i mechanizmu dyfuzji

f - częstość przeskoków

λ - droga, jaką przebywa atom w wyniku przeskoku z jednego położenia w drugie

Wzór Zenera na częstość przeskoków defektów:

$$f = \chi v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{R}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

χ - współczynnik przejścia, określający prawdopodobieństwo przeskoku atomu o odpowiednio dużej energii do kolejnego położenia bez powrotu do poprzedniej pozycji (dla metali $\chi = 1$),

v - współczynnik częstości (częstość Debye'a),

ΔG_m - zmiana entalpii swobodnej układu związana z przeskokiem,

ΔS_m i ΔH_m - odpowiednio zmiany entropii i entalpii tego procesu.

Współczynnik dyfuzji defektów (D_d)
- mikroskopowy współczynnik dyfuzji, cd.

$$D_d = \alpha \lambda^2 \chi v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

$$v = \frac{2}{\pi \lambda} \sqrt{\frac{\Delta H_m}{M}}$$

ΔH_m – entalpia aktywacji dyfuzji defektów
 M – masa molowa metalu

Współczynnik dyfuzji własnej atomów - makroskopowy współczynnik dyfuzji własnej

$$D = \alpha \lambda^2 f \left(\frac{n_d}{n_a} \right) \quad \text{lub} \quad D = D_d \left(\frac{n_d}{n_a} \right)$$

n_d i n_a - odpowiednio liczba defektów i liczba atomów w położeniach węzłowych na jednostkę objętości

Dla związków wykazujących odstępstwo od stechiometrii, y , stężenie defektów dominujących jest w przybliżeniu równe temu odstępstwu, zatem powyższe równanie można zapisać:

$$D = D_d = \left(\frac{y}{1-y} \right)$$

dla $y \ll 1$ $D = D_d y = D_d N_d$

Współczynnik dyfuzji własnej atomów - makroskopowy współczynnik dyfuzji własnej, cd.

Stężenie defektów, N_d , w kryształach wykazujących odstępstwo od stechiometrii:

$$N_d = \zeta p_{X_2}^{1/n} \exp\left(\frac{\frac{2}{n} \Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{2}{n} \Delta H_f}{RT}\right)$$

ζ , n – współczynniki

ΔS_f i ΔH_f – entropia i entalpia powstawania danego typu defektów

Podstawiając powyższy wzór do równania na współczynnik dyfuzji atomów D i stosując zależność na współczynnik dyfuzji defektów D_d otrzymuje się ogólną zależność na współczynnik dyfuzji własnej atomów w związkach wykazujących odstępstwo od stechiometrii:

$$D = \alpha v \lambda^2 \chi \zeta p_{X_2}^{1/n} \exp\left(\frac{\frac{2}{n} \Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{2}{n} \Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right)$$

Z powyższego równania wynika, że energia aktywacji dyfuzji atomów w kryształach zależy zarówno od energii koniecznej do powstania określonego rodzaju defektu, jak i od energii koniecznej do jego migracji w periodycznym polu sieci krystalicznej.

Współczynnik dyfuzji własnej atomów - makroskopowy współczynnik dyfuzji własnej, cd.

Zależność współczynnika dyfuzji od temperatury ma z reguły charakter wykładniczy.
Dla stałego ciśnienia utleniacza:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

A zatem:

$$D_0 = \alpha \lambda^2 \chi v \zeta \exp\left(\frac{\frac{2}{n} \Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right)$$

Wpływ domieszkowania na współczynnik dyfuzji własnej atomów w tlenku wykazującym odstępstwo od stechiometrii

Uwaga: podane wzory dotyczą związku, w którym jonowe defekty rodzime są podwójnie zjonizowane

Me_{1-y}X:

$$D = \alpha v \lambda^2 \chi \zeta p_{X_2}^{1/6} \exp\left(\frac{\frac{1}{3} \Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\frac{1}{3} \Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right)$$

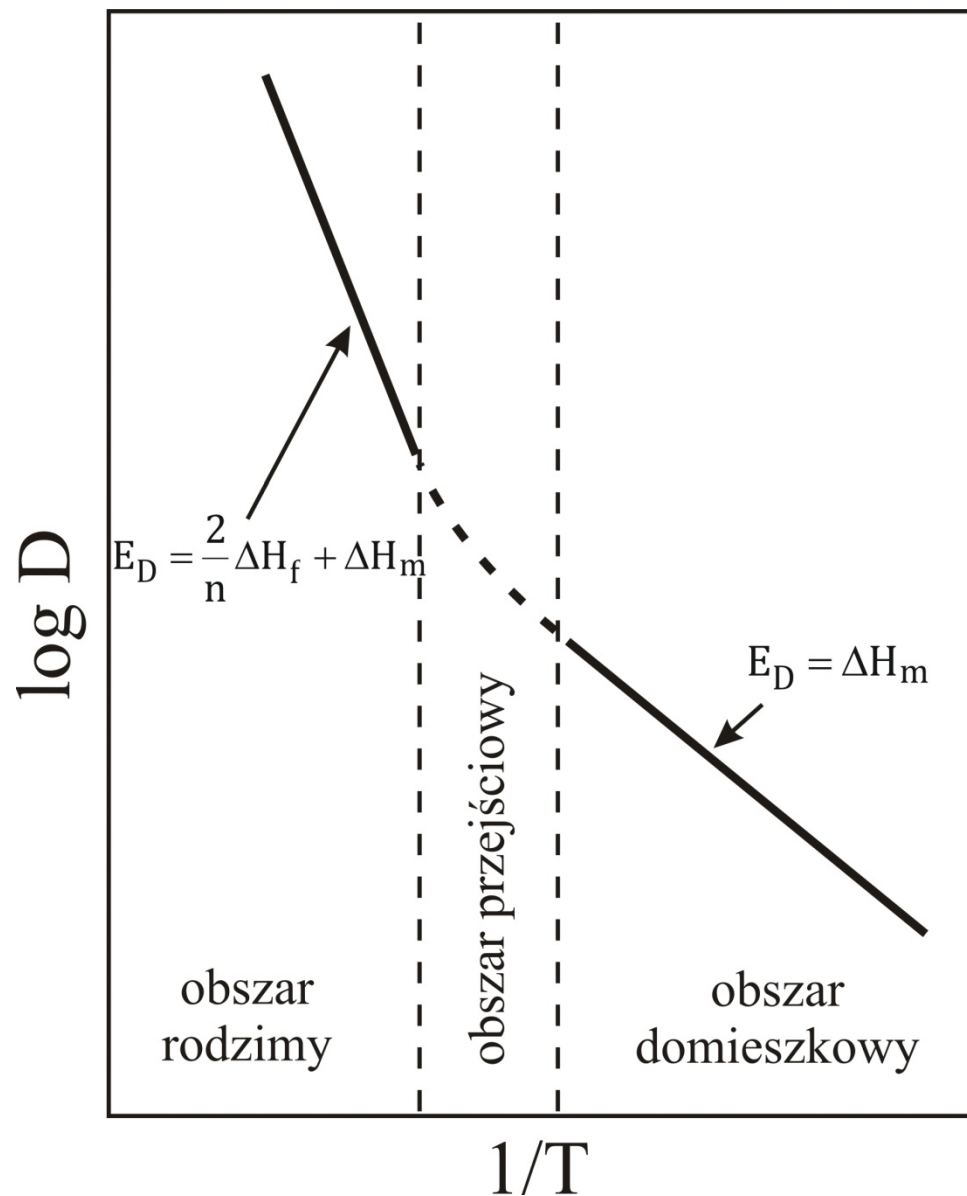
Me_{1-y}X-F₂X₃:

$$D = \alpha v \lambda^2 \chi \zeta [F_{Me}^\bullet] \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

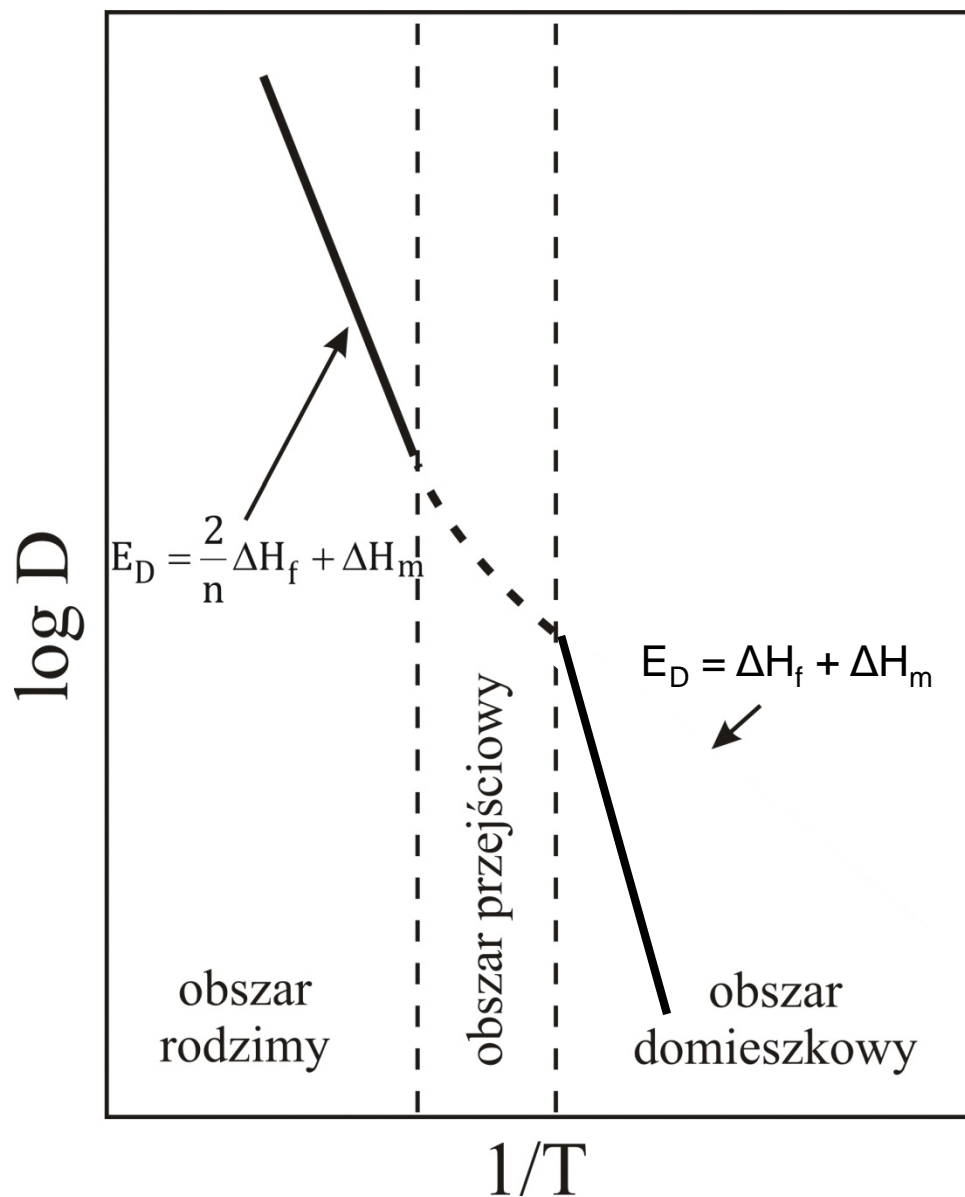
Me_{1-y}X-F₂X:

$$D = \frac{1}{[F_{Me}']^2} \alpha v \lambda^2 \chi \zeta p_{X_2}^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right)$$

Zależność szybkości dyfuzji od temperatury w kryształach domieszkowanych donorowo



Zależność szybkości dyfuzji od temperatury w kryształach domieszkowanych akceptorowo



Współczynnik dyfuzji chemicznej

$$D_i = \lim_{dc/dx \rightarrow 0} \left(\frac{J_i}{dc_i/dx} \right)_{c_i}$$

gdzie: D_i - współczynnik dyfuzji własnej i-tego elementu sieci (atomu, jonu lub defektu),
 J_i - strumień dyfuzji, c_i - stężenie dyfundujących elementów, x - współrzędna położenia

Strumień dyfuzji jest związany z gradientem stężeń dyfundujących składników pierwszym prawem Ficka:

$$J = -\tilde{D} \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)$$

gdzie:

$\delta c / \delta x$ - gradient stężenia defektów,

\tilde{D} - współczynnik dyfuzji chemicznej

Współczynniki dyfuzji stosowane do opisu właściwości transportowych tlenków metali przejściowych

- D_d – współczynnik dyfuzji defektów [cm^2s^{-1}]; opisuje ruchliwość defektów w warunkach istnienia równowagi termodynamicznej w tlenku
- \tilde{D} – współczynnik dyfuzji chemicznej [cm^2s^{-1}]; opisuje ruchliwość defektów w warunkach istnienia gradientu stężenia defektów, a więc w warunkach nierównowagowych w tlenku
- D_{Me} – współczynnik dyfuzji własnej [cm^2s^{-1}]; opisuje ruchliwość atomów (jonów) w tlenku

Zależności pomiędzy współczynnikami dyfuzji

Związek pomiędzy współczynnikiem dyfuzji chemicznej a współczynnikiem dyfuzji defektów podaje następująca zależność:

$$\tilde{D} = \frac{1}{2} D_d \left(\frac{d \ln p_{x_2}}{d \ln n_d} \right)$$

gdzie:

n_d to stężenie defektów, zaś różniczkę

$(d \ln p_{x_2} / d \ln n_d)$ nazywa się w literaturze współczynnikiem termodynamicznym

Dla małych stężeń defektów powyższe równanie sprowadza się do postaci:

$$\tilde{D} = (1 + |p|) D_d$$

gdzie: p - efektywny ładunek dominujących defektów

Zależności pomiędzy współczynnikami dyfuzji, cd.

Związek pomiędzy współczynnikiem dyfuzji chemicznej i współczynnikiem dyfuzji własnej atomów:

$$\tilde{D} = (1 + |p|) D \frac{1}{N_d}$$

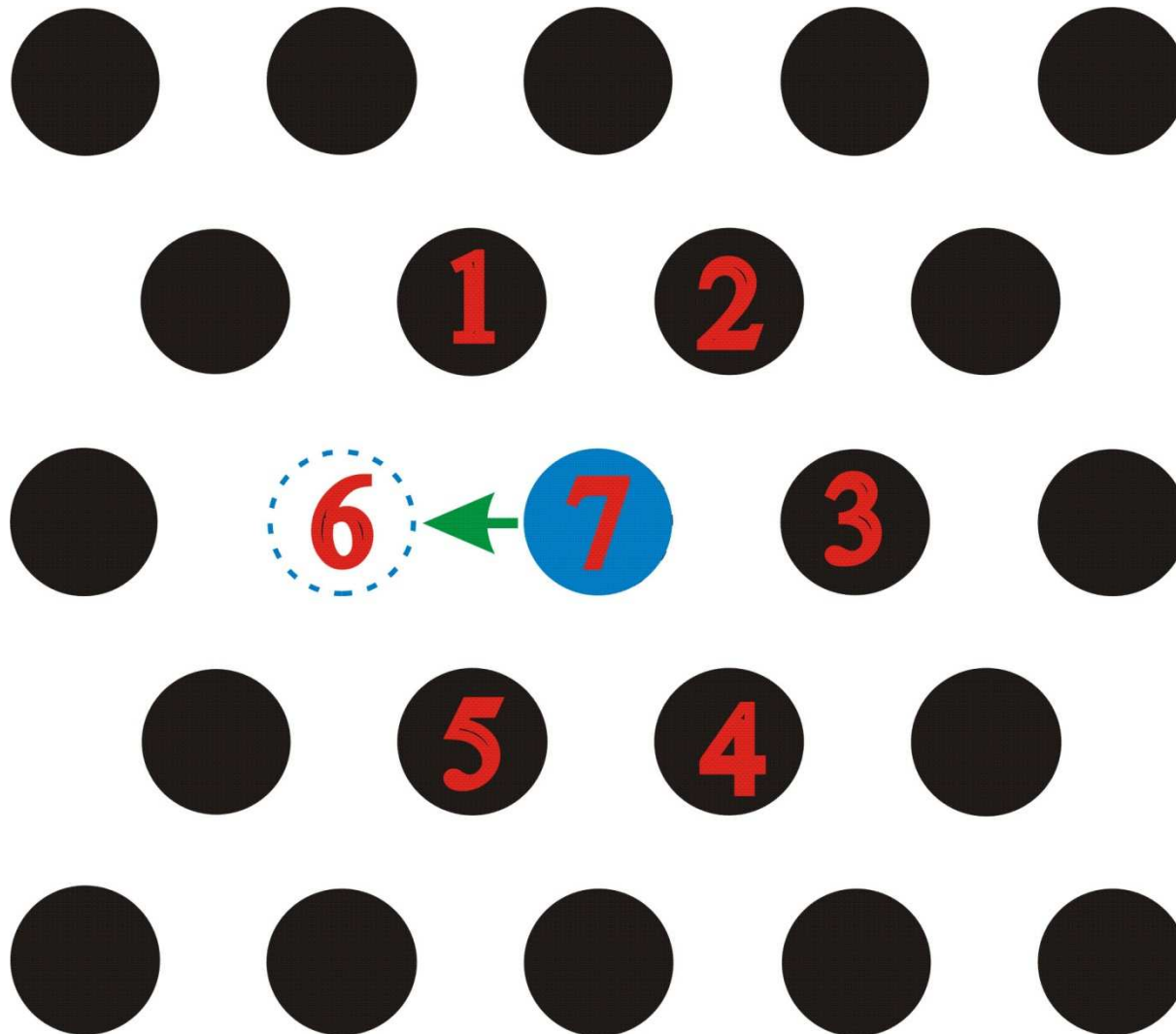
Związek pomiędzy współczynnikiem D_t i współczynnikiem dyfuzji chemicznej:

$$\tilde{D} = (1 + |p|) \frac{1}{f} D_t \frac{1}{N_d}$$

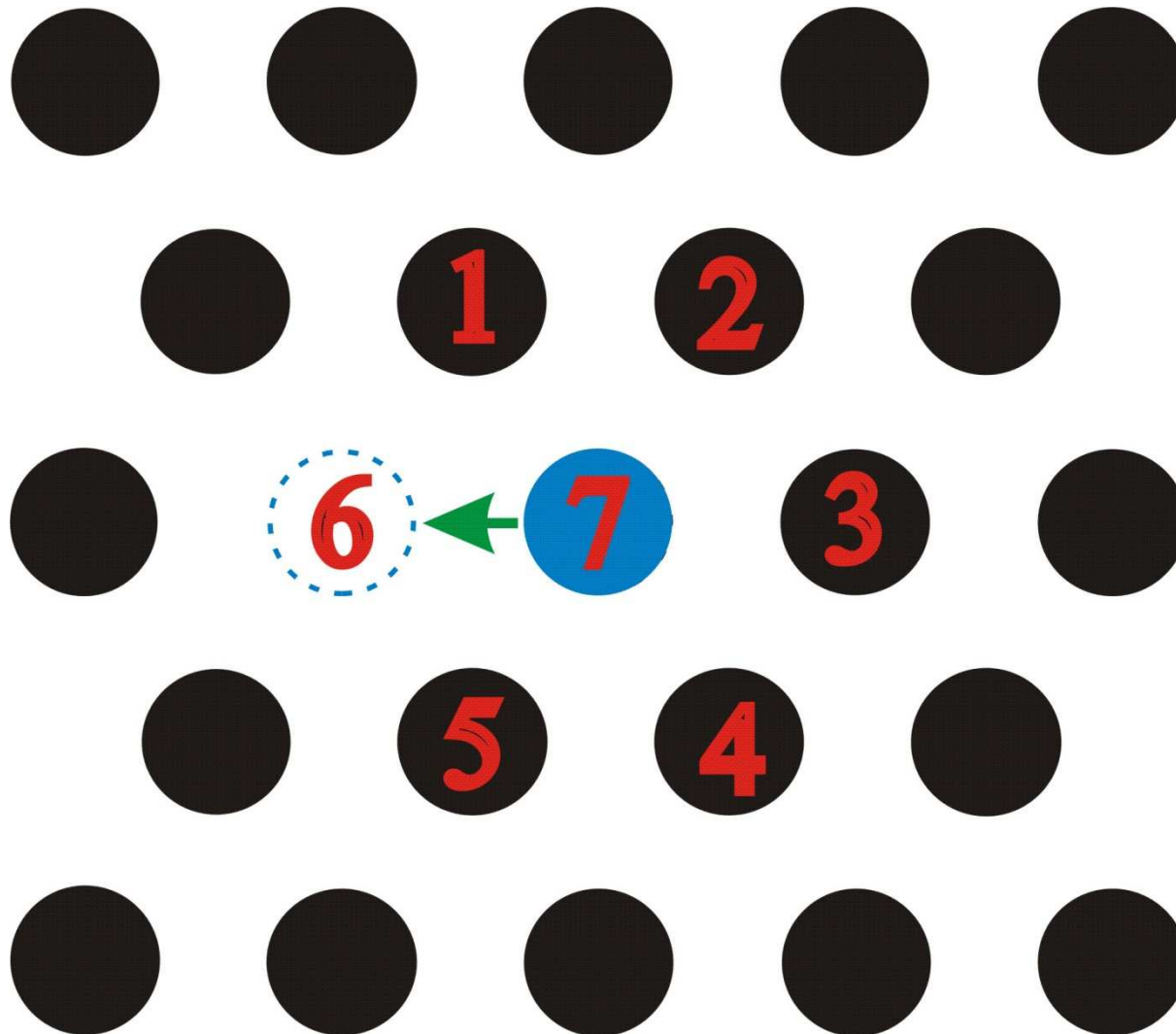
Efekt korelacji

W przeciwieństwie od dyfuzji defektów, dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej metalu lub związku typu MX jest **procesem skorelowanym**, który zachodzi według *mechanizmu wakancyjnego* bądź też według *mechanizmu międzywęzłowego z wypieraniem*.

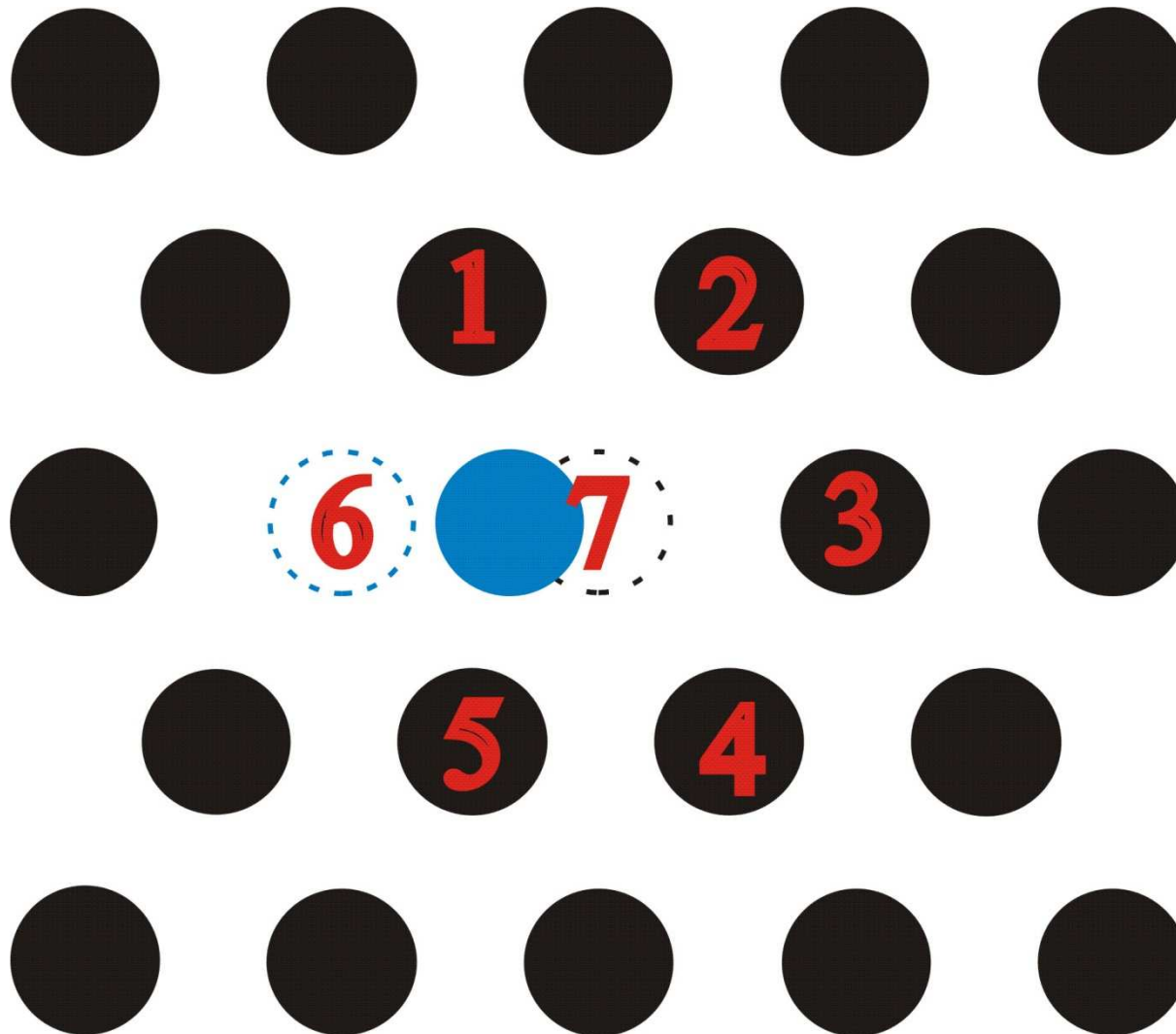
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



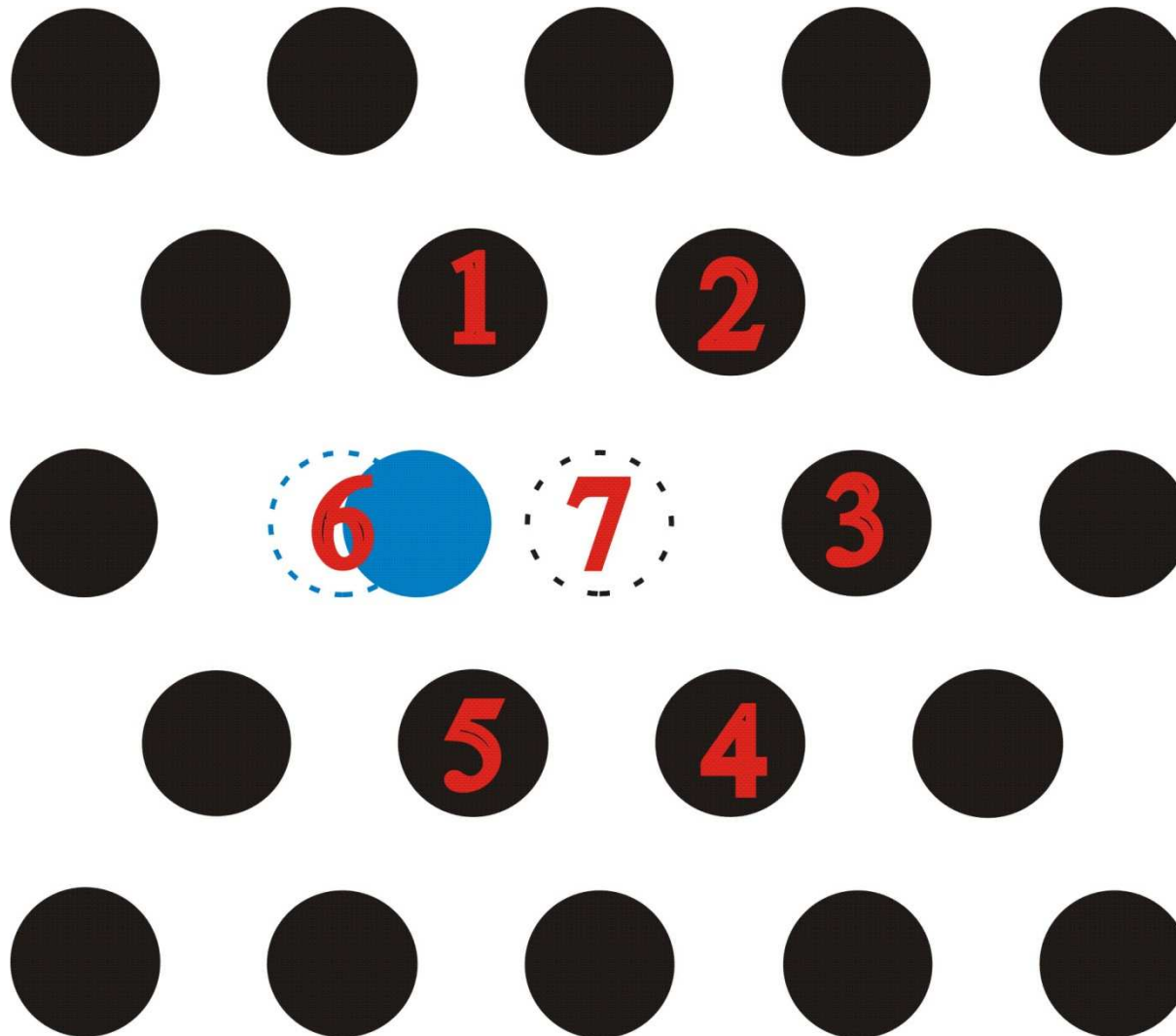
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



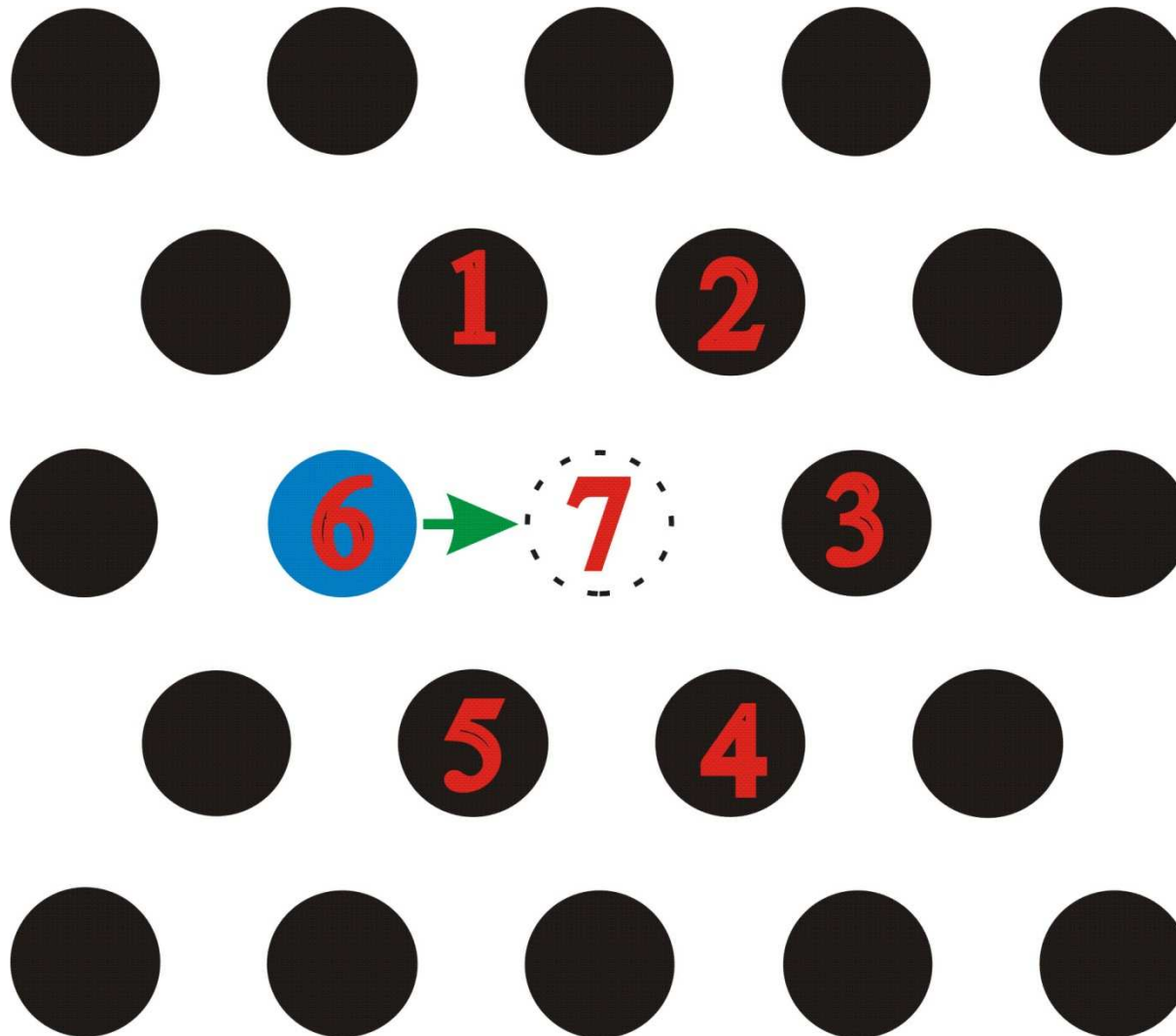
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



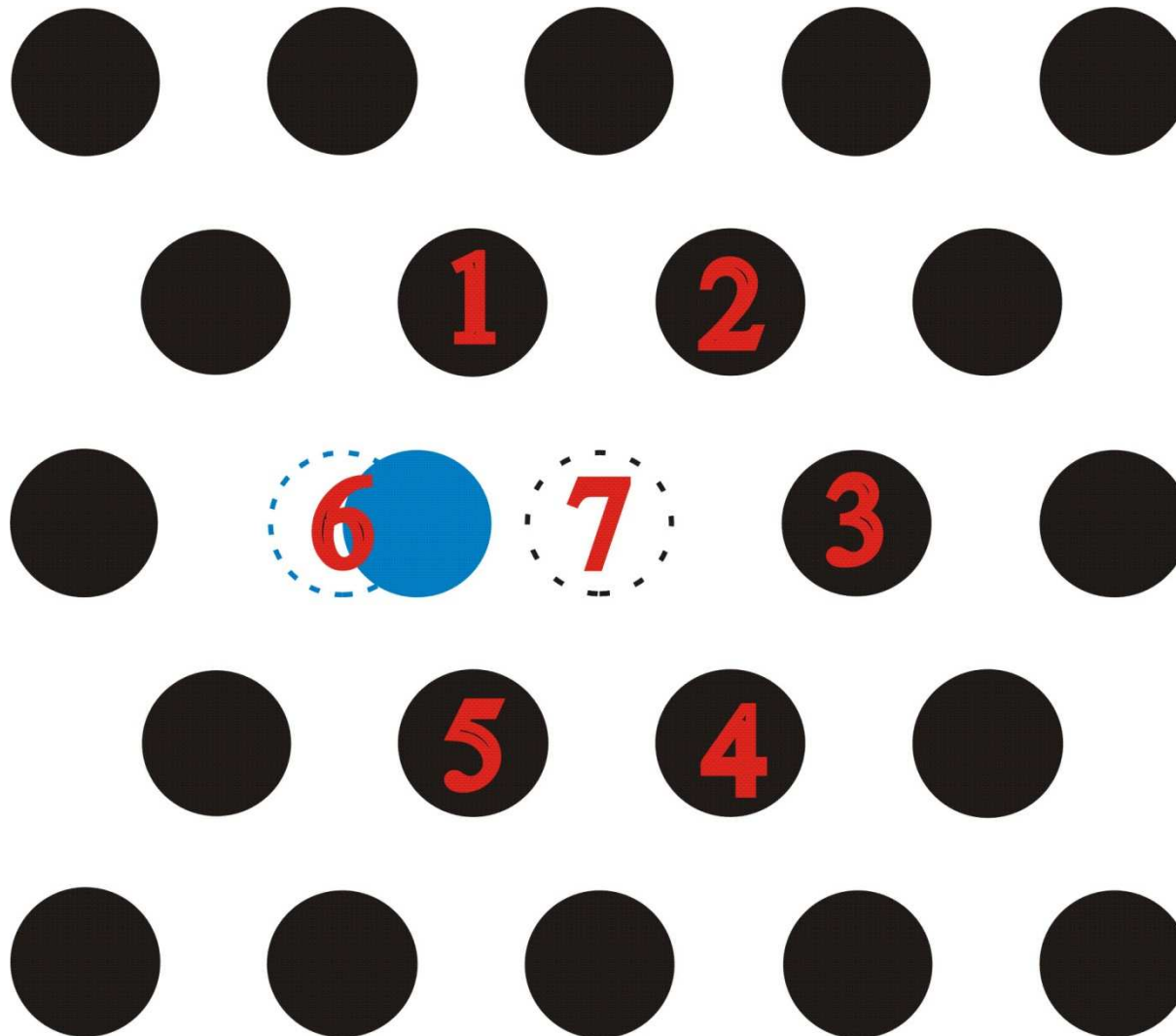
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



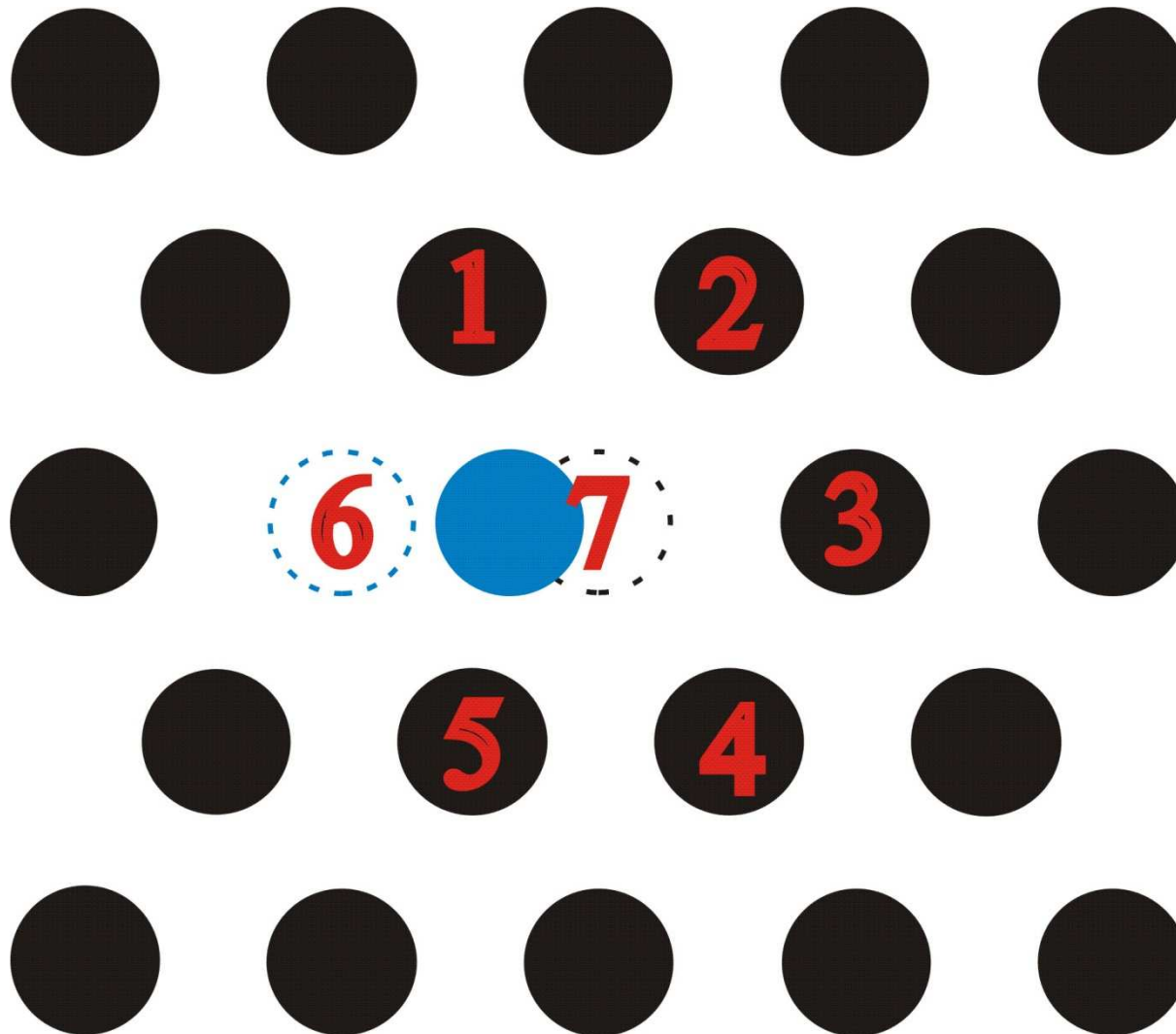
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



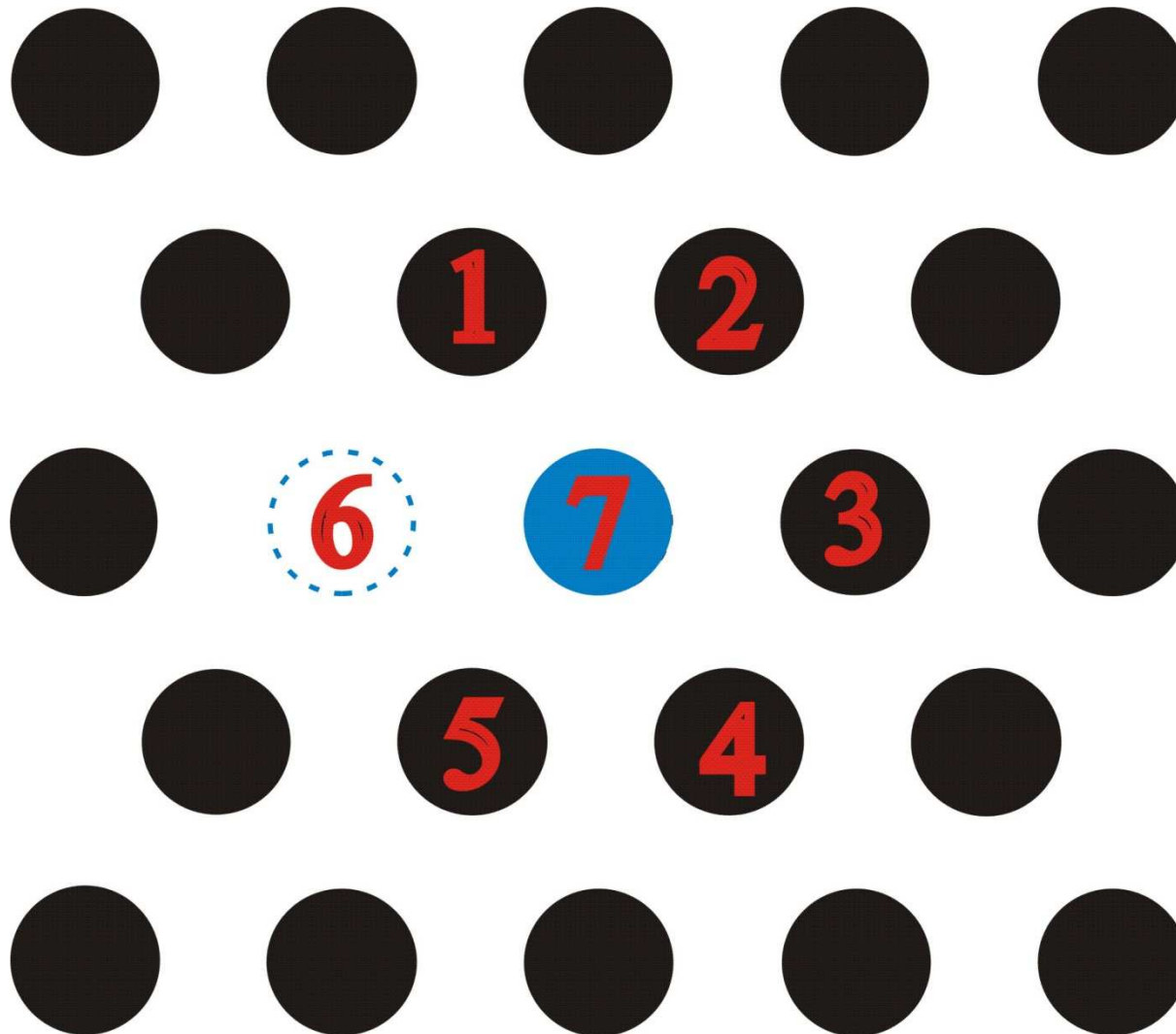
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



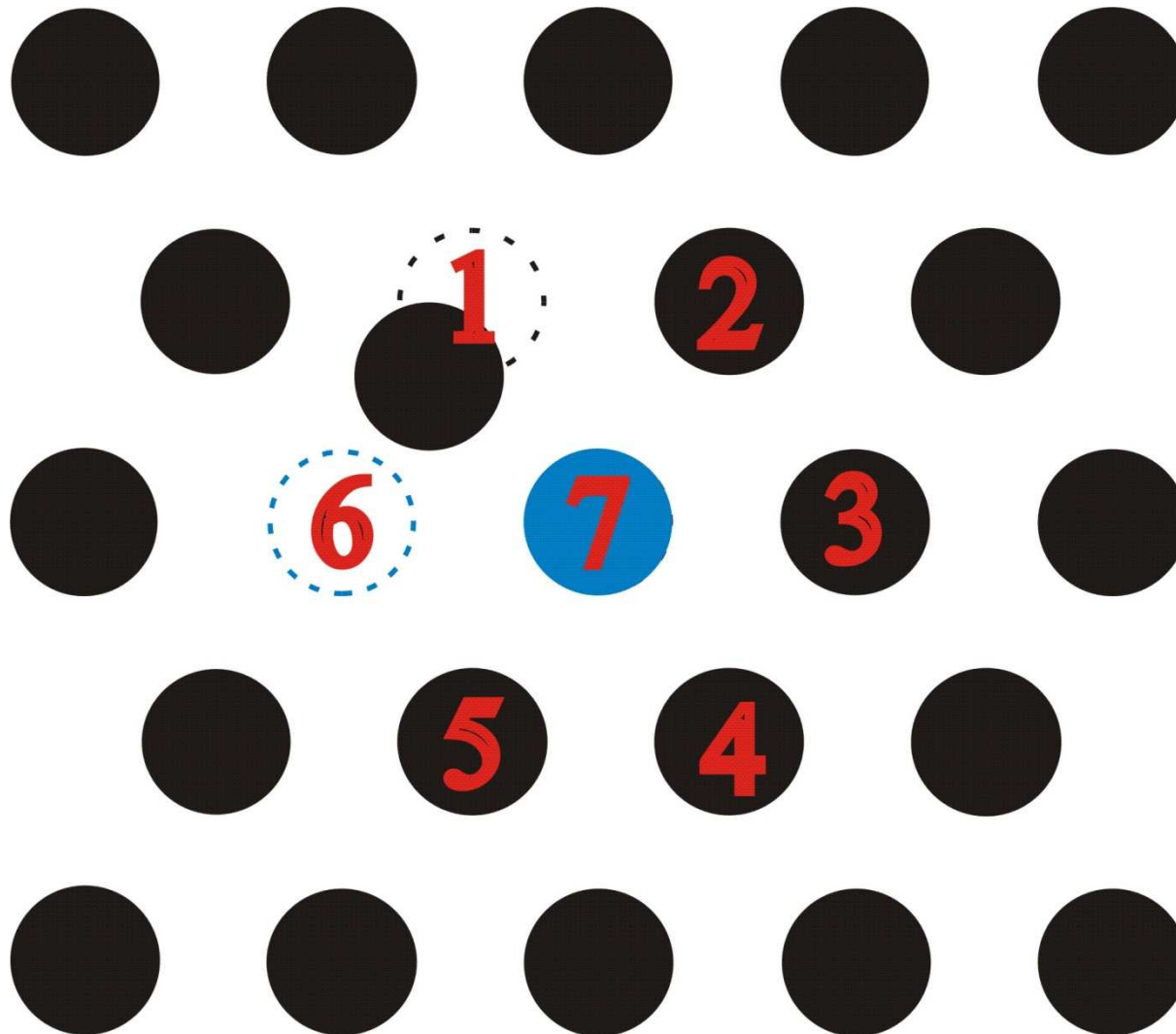
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



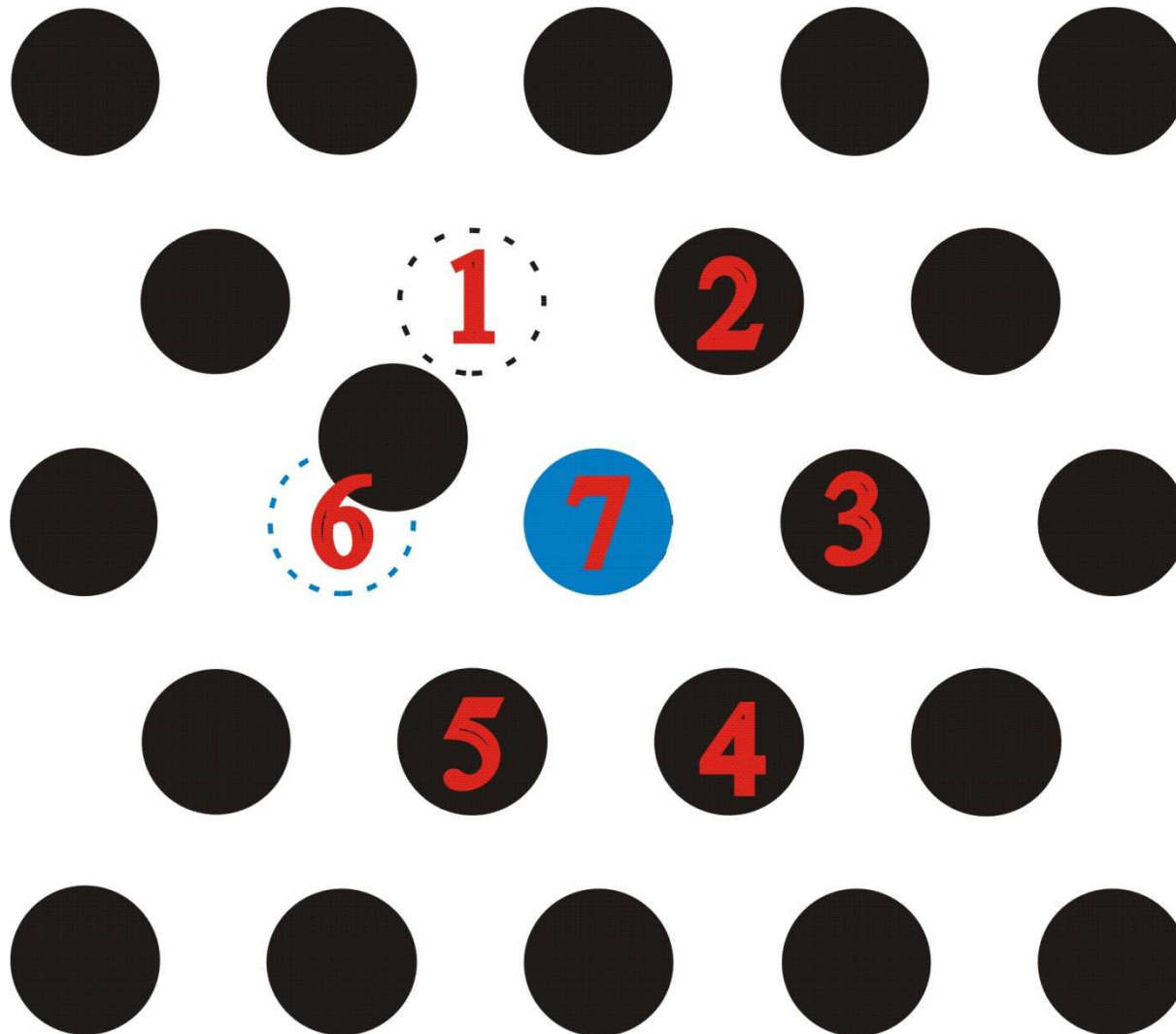
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



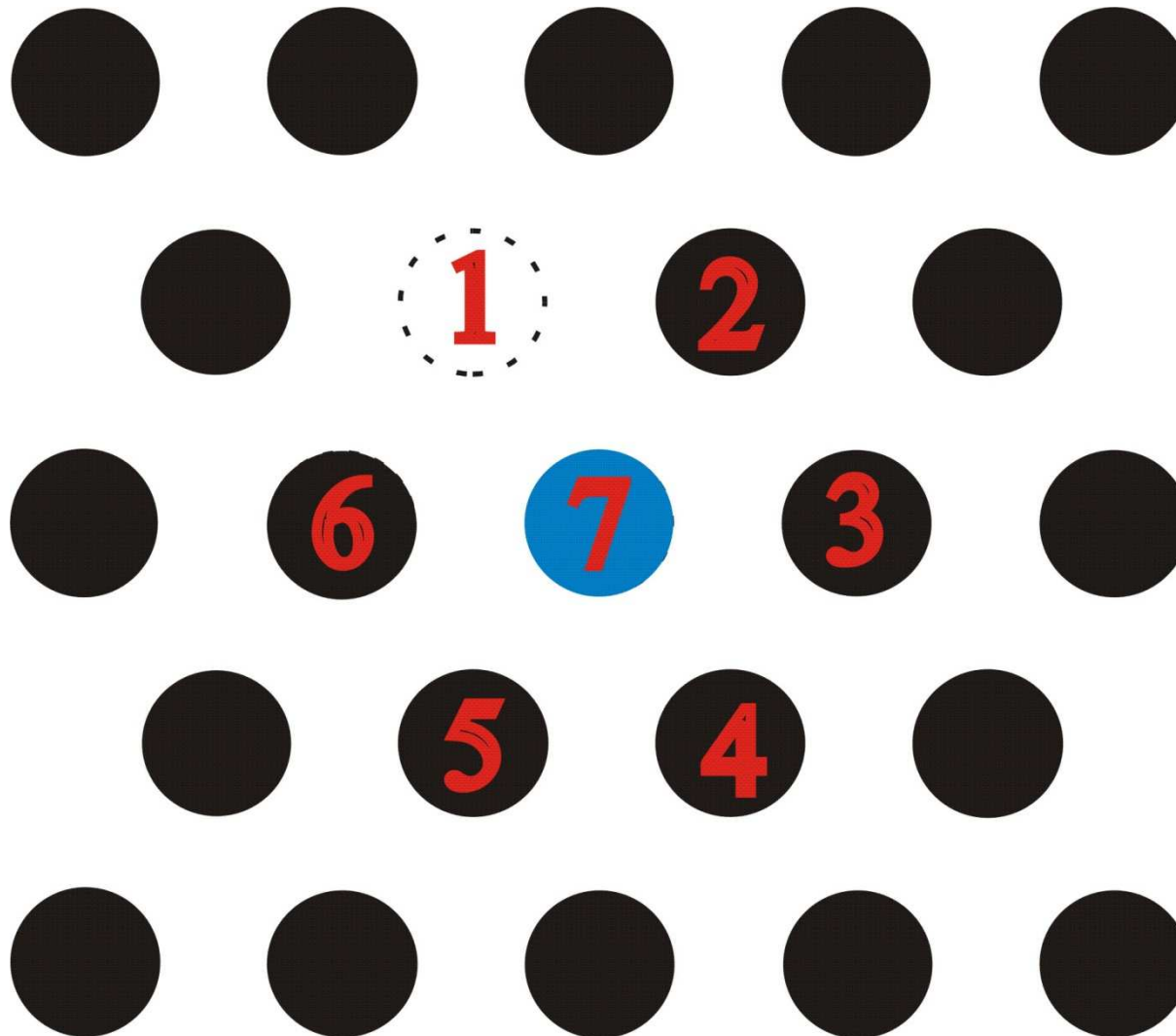
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



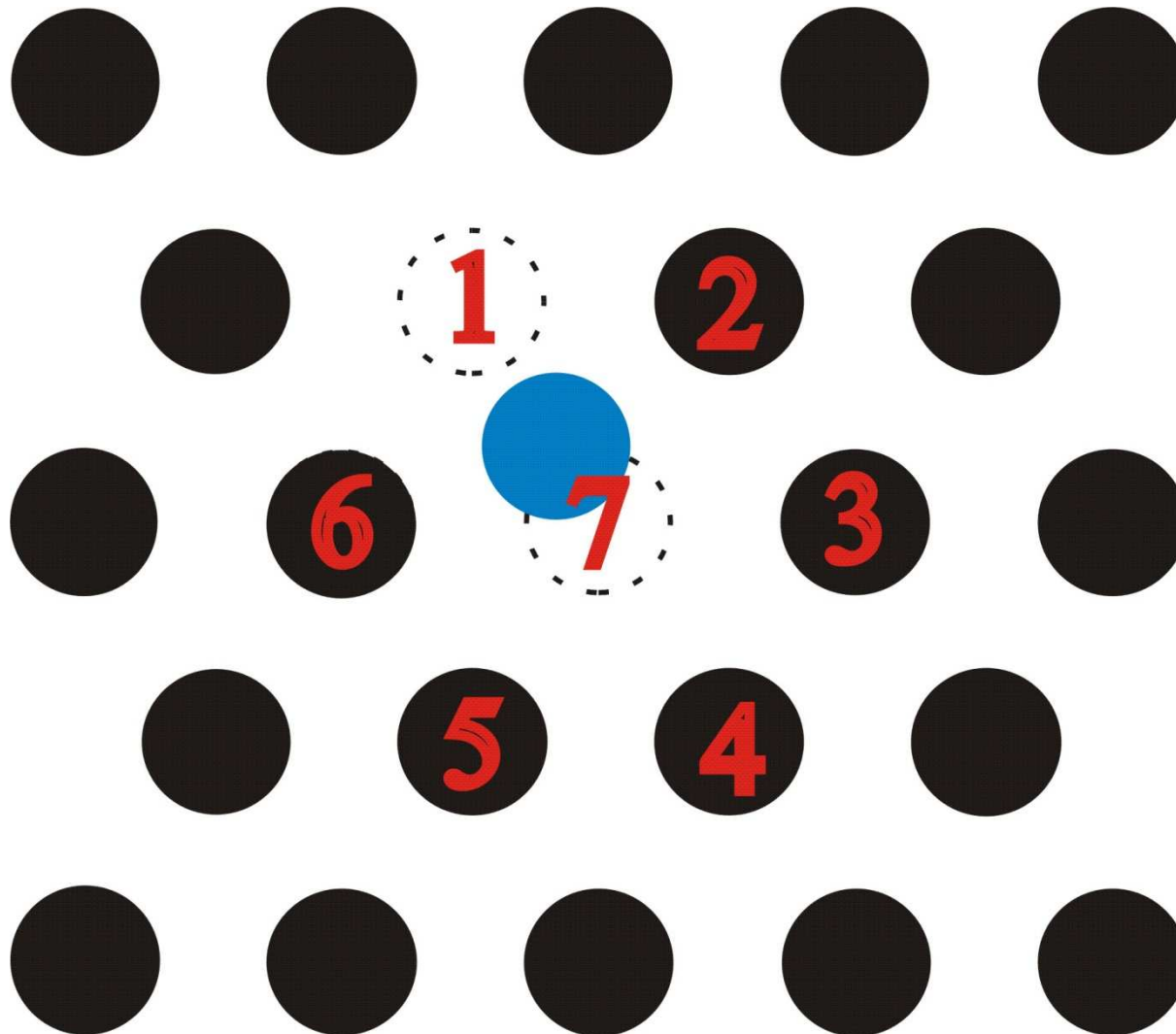
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



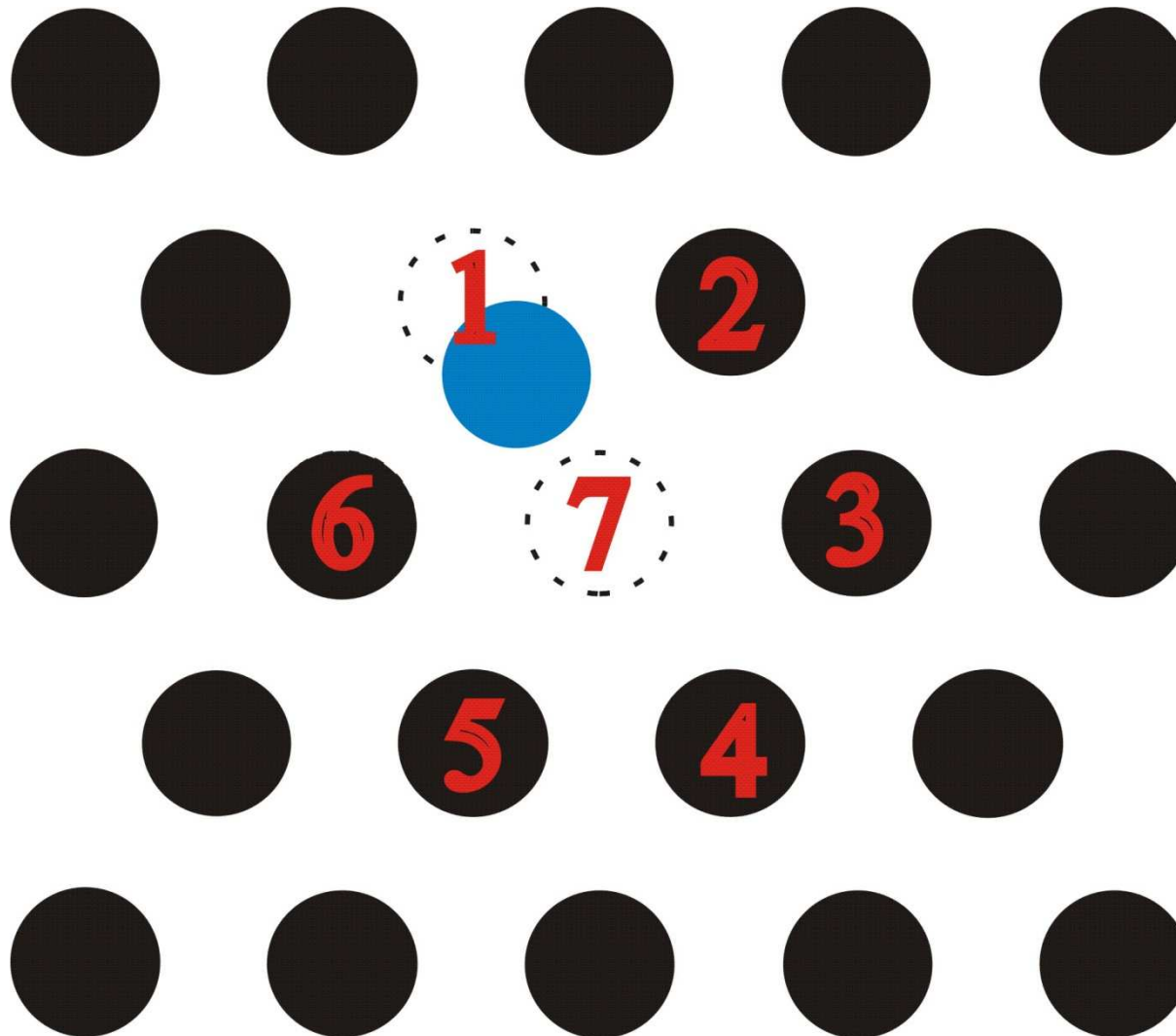
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



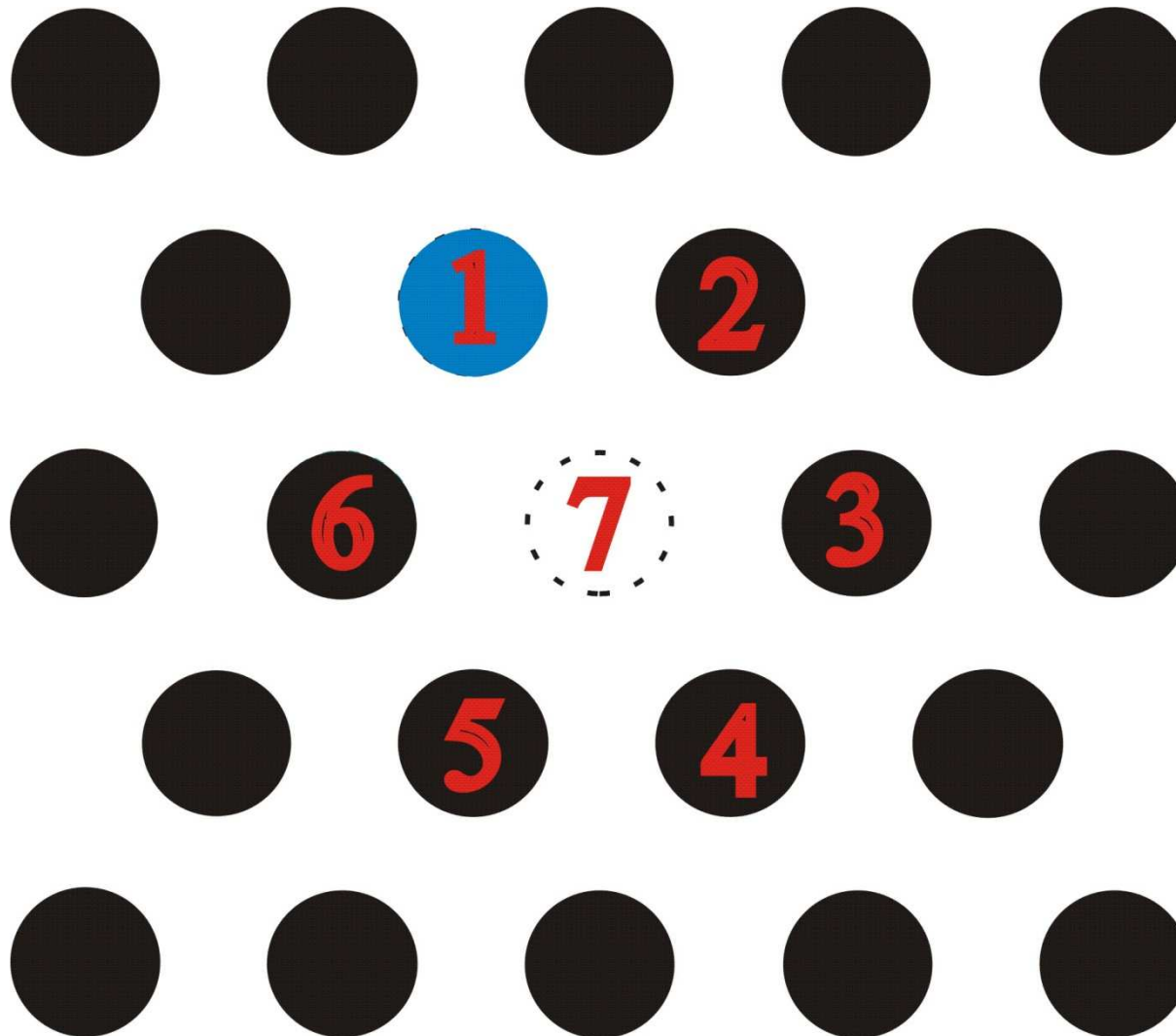
Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika (traseira) w sieci krystalicznej



Dyfuzja własna promieniotwórczego wskaźnika
(traseira) w sieci krystalicznej



Efekt korelacji, c.d.

Związek pomiędzy współczynnikami dyfuzji traseira i atomów macierzystych:

$$\frac{D_t}{D} = f$$

gdzie:

D_t - współczynnik dyfuzji traseira,

f - współczynnik korelacji

Manning wykazał, że współczynnik korelacji w przypadku wakancyjnego mechanizmu dyfuzji można obliczyć z dobrym przybliżeniem w oparciu o następujące równanie:

$$f = \frac{1 - P}{1 + P}$$

gdzie:

P - prawdopodobieństwo przeskoku atomu traseira do sąsiedniej wakancji,

$(1 - P)$ - prawdopodobieństwo, że sąsiadująca z traserem wakancja oddali się w wyniku przeskoków atomów macierzystych.

Tabela 1. Współczynniki korelacji dla różnych mechanizmów dyfuzji w odniesieniu do kilku struktur krystalograficznych

Typ sieci krystalicznej	Mechanizm dyfuzji	Współczynnik korelacji
Sieć diamentu	wakancyjny	0,50000
Sieć regularna	wakancyjny	0,65311
Sieć regularna przestrzennie centrowana	wakancyjny	0,72722
Sieć regularna płasko centrowana	wakancyjny	0,78146
Sieć heksagonalna (gęste upakowanie)	wakancyjny	0,78121
Sieć regularna prosta	międzywęzłowy z wypieraniem a) typu kolinearnego b) typu niekolinearnego	0,80000 0,96970
Sieć regularna płasko centrowana	międzywęzłowy z wypieraniem a) typu kolinearnego b) typu niekolinearnego	0,66666 0,72740

KONIEC