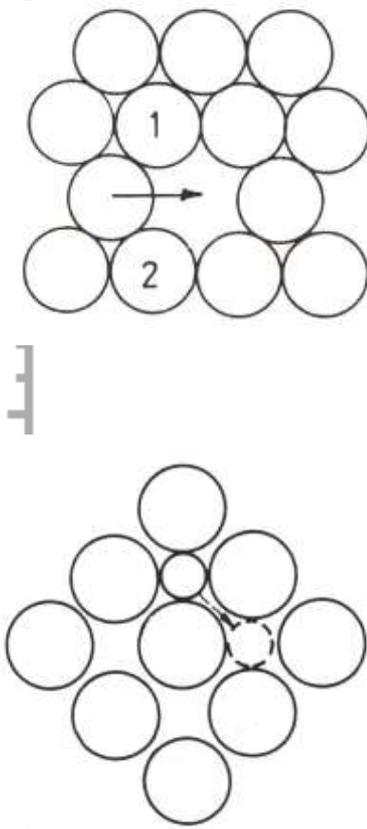
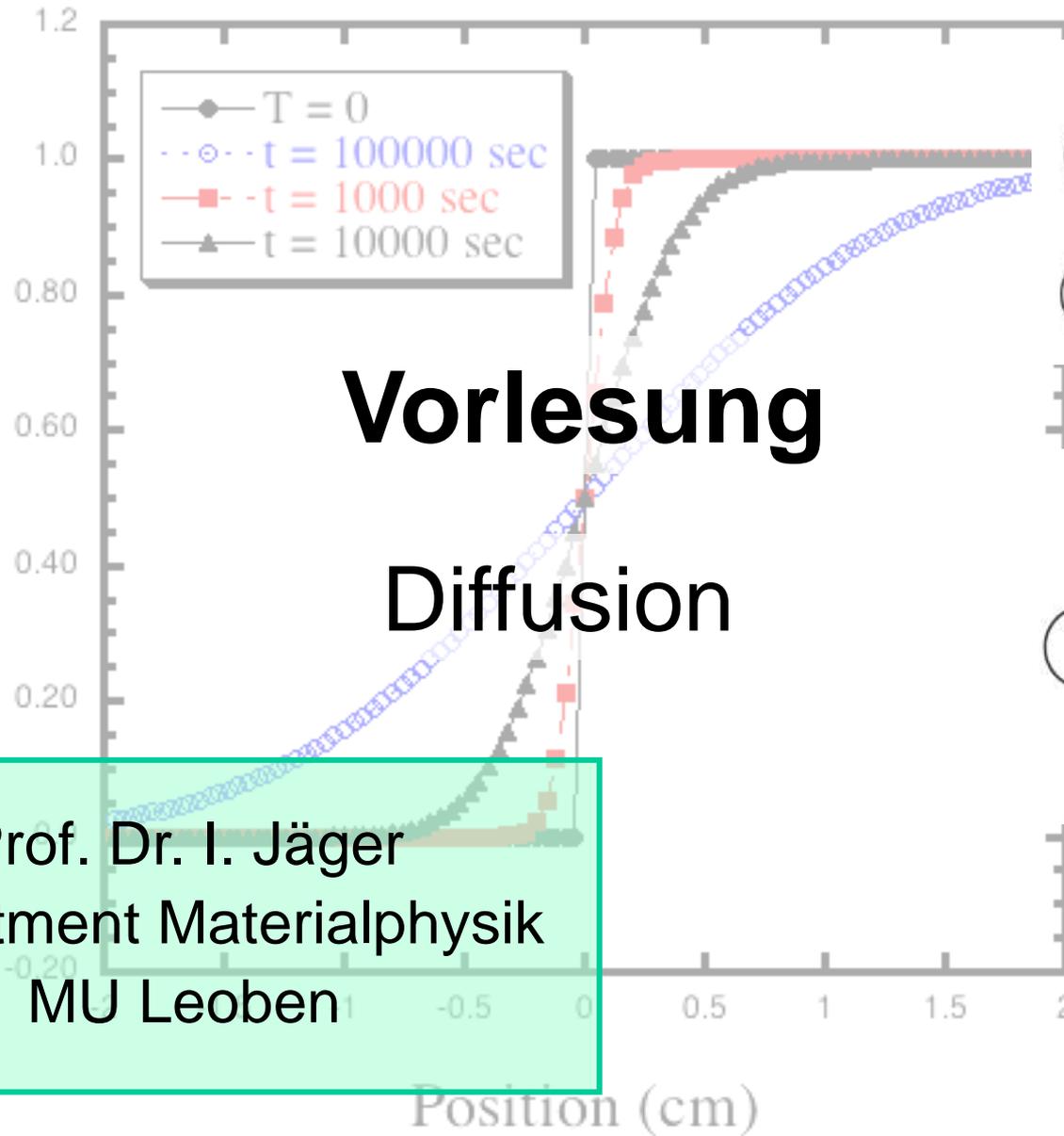


$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

Concentration



Prof. Dr. I. Jäger
 Department Materialphysik
 MU Leoben

Danksagung: Die Vorlesung beruht u.a. auf der Vorlesung von Prof. G. Dehm (MU), sowie folgender Literatur: D.A. Porter and K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Chapman & Hall, 1992, Th. Heumann, Diffusion in Metallen, Springer Verlag 1992, J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford 1990

Inhaltsverzeichnis

0) Grundlagen

1) Lösung der Diffusionsgleichung in 1 Dimension

1.1) Gaussglocke

1.2) Error Function

1.3) Lösung des endlichen Problems durch Spiegelung

1.4) Lösung durch Trennung der Variablen (Reihenentwicklung)

2) Lösung der Diffusionsgleichung in 2 und 3 Dimensionen

3) Zeit- und konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

4) Diffusion in einem Potentialfeld: Smoluchowskigleichung

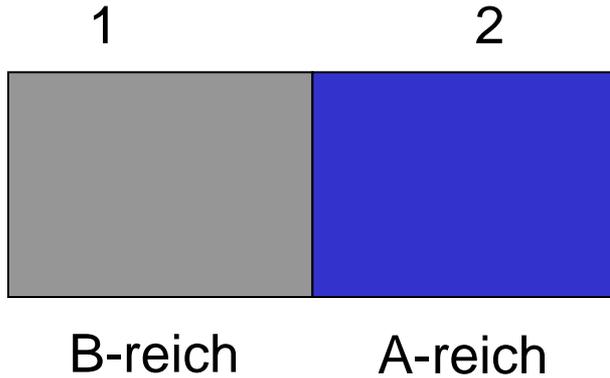
4.1) "Bergaufdiffusion": konzentrationsabh. Potential

5) Arrheniusdarstellung der Resultate, Analyse von Experimenten

6) Messmethoden für Diffusionskoeffizienten

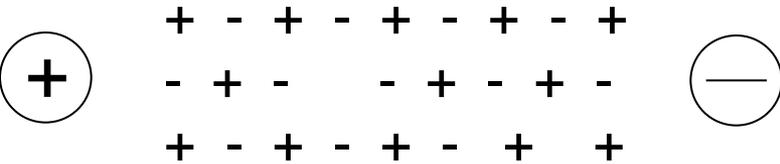
Grundlagen

Wann findet Diffusion statt?



Reicht ein Konzentrationsgradient?

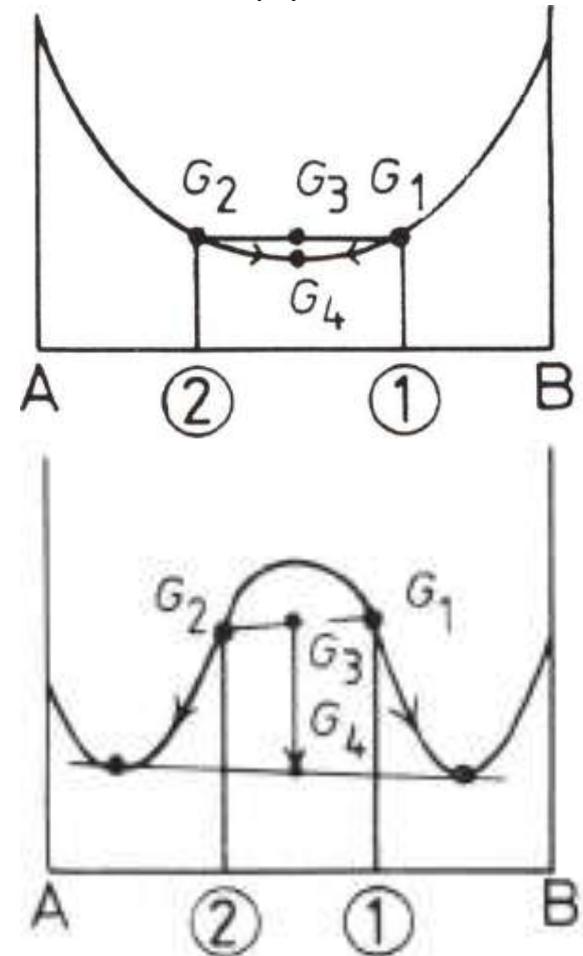
Was passiert bei einem äußeren Zwang?



Elektrisches Feld – Ionenleitung - Elektromigration
Mechanische Verzerrung – Snoek Effekt

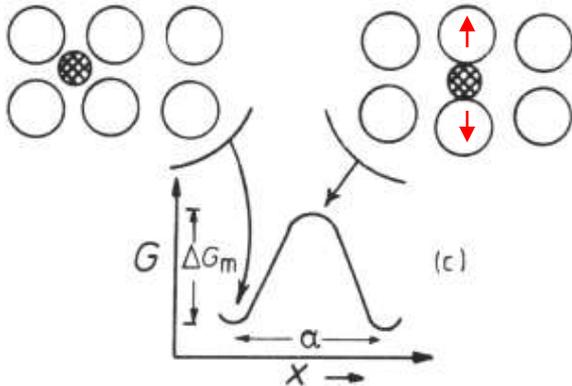
...

G(x)-Kurven



Das Ziel ist stets die Minimierung der Gibbs'schen Freien Energie

Diffusionsmechanismen



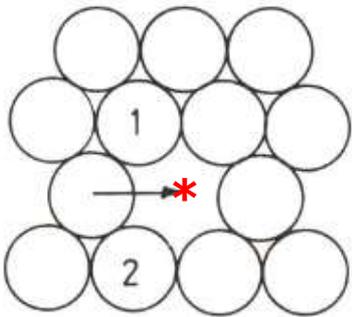
- **Interstitielle Atome über Zwischengitterplätze**

Konzentration der Oktaederlücken wichtig * !
 Aktivierungsenergie zur Wanderung ΔG_M

$$D_B = \frac{1}{6} z v \alpha^2 \exp - \frac{\Delta G_M}{RT}$$

* z : Anzahl freier Zwischengitterplätze
 v : Schwingungsfrequenz
 α : Netzebenenabstand

- **Substitutionsatome über Leerstellen**



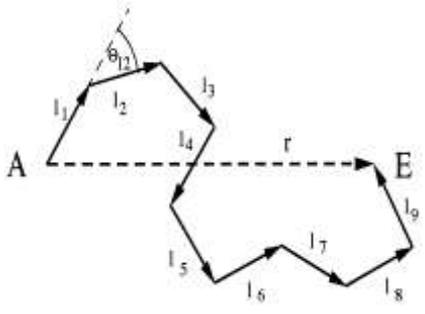
Konzentration der Leerstellen * wichtig!
 Aktivierungsenergie zur Leerstellenbildung ΔG_V
 und zur Wanderung des Atoms (migration) ΔG_M

$$D_B = \frac{1}{6} z v \alpha^2 \exp - \frac{(\Delta G_v + \Delta G_m)}{RT}$$

Deshalb ist die Aktivierungsenergie der Diffusion für Substitutionsatome etwa doppelt so gross wie für Interstitielle !

Herleitung des mittleren Diffusionsweges

RANDOM WALK
 Annahme:
 n Schritte der Länge l in beliebiger Richtung (unkoordiniert)
 Maximal mögliche Strecke: n.l



ein Sprung der Länge l

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$$

$$\begin{aligned} r^2 &= \vec{r} \cdot \vec{r} = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n) \cdot (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n) = \\ &= l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_n^2 + 2(\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_{n-1} \cdot \vec{l}_n) \end{aligned}$$

mit $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = l^2 \cos \Theta_{ij}$ ➔ $r^2 = nl^2 + 2l^2 [\cos \Theta_{12} + \cos \Theta_{13} + \dots + \cos \Theta_{n-1, n}]$

Mittel über N Versuche: $\langle \vec{r} \rangle = 0$ aber:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left\{ nl^2 + 2l^2 \left[\cos \theta_{12}^{(j)} + \cos \theta_{13}^{(j)} + \dots + \cos \theta_{n-1, n}^{(j)} \right] \right\} = \\ &= nl^2 + \frac{2l^2}{N} \sum_{j=1}^N \left[\cos \theta_{12}^{(j)} + \cos \theta_{13}^{(j)} + \dots + \cos \theta_{n-1, n}^{(j)} \right] \end{aligned}$$

=0

Ergebnis: $\langle r^2 \rangle = nl^2$

mittlere Diffusionsdistanz:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{n} \cdot l$$

1) Lösung der Diffusionsgleichung ohne Potentiale

1. Fick'sches Gesetz

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c$$

in einer Dimension $j = -D \frac{\partial c}{\partial x}$ (1)

Mit der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$$

"Diffusionsgleichung" nur das 2. Fick'sche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c$$

in einer Dimension: $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ (2)

Es wird bis auf weiteres angenommen, dass D eine Konstante ist.

(in der Praxis ändert D sich mit der Temperatur und oftmals auch mit der Konzentration)

Die Diffusionsgleichung ist formal mit der Wärmeleitungsgleichung identisch, daher können Lösungen dieser verwendet werden!

Literatur:

J. Crank, The Mathematics of Diffusion

H. S. Carslaw, J. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids

(2) ist eine LINEARE, HOMOGENE (partielle) DIFFERENTIALGLEICHUNG. Lösungen einer solchen sind erst durch die Angabe von **Anfangs- und Randbedingungen** eindeutig. Im folgenden wird, sofern nicht anders angegeben, stets der RAUM als unbegrenzt angenommen. Das bedeutet, dass die Dimension(en) des zur Verfügung stehenden Raumes gross sind gegenüber der charakteristischen Länge der Diffusion, dem sog.

"Einstein'schen Diffusionsweg"

$$\bar{x} = 2 \sqrt{D t} \quad (3)$$

In der Praxis genügt meist 2 - 3x so gross.

Praktische Näherung: Wenn eine Reihe von beobachteten Diffusionswegen zu gleichen Zeitintervallen t bekannt sind, dann ist

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum x_i^2} \approx \frac{1}{n} \sum |x_i|$$

Bsp: $x_1=1$

$x_2=-$

2

$x_3=-$

1

$x_4=2$



$\bar{x} = 1.67$

$\bar{x} = 1.60$



Wegen linear und homogen gilt: Wenn Teillösungen $C_1(x,t)$, $C_2(x,t)$,... bekannt sind, dann ist jedenfalls auch

$$c(x,t) = A_1 * C_1(x,t) + A_2 * C_2(x,t) + \dots \quad (4)$$

eine Lösung der Gl.(2). Solche Teillösungen sind also zu finden, die ausserdem noch tunlichst einfache Probleme lösen sollen.

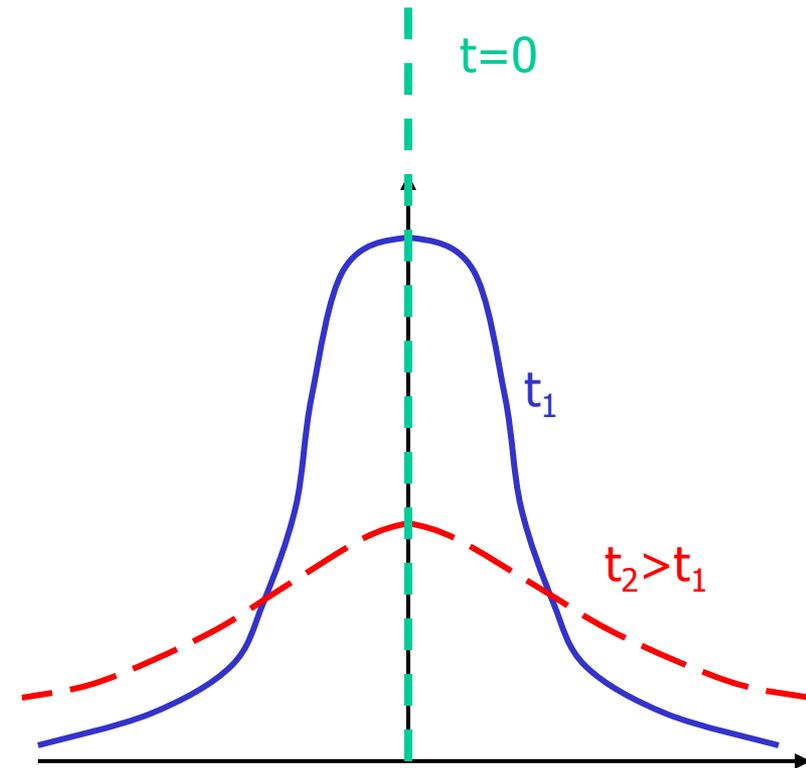
1.1) Gaussglocke

Die einfachste Teillösung von Gl.(2) ist

$$c(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (5)$$

Ihre Eigenschaften sind:

- a) symmetrisch in x , NICHT aber in t
- b) zur Zeit $t=0$ ist überall $c=0$, ausser in $x=0$, dort ist $c=\infty$
- c) mit $t \rightarrow \infty$ geht überall $c \rightarrow 0$



Typus der "EBENEN QUELLE": zur Zeit $t=0$ wird im Punkt $x=0$ eine Menge M einer diffusionsfähigen Substanz deponiert und dann auseinanderdiffundieren gelassen. Der Zusammenhang der Integrationskonstanten A in (5) und M geht m.H. einer Integration von $c(x,t)$ über alle x (wegen Symmetrie also 2-mal von $x=0$ bis $x=\infty$), das führt auf ein Integral, das NICHT geschlossen lösbar ist, wohl aber als bestimmtes Integral von 0 bis ∞ tabelliert ist (z.B. Bronstein-Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik)

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$$



$$c(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (7)$$

wenn die Diffusion nach 2 RICHTUNGEN erfolgen kann. Kann jedoch die Diffusion NUR IN EINE RICHTUNG erfolgen, dann ist DER FAKTOR "2" im Nenner WEGZULASSEN. Beispiel hierfür: Die Menge M wird auf einer OBERFLÄCHE deponiert, die Diffusion kann naturgemäss nur in EINE Richtung (ins Innere) stattfinden.

Diese Lösung gilt streng nur dann, wenn zu keiner Zeit irgendwo die **berechnete** Konzentration 100% übersteigt ! Vorbedingung dafür: die aufgebrauchte Schicht muss dünn sein gegen Einstein-Diffusionsweg !

Da die Diffusion bisher nur in einer Dimension betrachtet wurde, sind die beiden anderen Raumrichtungen belanglos, es muss lediglich vorausgesetzt werden, dass der Raum in ihnen homogen ist (Beispiel: ein überall gleichdicker langer Stab, NICHT jedoch ein Stab mit Einschnürungen). Dann wird als M stets eine Menge pro Flächeneinheit gegeben, damit hat c die richtige Dimension Menge pro Volumeneinheit.

1.2) Error Function

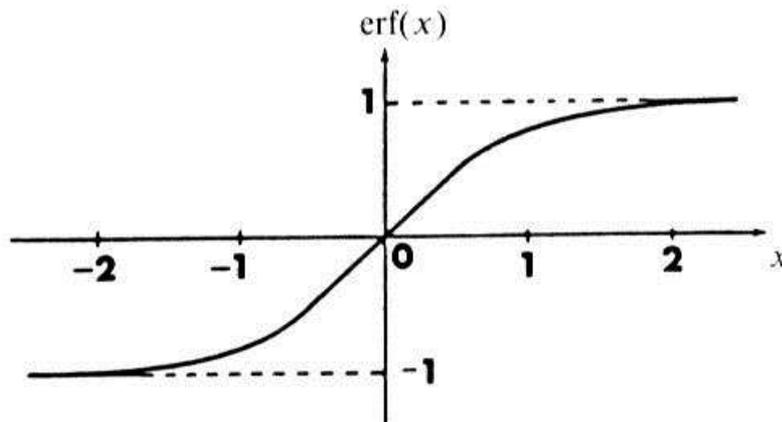
Eine weitere Lösung der Diffusionsgleichung ist die Error Function. Diese steht mit der Gaußkurve in folgendem Zusammenhang: Das Integral der Gaußglocke ist als Funktion der oberen Grenze tabelliert, und zwar üblicherweise unter dem Namen "error function" erf(z)

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy \quad (\text{Abramowitz-Segun, Handbook of Mathematical Functions}) \quad (8)$$

Da also die error function eine lineare Überlagerung von Teillösungen der Diffusionsgleichung ist, ist sie selbst AUCH eine LÖSUNG derselben.

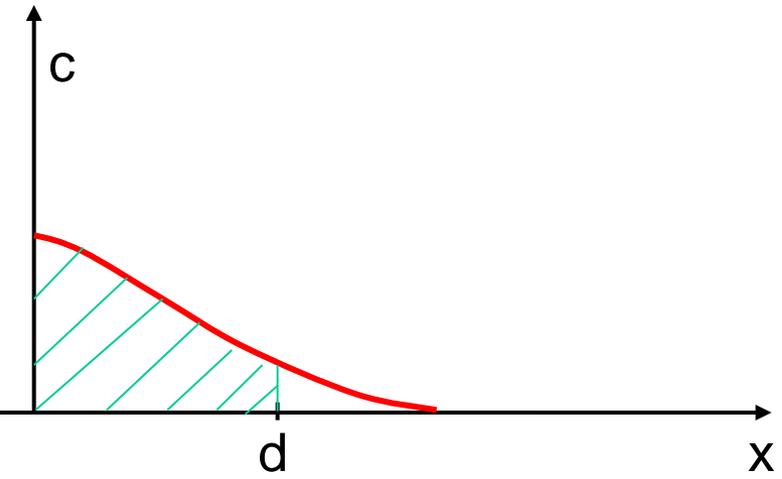
$$\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z) \quad *, \quad \text{erf}(0) = 0, \quad \text{erf}(\infty) = 1.$$

Komplement" erfc(z): $\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z)$ Achtung: hat nicht Symmetrie *



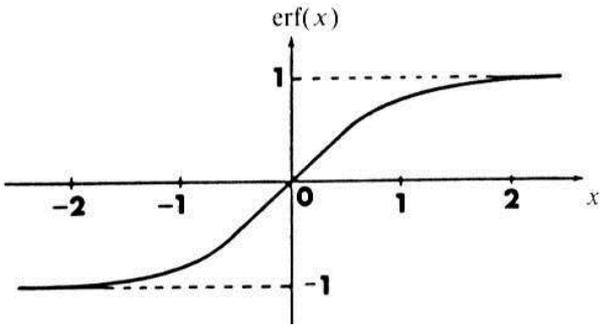
Bis ca. $x \sim 0.6$ ist die Error Function annähernd linear (Tabelle) mit: $\text{erf}(0.6) \approx 0.6$, aber $\text{erf}(2) \approx 1$

a) Wieviel der auf einer Oberfläche aufgetragenen Menge M befindet sich nach einer Zeit t in einer Tiefe kleiner/gleich d ?

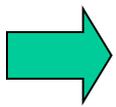


$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$$

$$\text{erf}(\infty) = 1$$



$M(x \leq d, t) = \int_0^d \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx$ transformiert: $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{x}{x} = y \Rightarrow dx = \frac{dx}{y} dy$

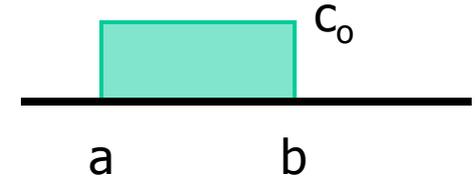


$$\frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\frac{d}{\sqrt{4Dt}}} e^{-y^2} dy = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} 2\sqrt{Dt} \int_0^{\frac{d}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy =$$

$$= M \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{d}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy = \underline{\underline{M \text{ erf}\left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}}\right)}}$$

b) Räumlich ausgedehnte Quelle: Zu Beginn ($t=0$) sei im Intervall zwischen a und b eine Konzentration c_0 gegeben

Hilfsüberlegung: Wenn an $x=0$ M_1 und an $x=y$ M_2 deponiert wird, dann ist



$$c(x, t) = \frac{M_1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} + \frac{M_2}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} \quad (15)$$

Gaussglocke um den Punkt y zentriert

Wenn also zwischen a und b in jedem "Volumen"element dy die Menge $M_y = c_0 \cdot dy$ an der Stelle y deponiert wird, dann wird aus der Summe (15) das Integral

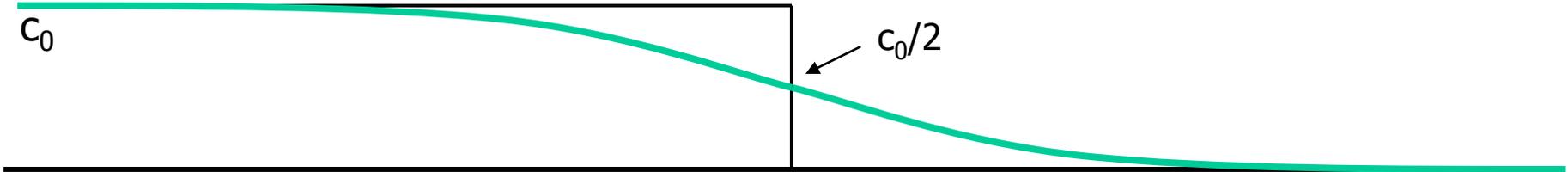
$$c(x, t) = \int_a^b \frac{c_0 \, dy}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}}$$

Transformation $x - y = \bar{x} \cdot z \rightarrow dy = -\bar{x} \cdot dz$

$$\Rightarrow c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{(x-a)/\bar{x}}^{(x-b)/\bar{x}} e^{-z^2} dz = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x-a}{\bar{x}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-b}{\bar{x}} \right) \right] \quad (17)$$

SPEZIALFALL: $a = -\infty, b = 0$, d.h. am Anfang ist die komplette linke Hälfte des Raumes mit c_0 dotiert, die rechte Hälfte leer.

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\underset{= 1}{\text{erf}(\infty)} - \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] = \frac{c_0}{2} \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$



x=0
Matano-Ebene

ANWENDUNG: Da an $x=0$ die Konzentration stets konstant ist, kann man den rechten Halbraum ALLEIN betrachten: Diffusion in einen unendlichen Halbraum, wobei die KONZENTRATION an der Oberfläche KONSTANT bleibt. Bezeichnet man diese nun statt mit $c_0/2$ mit c_R

➡ $c(x, t) = c_R \text{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$ (18)

Achtung: hier kein Faktor 1/2 !



EIGENSCHAFTEN der Error-Funktion-Lösung:

a) $c = c_R$ an $x=0$ für alle t

b) $c = c_R$ an ALLEN x für $t \rightarrow \infty$

c) die STROMDICHTE ins Innere kann m.H. des 1. Fick'schen Gesetzes angegeben werden:

$$j = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = -D \frac{\partial}{\partial x} \left[c_R \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}} \right) \right]_{x=0} = D c_R \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \bigg|_{x=0} = \frac{2 D c_R}{x \sqrt{\pi}}$$

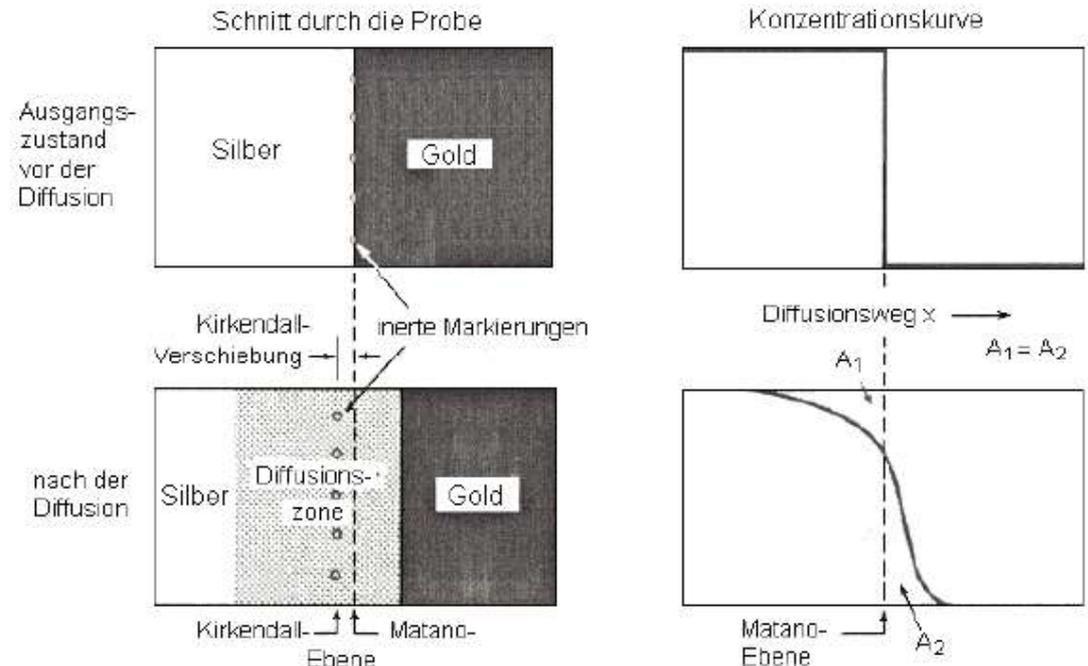
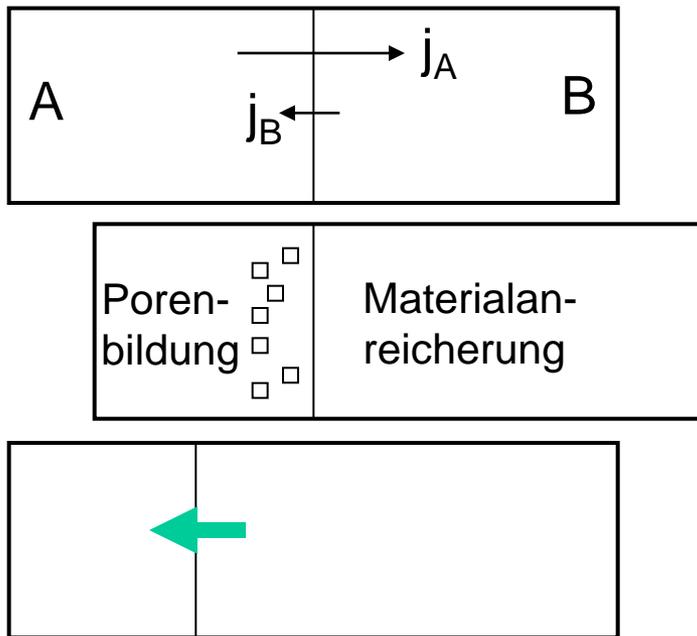
d) die GESAMTE aufgenommene STOFFMENGE pro Flächeneinheit Oberfläche:

$$\underline{M} = \int_0^t j(\tau) d\tau = \int_0^t c_R \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} d\tau = 2 c_R \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = \underline{\frac{c_R \bar{x}}{\sqrt{\pi}}} \quad (21)$$

Praktisch: in einiger Entfernung vom Ursprung (Massstab \bar{x}) ist zwischen error function und Gaussglocke nur mehr wenig Unterschied. D.h. für das Verhalten in einigen \bar{x} Tiefe macht eine endliche Dicke der Quelle d wenig Unterschied zu $d=0$, genauer $d \ll \bar{x}$.

Kirkendall Effekt

Bei der Diffusion zweier Elemente muss zumeist beachtet werden, dass sich die Sprungwahrscheinlichkeiten der Atome A und B unterscheiden. Somit sind die Diffusionskoeffizienten D_A und D_B unterschiedlich! Dies ist bei Diffusionspaaren aus unterschiedlichen Elementen als auch binären Legierungen zu beachten!



$$D_{\text{Silber}} \approx 3 D_{\text{Gold}} \text{ bei } T = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Kirkendall-Effekt und Konzentrationskurve bei der Diffusion in einer Silber-Gold-Probe

Kontaktgrenzfläche (Matano-Ebene) wandert ins schneller diffundierende Material

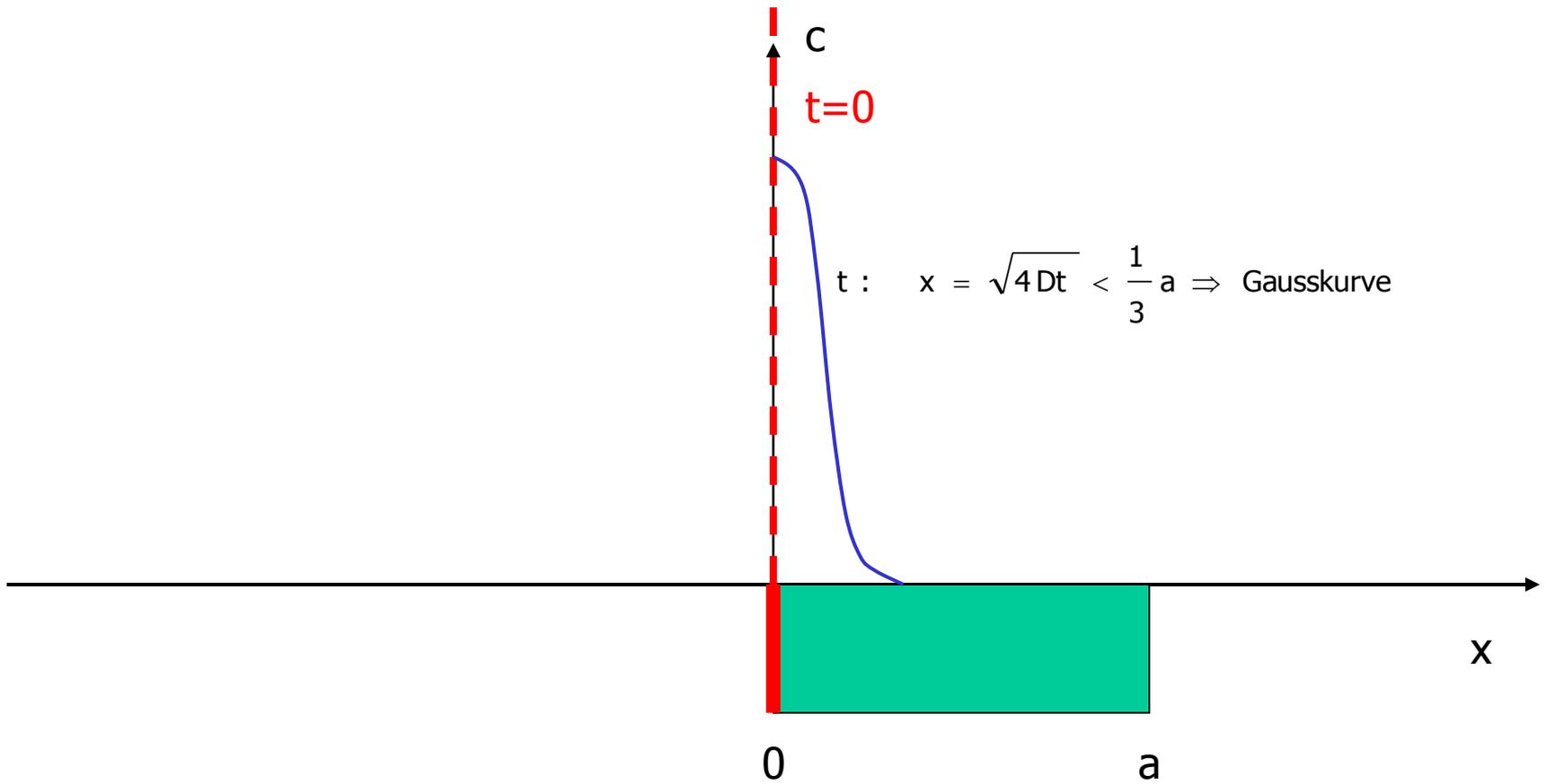
In der Matanoebene sind die Flächen A_1 und A_2 gleich groß. Dies wird aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskonstanten nicht beim Wert $c/2$ erreicht.

1.3) Lösung im endlichen Raum durch Spiegelung

Wenn der zur Diffusion verfügbare Raum NICHT unendlich gross ist, sondern Grenzflächen hat, muss die Lösung der Diffusionsgleichung erweitert werden, um die Randbedingung, dass aus der Grenzfläche (üblicherweise) nichts herauskann, zu erfüllen. Diese Randbedingung wird m.H. des 1. Fick'schen Gesetzes umgeschrieben: Grenzfläche an $x = a$ erzwingt $j = 0$ an $x = a$,

$$j = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=a} = 0 \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=a} = 0$$

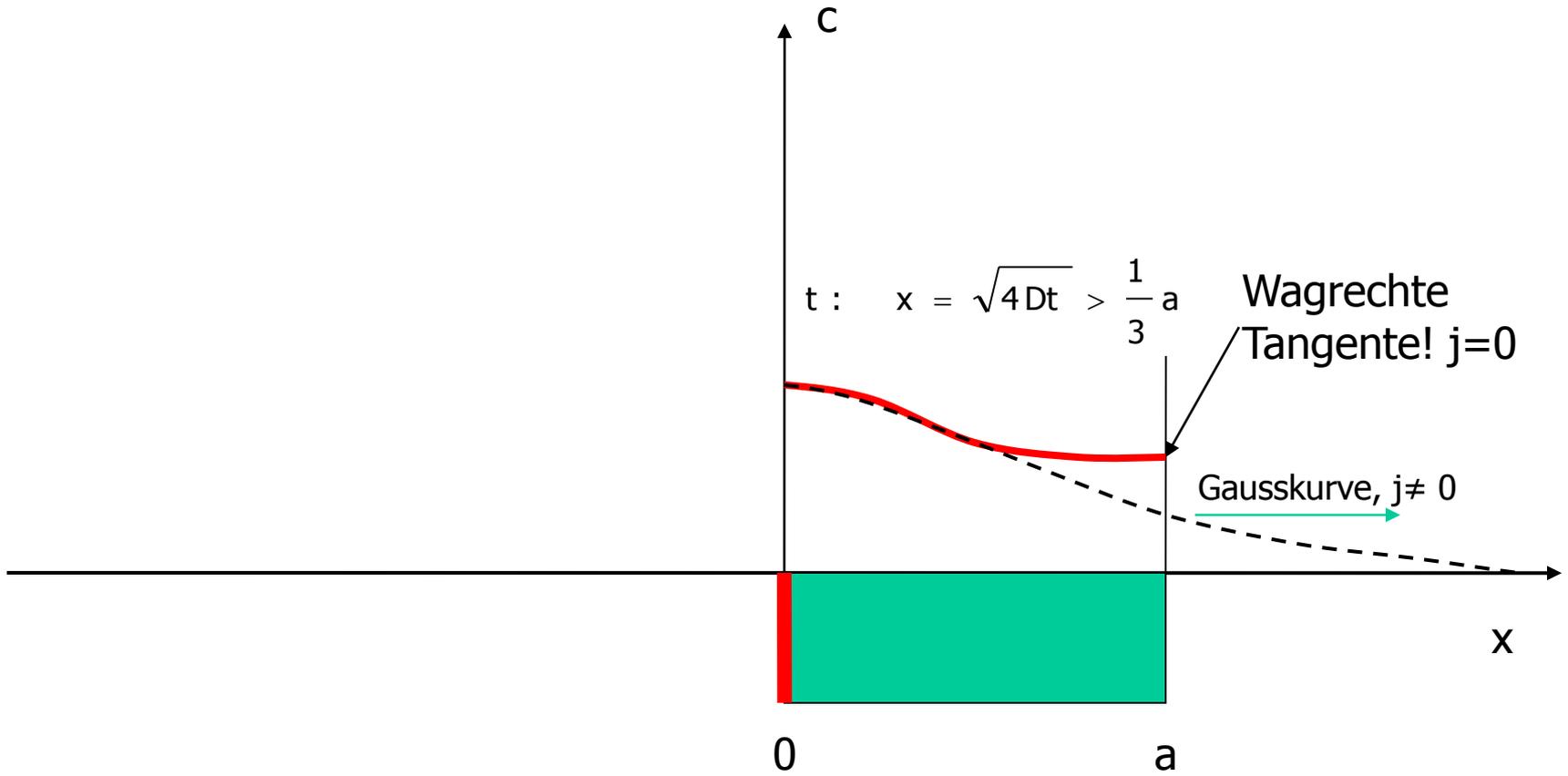
- Endlicher Stab ($0 \dots a$) wird an Stirnfläche $x=0$ mit Menge M belegt.
- Solange die Zeit so klein ist, dass $\bar{x} \ll a$, gilt die Gaussglockenlösung, wenn aber $c(x=a)$ merklich ansteigt, ändert sich die Lösung dadurch, dass die Atome, die bei $x=a$ nicht mehr weiter nach rechts diffundieren können, gezwungen sind, "umzukehren".



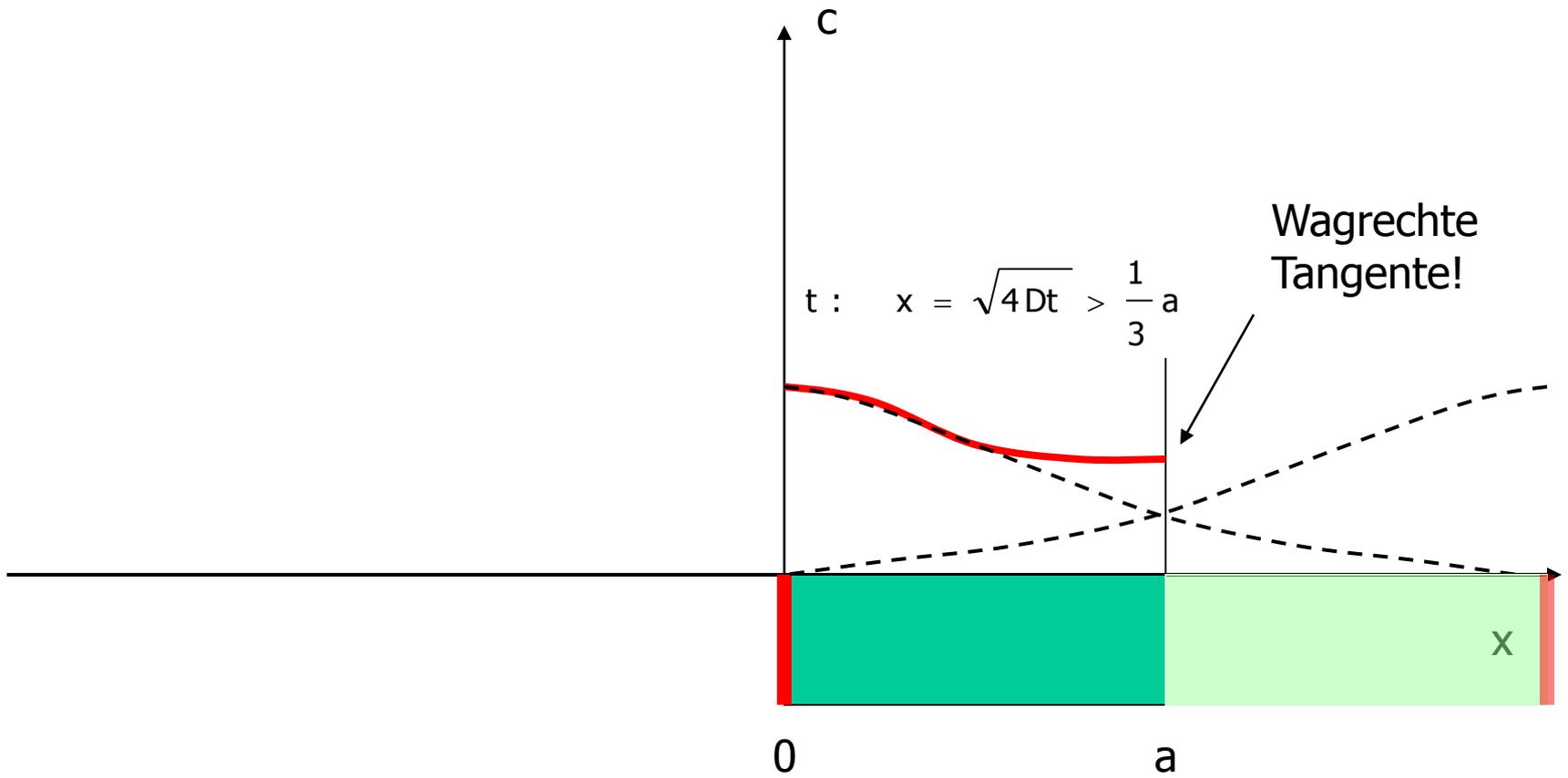
$$c(x,t) = G(x,t)$$

$$G(x - u, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-u)^2}{4Dt}} \quad (23)$$

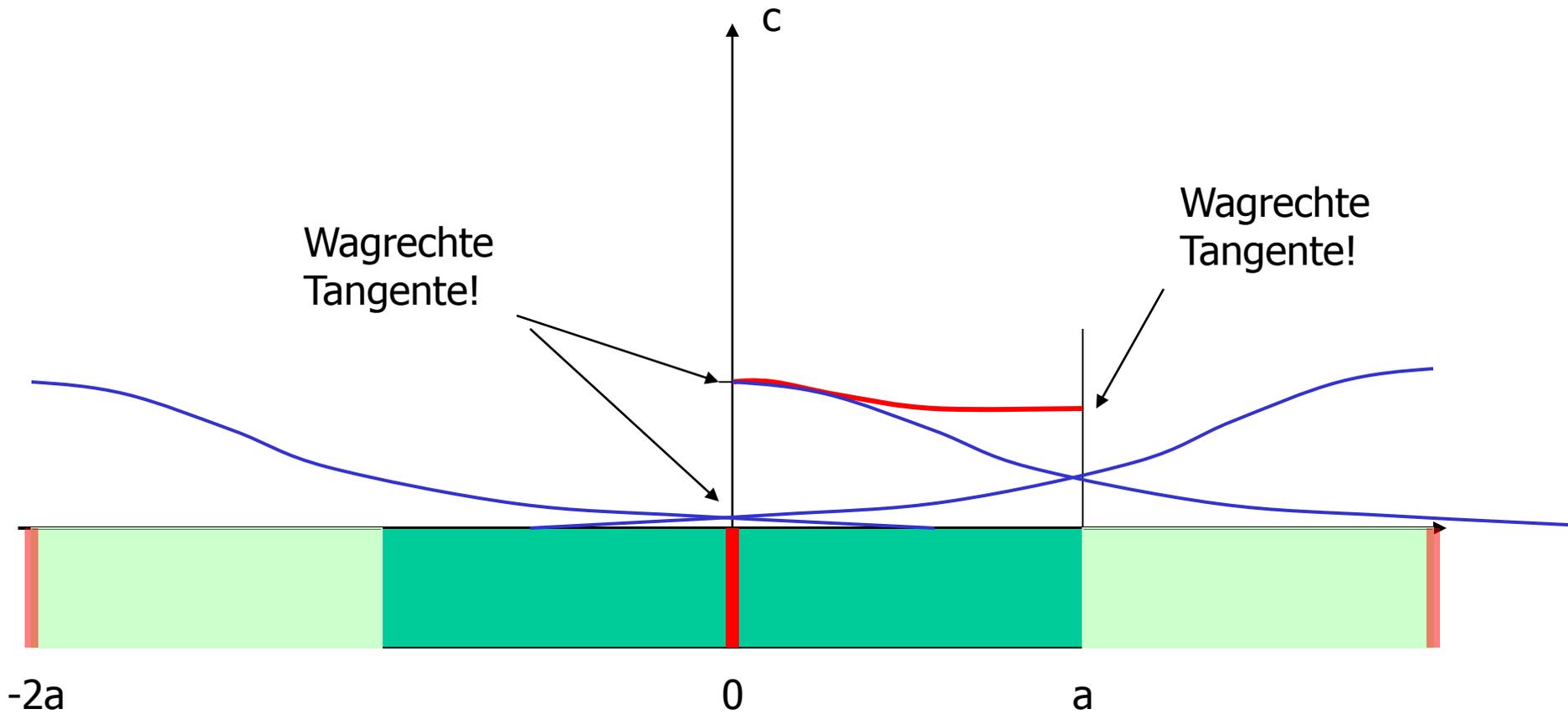
Gaussglocke um den Punkt u zentriert, Diffusion in eine Richtung



$$c(x,t) = G(x,t) + ??$$



$$c(x,t) = G(x,t) + G(2a-x,t)$$



$$c(x,t) = G(x,t) + G(2a-x,t) + G(2a+x,t)$$

und so weiter:

$$c(x,t) = G(x,t) + G(2a-x,t) + G(2a+x,t) + G(4a-x,t) + G(4a+x,t) \dots \quad (24)$$

b) Endlicher Stab (-a ... a), in der Mitte wird M deponiert.

Lösung im unendl. Raum: $c(x,t) = 1/2 G(x,t)$ (def. 23), hier: $1/2 x$ (24)

c) Ähnliche Lösungen können auch mit der Error-Function Lösung aufgebaut werden
(Reihe konvergiert meist sehr schlecht -> arbeitsaufwendig!)

1.4) Lösung durch Trennung der Variablen (Reihenentwicklung)

Man versucht einen Produktansatz: $c(x,t) = X(x) * T(t)$ in $\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{1}{c} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ (39)

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{D T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda^2 = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (41)$$

Die linke Gleichung wird durch

Die rechte Gleichung durch

1.4) Lösung durch Trennung der Variablen (Reihenentwicklung)

Man versucht einen Produktansatz: $c(x,t) = X(x) * T(t)$ (39)

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{D T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda^2 = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (41)$$

Die linke Gleichung wird durch

$$T = e^{-\lambda^2 D t}$$

gelöst

Die rechte Gleichung durch

$$X = A_\lambda \sin \lambda x + B_\lambda \cos \lambda x$$

1.4) Lösung durch Trennung der Variablen (Reihenentwicklung)

Man versucht einen Produktansatz: $c(x,t) = X(x) * T(t)$ (39)

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{D T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\lambda^2 = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (41)$$

Die linke Gleichung wird durch

$$T = e^{-\lambda^2 D t}$$

Die rechte Gleichung durch

$$X = A_\lambda \sin \lambda x + B_\lambda \cos \lambda x$$

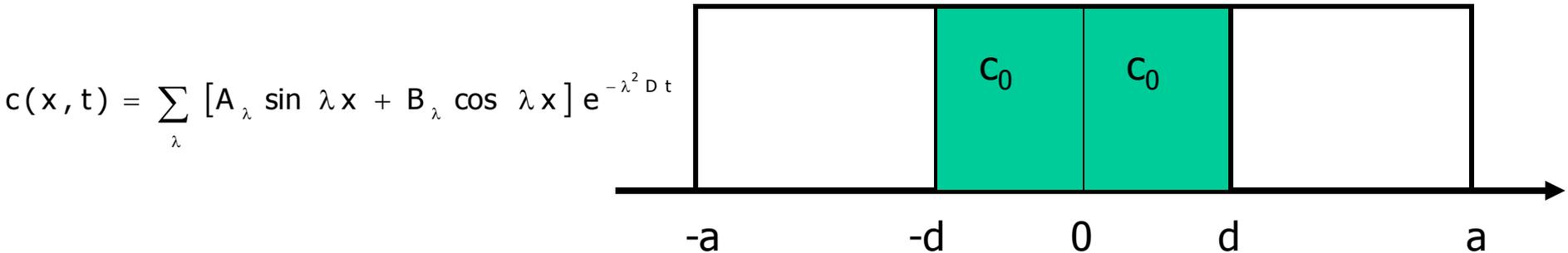
gelöst

Das PRODUKT dieser beiden Terme ALLEIN ist jedoch noch KEINE brauchbare LÖSUNG der Diffusionsgleichung, erst eine Summe (mit bislang unbekanntem Koeffizienten λ , A_λ und B_λ):

$$c(x, t) = \sum_{\lambda} [A_\lambda \sin \lambda x + B_\lambda \cos \lambda x] e^{-\lambda^2 D t}$$

Die von vorneherein unbekanntem Koeffizienten λ , A_λ und B_λ ergeben sich aus den Rand- und den Anfangsbedingungen.

Beispiel: Ein ENDLICHER Stab (von $-a$ bis $+a$) wird zu Beginn im Bereich von $-d$ bis $+d$ mit einer Konzentration c_0 dotiert (sonst ist anfangs $c=0$).



Aus der Symmetrie folgt, dass alle $A_{\lambda} = 0$ sein müssen. Am Rand kann nichts hinaus, m.H. des 1. Fick'schen Gesetzes daher

$$\frac{\partial c}{\partial x} (\forall t, x = \pm a) = 0$$

$$-\sum B_{\lambda} \sin \lambda x \cdot \lambda \cdot e^{-\lambda^2 D t} = 0 \quad \text{für } (\forall t, x = \pm a) \quad \text{img alt="green arrow" style="vertical-align: middle;"/>
$$\lambda a = n \pi$$$$

B : da aus Stabenden nichts hinausdiffundiert, kann man unendlich viele gleiche Stäbe nebeneinanderstellen, sodass sich als Anfangsbedingung eine periodische Rechteckfunktion ergibt: $c=c_0$ für $-d \dots +d, 2a-d \dots 2a+d, 4a-d \dots 4a+d, \dots$ Für eine solche periodische Funktion gibt es die Fourier-Entwicklung

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \left[a_k \sin \frac{k \pi x}{l} + b_k \cos \frac{k \pi x}{l} \right]$$

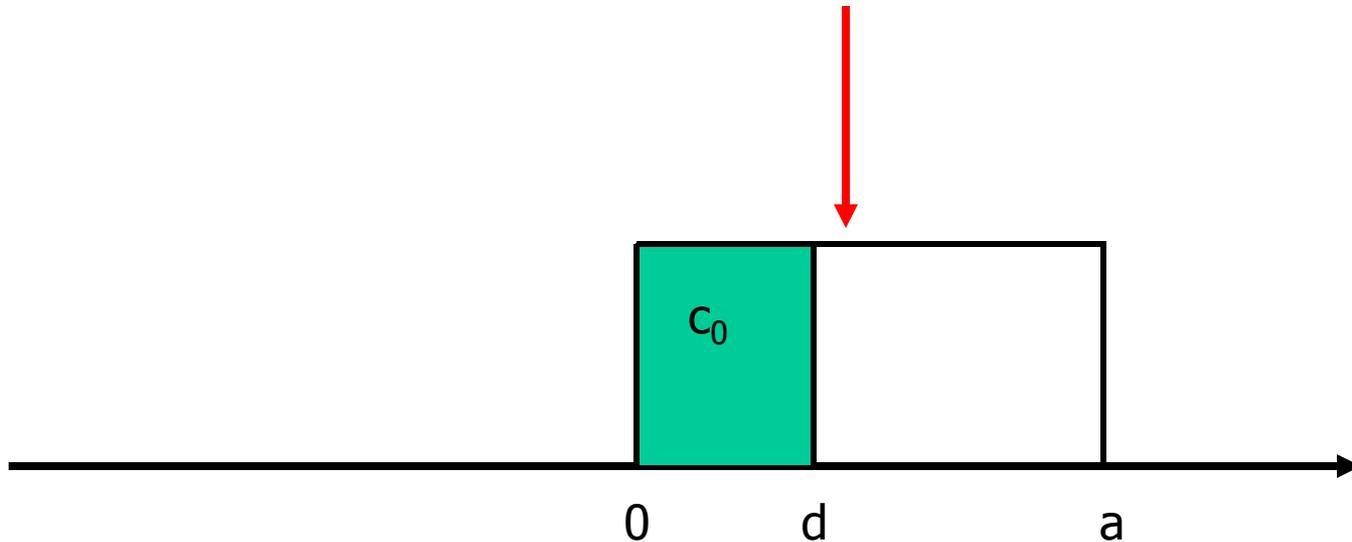
f periodisch modulo $2l$
$$a_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^{+l} f(x) \sin \frac{k \pi x}{l} dx \quad \text{und} \quad b_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^{+l} f(x) \cos \frac{k \pi x}{l} dx$$

Unsere Periode ist $2a$

$$\rightarrow c(x, t) = \frac{c_0 d}{a} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2c_0}{\pi} \frac{1}{k} \sin \frac{k\pi d}{a} \cos \frac{k\pi x}{a} e^{-\frac{k^2 \pi^2 D t}{a^2}} \quad (48)$$

ACHTUNG: zur Auswertung Rechner in „RAD“ Mode!!

Wegen Symmetrie gilt diese Formel auch für die Hälfte des Problems !



In vielen Fällen besteht die Summe (48) nur aus wenigen Termen, Beispiel:

SPEZIALFALL: $d = a/2$ und t : sodass $4Dt = a^2$ (Diffusionsweg = halbe Stablänge)

$$c(x, t) = \frac{c_o d}{a} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2c_o}{\pi} \frac{1}{k} \sin \frac{k\pi d}{a} \cos \frac{k\pi x}{a} e^{-\frac{k^2 \pi^2 Dt}{a^2}}$$

$$c\left(x, t = \frac{a^2}{4D}\right) = \frac{c_o}{2} + \frac{2c_o}{\pi} \cdot \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{1} \sin \frac{\pi}{2} \cos \frac{\pi x}{a} e^{-\frac{\pi^2}{4}} + \\ & + \frac{1}{2} \sin \pi \dots + \\ & + \frac{1}{3} \sin \frac{3\pi}{2} \cos \frac{3\pi x}{a} e^{-\frac{9\pi^2}{4}} + \\ & + \frac{1}{4} \sin 2\pi \dots + \\ & + \frac{1}{5} \sin \frac{5\pi}{2} \cos \frac{5\pi x}{a} e^{-\frac{25\pi^2}{4}} + \\ & + \dots \end{aligned} \right\}$$

$$e^{-\frac{\pi^2}{4}} = 8.48 \times 10^{-2}, \quad e^{-\frac{9\pi^2}{4}} = 2.27 \times 10^{-10}, \quad e^{-\frac{25\pi^2}{4}} = 1.62 \times 10^{-27}$$

Achtung: die vereinfachte Formel gilt ausschliesslich für den Spezialfall !!

Raum Quelle	unendlich (l, r, R > ca 3 \bar{x})	endlich
sehr klein (dünn) $d < 1/3 \bar{x}$	Gauss (Eq. 7)	Gauss – Reihenentwicklung (Eq. 24)
endlich	erf(z) – Summe (Eq. 17)	Reihenentwicklung (Eq. 48)
unerschöpflich (konstante Konzentration am Rand)	erf(z) (Eq. 17, 18) dazu: M(t) (Eq. 21)	

2) Lösung der Diffusionsgleichung in 2 und 3 Dimensionen

Existiert trivial NUR ein Lösungstyp: Deposition von M in x (bzw. r, R) = 0.

Dabei ist M in 1 (2,3) Dimensionen als deponierte Menge pro Flächen (Längen, --) einheit zu verstehen.

Beispiele:

1dim: sehr dünner plattenförmiger Einschluss

2dim: Versetzungslinie, die mit Fremdatomen beladen ist

3dim: kleine Ausscheidung, kugelf. Einschluss

$$c(x, t) = \frac{M}{(4 \pi D t)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} \quad 1 \text{ Dimension}$$

$$c(r, t) = \frac{M}{(4 \pi D t)} e^{-\frac{r^2}{4 D t}} \quad 2 \text{ Dimensione} \quad n$$

$$c(R, t) = \frac{M}{(4 \pi D t)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{R^2}{4 D t}} \quad 3 \text{ Dimensione} \quad n$$

3) Zeit- und konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient

Bisher wurde angenommen, dass der Diffusionskoeffizient tatsächlich konstant bleibt.

Das bedeutet insbesondere, dass sich die Temperatur während des Versuchs nicht ändert. Das ist in vielen Fällen gerade NICHT der Fall (Diffusion während der Abkühlung!).

Wenn das Zeitgesetz der Temperaturänderung und damit der Änderung des Diffusionskoeffizienten bekannt ist, kann man sich durch Wahl einer neuen Zeitskala helfen

$$\frac{\partial c}{D(t) \partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad \tau = \int_0^t D(t') dt' \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Die weitere Rechnung geht ganz normal (meist nur numerisch). Es gibt einzelne geschlossene Lösungen, z.B. für eine lineare Temperaturrampe (I. Jäger, Surface Science, 1996).

Bei konzentrationsabhängigem D ist fast nur numerische Lösung möglich, da das zu einer nichtlinearen Diffusionsgleichung führt.

4) Diffusion in einem Potentialfeld: Smoluchowskigleichung

Korrekt: 1. Fick'sches Gesetz: $\vec{j} = - M c \vec{\nabla} \mu$ Elektrochemie (stark verdünnte Lösungen)

$$\mu = \mu_o + kT \ln f \cdot c \quad \Rightarrow \quad \vec{\nabla} \mu = \vec{\nabla} \mu_o + kT \vec{\nabla} \ln f + kT \frac{1}{c} \vec{\nabla} c = \vec{\nabla} \mu_o + kT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} + 1 \right) \frac{\vec{\nabla} c}{c}$$

$$\vec{j} = - M c \vec{\nabla} \mu = - M kT \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right) \vec{\nabla} c - M c kT \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_o}{kT} \right)$$

Neuer Diffusionskoeffizient, kann negativ werden!!

Wenn man die Annahme einer sehr stark verdünnten Lösung aufgibt, muss man auch die Leerstellen in die Rechnung miteinbeziehen (komplizierter), führt zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + (1 - 2c) \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} + c(1 - c) \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \right) \quad \text{mit} \quad \eta = \frac{\mu_o}{kT}$$

Smoluchowskigleichung (in 1 Dimension)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + (1 - 2c) \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} + c(1 - c) \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \right) \quad \text{mit} \quad \eta = \frac{\mu_o}{kT}$$

Stationäre Lösungen der Smoluchowski-Gleichung sind:

$$c(x) = \frac{c_o}{c_o + (1 - c_o) e^{+\eta}} \quad \dots \quad \left\{ \begin{array}{ll} = c_o & \text{wenn } \eta = 0 \\ = 1 & \text{wenn } \eta = -\infty \\ = 0 & \text{wenn } \eta = +\infty \end{array} \right\}$$

Formal identisch mit Fermiverteilung!

4.1) "Bergaufdiffusion": konzentrationsabh. Potential

Potential $\eta = V_o * c$, dann wird die Smoluchowskigl. nichtlinear, Auswirkung einer kleinen Störung einer sonst konstanten Verteilung:

$$c = c_o + \varepsilon \sin\left(\frac{x}{\lambda}\right) \quad \varepsilon \ll c_o$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{\lambda^2} \left[-\varepsilon \sin\left(\frac{x}{\lambda}\right) - V_o (1 - c_o) c_o \varepsilon \sin\left(\frac{x}{\lambda}\right) \right] = -\frac{D}{\lambda^2} \varepsilon \sin\left(\frac{x}{\lambda}\right) [1 + V_o c_o (1 - c_o)]$$

normalerweise positiv

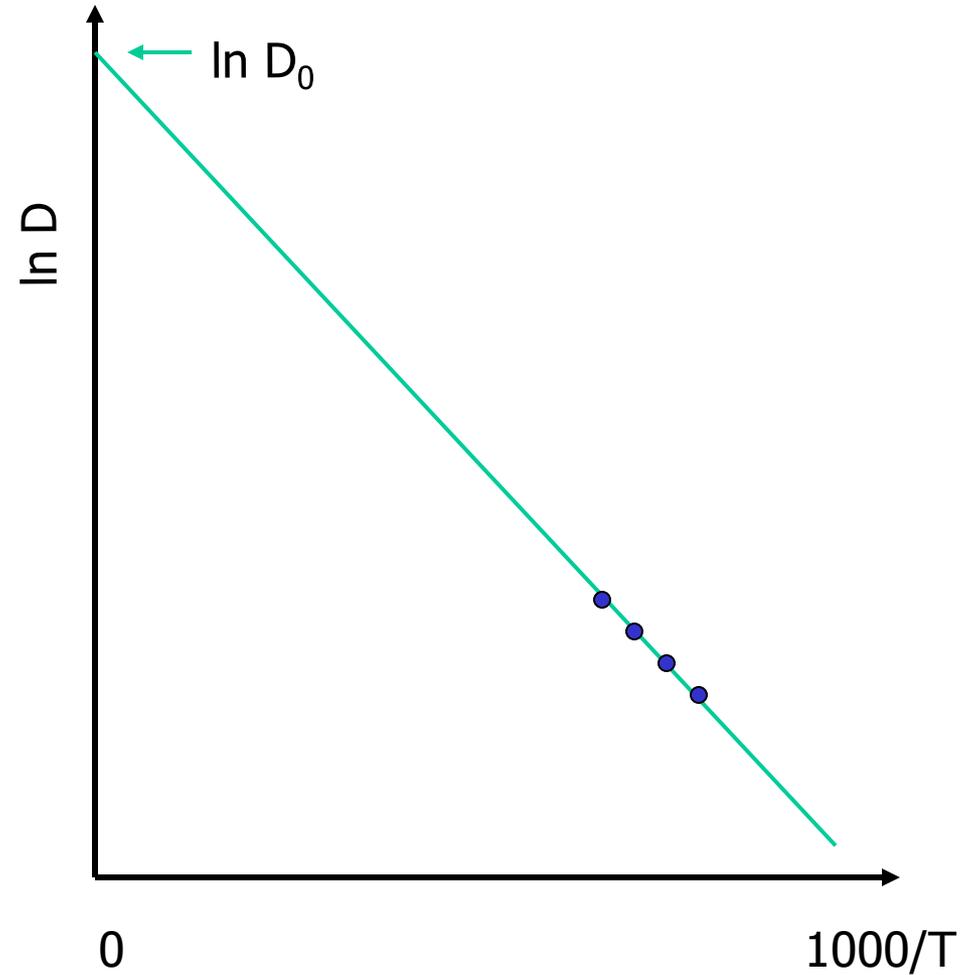
Vernachlässigt Glieder in $(\varepsilon/c_o)^2$

Störungen mit kleiner Wellenlänge λ werden schneller ausgeglichen.

Wenn aber V_o negativ wird: Diffusion entgegen dem Konzentrationsgradienten „Bergauf-Diffusion“, führt u.a. zu der Spinodalen Entmischung von Legierungen!

5) Arrheniusdarstellung der Resultate, Analyse von Experimenten

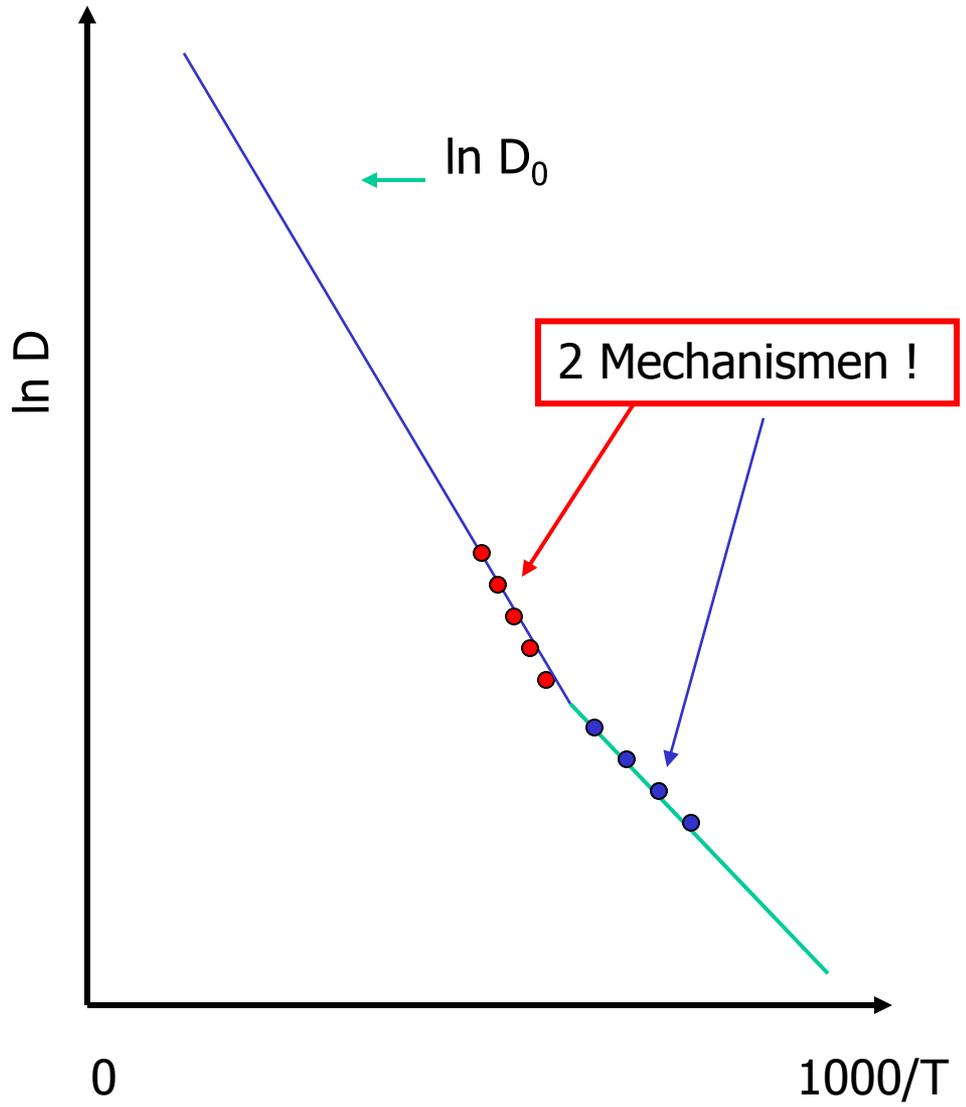
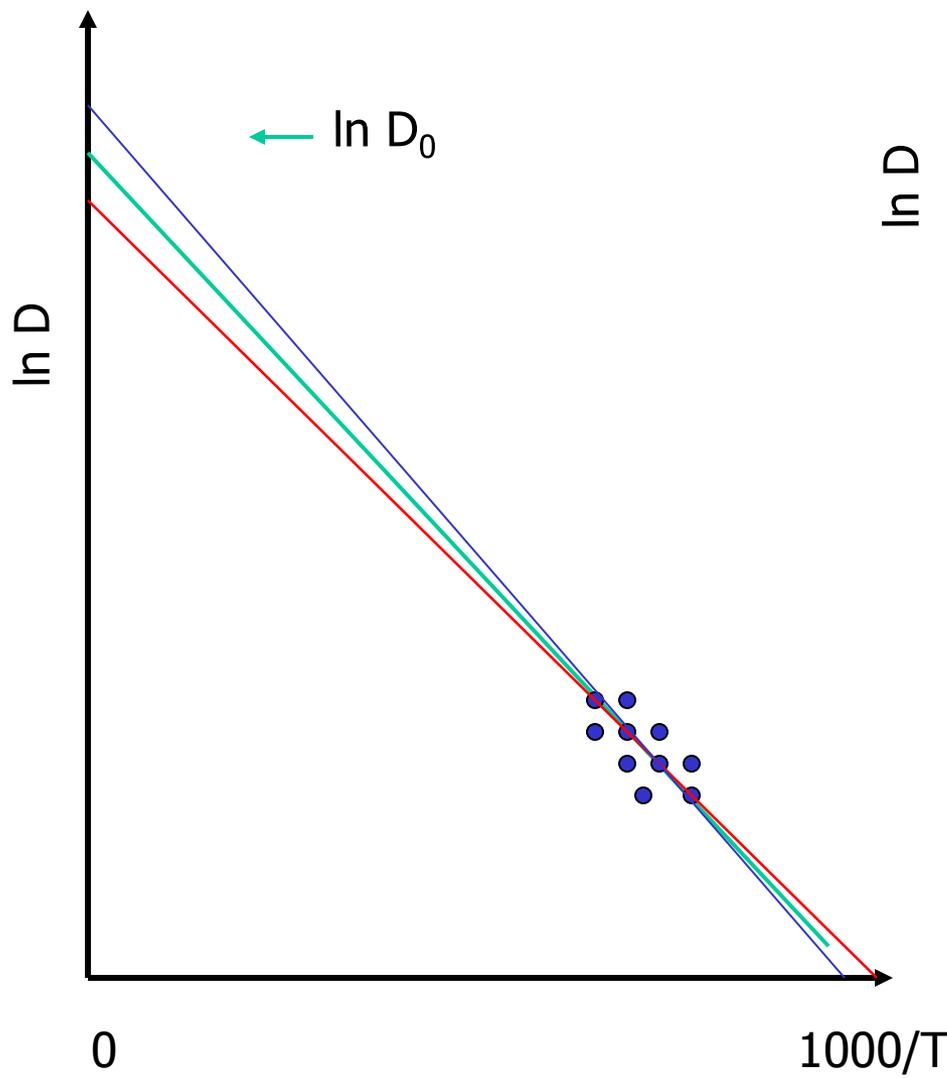
$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \Rightarrow \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{k} \frac{1}{T}$$



Extrapolation zu anderen Temperaturen!

T [Celsius]	D (korrekt)	D (Q-10%), Do adaptiert
900°	6.64×10^{-7}	6.12×10^{-7}
800°	1.60×10^{-7}	1.70×10^{-7}
700°	2.87×10^{-8}	3.62×10^{-8}
600°	3.47×10^{-9}	5.42×10^{-9}
Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit		
500°	2.43×10^{-10}	4.96×10^{-10}
200°	9.90×10^{-17}	8.78×10^{-16}
0°	8.55×10^{-29}	1.22×10^{-26}

Fehlermöglichkeiten:



6) Messmethoden für Diffusionskoeffizienten

a) "Klassische" Methode

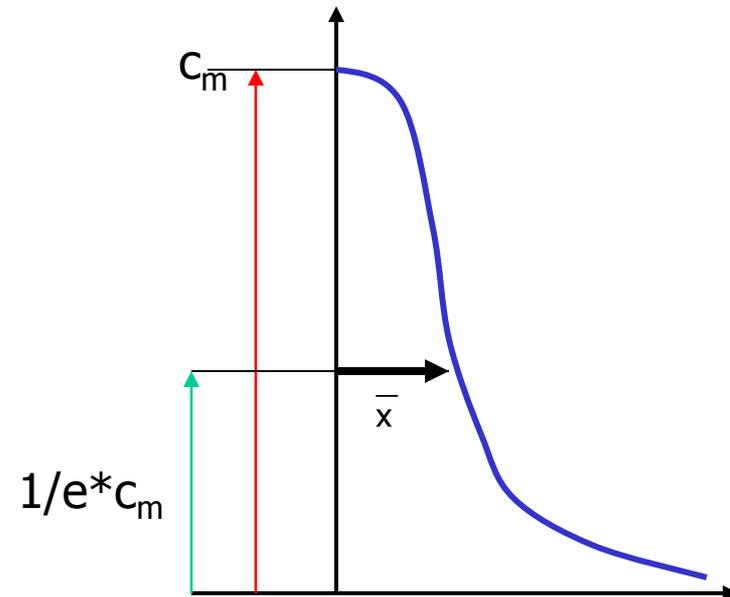
Aufbringen einer dünnen Schichte des Elementes, dessen Diffusionskoeffizient bestimmt werden soll, auf eine Oberfläche eines (hinreichend grossen) Volumens von Matrix, Diffusionswärmebehandlung, Zerschneiden und chemische Analyse der Stücke, Vergleich mit rechnerischer Lösung der Diffusionsgleichung (Gaussglocke). Die Breite der Gaussglocke beim $1/e$ -fachen der Maximalhöhe ist exakt der Einstein'sche Diffusionsweg, daraus und der Zeit $\rightarrow D$.

Funktioniert in menschlichen Zeiten erst bei $T \geq 2/3$ Schmelztemp.

Fehlermöglichkeit durch Mehrstoffdiffusion (Kirkendalleffekt!). Problem: je feiner das Zerschneiden, umso kürzere Diffusionswege, oder umso mehr Messpunkte, jedoch umso schwierigere chem. Analyse.

b) "Tracer"- Methode

Tracer sind Radioisotope. Sie haben (praktisch) die gleichen Diffusionsdaten wie die nicht-radioaktiven Isotope des gleichen Elements. Versuchsführung wie a), statt der chemischen Analyse Bestimmung der Konzentration aus der Radioaktivität. EINZIGE Möglichkeit zur Messung der SELBSTDIFFUSION! Problem: Radioaktivität ist selbst zeitabhängig, daher Auswertung des Versuches zeitkritisch. Dazu: Element hoher Aktivität erlaubt genauere c -Messung, aber nur kürzere Versuche, da es schneller zerfällt.



c) Oberflächensensitive Methoden - kurze Diffusionswege - niedrige Temperatur

c1) Lateralprofil mit Mikrosonde

Besonders zur Messung von Oberflächendiffusion geeignet

c2) Tiefenanalyse durch Atomabtragung

Herstellung von Tiefenprofilen im atomaren Massstab durch Abspüttern kombiniert mit Analyse entweder der weggesputterten Teilchen oder der Restoberfläche. Vorteil: Massstab ist atomar, daher kurze Diffusionswege (=niedrige Temp.) zugänglich. Nachteil: der Sputterabtrag ist selbst nicht so homogen (atomare Rauigkeit, Durchmischung)

c3) Oberflächensegregation

Gewisse Fremdelemente reichern sich an Oberflächen extrem stark an. Trägt man die Anreicherungsschicht kontinuierlich durch Abspüttern ab, dann kann man die Nachlieferung aus dem Volumen gemäss (17,18) beobachten. Vor- und Nachteile wie c2)

c4) FIM – Feldionenmikroskop und STM - Rastertunnelmikroskop

Gestatten die Abbildung einzelner Atome auf Oberflächen. Aus deren Wanderung kann man den Einstein-Weg bestimmen. Nur für Oberflächendiffusion. Nachteil: eingeschränkte Materialauswahl.

d) Dämpfungsmessung - SNOEK-Effekt *

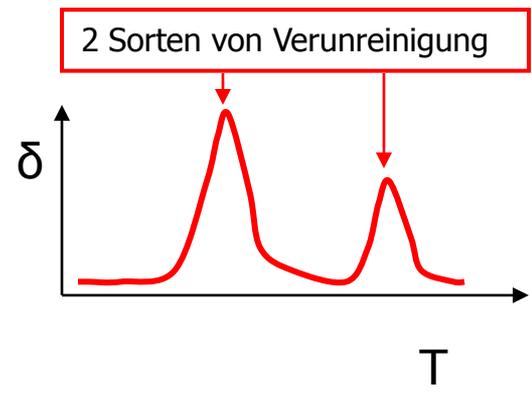
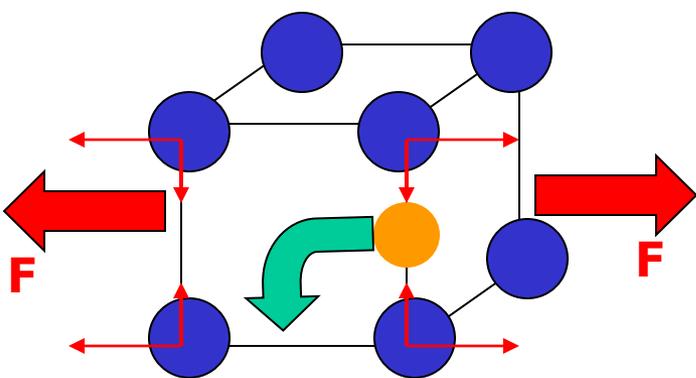
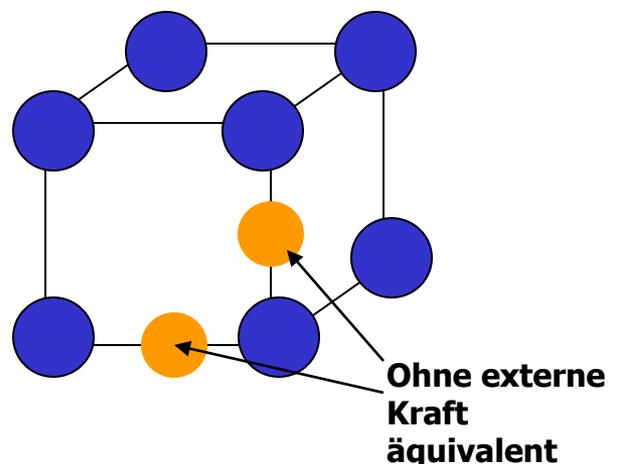
Setzt man ein Metall mit interstitiellen Verunreinigungen mechanischen Spannungen aus, besetzen die Fremdatome bevorzugt die Zwischengitterplätze, die gerade gedehnt sind. Bei schwingender Beanspruchung führt das zu einem periodischen Hin-und-Her-Hüpfen, das der Schwingung Energie entzieht - Messung mit dem Drehpendel. Das Maximum der Dämpfung entsteht etwa, wenn die Schwingfrequenz gleich der atomaren Sprungfrequenz ist, das liefert Q (nicht jedoch D₀!)

$$v = v_0 e^{-\frac{Q}{kT}} \tag{62}$$

Vorteil: Bei RT liegt die nötige Frequenz für C in Fe bei etwa 1 Hz!

D.h. extreme Niedertemperaturmessungen möglich.

Nachteil: geht nur für interstitielle Elemente in bcc-Metallen. Macht bei manchen Metallen (hochschmelzende wie etwa W) Schwierigkeiten.



* Gesprochen: Snuuk-Effekt (Holländer!)

7.1. Error Function

Definitions

7.1.1

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

7.1.2

$$\operatorname{erfc} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf} z$$

Rational Approximations ² ($0 \leq x < \infty$)

7.1.25

$$\operatorname{erf} x = 1 - (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3) e^{-x^2} + \epsilon(x), \quad t = \frac{1}{1+px}$$

$$|\epsilon(x)| \leq 2.5 \times 10^{-5}$$

$$p = .47047 \quad a_1 = .34802 \ 42 \quad a_2 = -.09587 \ 98$$

$$a_3 = .74785 \ 56$$

7.1.26

$$\operatorname{erf} x = 1 - (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5) e^{-x^2} + \epsilon(x),$$

$$t = \frac{1}{1+px}$$

$$|\epsilon(x)| \leq 1.5 \times 10^{-7}$$

$$p = .32759 \ 11 \quad a_1 = .25482 \ 9592$$

$$a_2 = -.28449 \ 6736 \quad a_3 = 1.42141 \ 3741$$

$$a_4 = -1.45315 \ 2027 \quad a_5 = 1.06140 \ 5429$$

7.1.27

$$\operatorname{erf} x = 1 - \frac{1}{[1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4]^4} + \epsilon(x)$$

$$|\epsilon(x)| \leq 5 \times 10^{-4}$$

$$a_1 = .278393 \quad a_2 = .230389$$

$$a_3 = .000972 \quad a_4 = .078108$$

7.1.28

$$\operatorname{erf} x = 1 - \frac{1}{[1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_6 x^6]^{16}} + \epsilon(x)$$

$$|\epsilon(x)| \leq 3 \times 10^{-7}$$

$$a_1 = .07052 \ 30784 \quad a_2 = .04228 \ 20123$$

$$a_3 = .00927 \ 05272 \quad a_4 = .00015 \ 20143$$

$$a_5 = .00027 \ 65672 \quad a_6 = .00004 \ 30638$$

Table 7.1 ERROR FUNCTION

x	$\operatorname{erf} x$						
0.00	0.00000 00000	0.50	0.52049 98778	1.00	0.84270 07929	1.50	0.96610 51465
0.01	0.01128 34156	0.51	0.52924 36198	1.01	0.84681 04962	1.51	0.96727 67481
0.02	0.02256 45747	0.52	0.53789 86305	1.02	0.85083 80177	1.52	0.96841 34969
0.03	0.03384 12223	0.53	0.54646 40969	1.03	0.85478 42115	1.53	0.96951 62091
0.04	0.04511 11061	0.54	0.55493 92505	1.04	0.85864 99465	1.54	0.97058 56899
0.05	0.05637 19778	0.55	0.56332 33663	1.05	0.86243 61061	1.55	0.97162 27333
0.06	0.06762 15944	0.56	0.57161 57638	1.06	0.86614 35866	1.56	0.97262 81220
0.07	0.07885 77198	0.57	0.57981 58062	1.07	0.86977 32972	1.57	0.97360 26275
0.08	0.09007 81258	0.58	0.58792 29004	1.08	0.87332 61584	1.58	0.97454 70093
0.09	0.10128 05939	0.59	0.59593 64972	1.09	0.87680 31019	1.59	0.97546 20158
0.10	0.11246 29160	0.60	0.60385 60908	1.10	0.88020 50696	1.60	0.97634 83833
0.11	0.12362 28962	0.61	0.61168 12189	1.11	0.88353 30124	1.61	0.97720 68366
0.12	0.13475 83518	0.62	0.61941 14619	1.12	0.88678 78902	1.62	0.97803 80884
0.13	0.14586 71148	0.63	0.62704 64433	1.13	0.88997 06704	1.63	0.97884 28397
0.14	0.15694 70331	0.64	0.63458 58291	1.14	0.89308 23276	1.64	0.97962 17795
0.15	0.16799 59714	0.65	0.64202 93274	1.15	0.89612 38429	1.65	0.98037 55850
0.16	0.17901 18132	0.66	0.64937 66880	1.16	0.89909 62029	1.66	0.98110 49213
0.17	0.18999 24612	0.67	0.65662 77023	1.17	0.90200 03990	1.67	0.98181 04416
0.18	0.20093 58390	0.68	0.66378 22027	1.18	0.90483 74269	1.68	0.98249 27870
0.19	0.21183 98922	0.69	0.67084 00622	1.19	0.90760 82860	1.69	0.98315 25869
0.20	0.22270 25892	0.70	0.67780 11938	1.20	0.91031 39782	1.70	0.98379 04586
0.21	0.23352 19230	0.71	0.68466 55502	1.21	0.91295 55080	1.71	0.98440 70075
0.22	0.24429 59116	0.72	0.69143 31231	1.22	0.91553 38810	1.72	0.98500 28274
0.23	0.25502 25996	0.73	0.69810 39429	1.23	0.91805 01041	1.73	0.98557 84998
0.24	0.26570 00590	0.74	0.70467 80779	1.24	0.92050 51843	1.74	0.98613 45950
0.25	0.27632 63902	0.75	0.71115 56337	1.25	0.92290 01283	1.75	0.98667 16712
0.26	0.28689 97232	0.76	0.71753 67528	1.26	0.92523 59418	1.76	0.98719 02752
0.27	0.29741 82185	0.77	0.72382 16140	1.27	0.92751 36293	1.77	0.98769 09422
0.28	0.30788 00680	0.78	0.73001 04313	1.28	0.92973 41930	1.78	0.98817 41959
0.29	0.31828 34959	0.79	0.73610 34538	1.29	0.93189 86327	1.79	0.98864 05487
0.30	0.32862 67595	0.80	0.74210 09647	1.30	0.93400 79449	1.80	0.98909 05016
0.31	0.33890 81503	0.81	0.74800 32806	1.31	0.93606 31228	1.81	0.98952 45446
0.32	0.34912 59948	0.82	0.75381 07509	1.32	0.93806 51551	1.82	0.98994 31565
0.33	0.35927 86550	0.83	0.75952 37569	1.33	0.94001 50262	1.83	0.99034 68051
0.34	0.36936 45293	0.84	0.76514 27115	1.34	0.94191 37153	1.84	0.99073 59476
0.35	0.37938 20536	0.85	0.77066 80576	1.35	0.94376 21961	1.85	0.99111 10301
0.36	0.38932 97011	0.86	0.77610 02683	1.36	0.94556 14366	1.86	0.99147 24883
0.37	0.39920 59840	0.87	0.78143 98455	1.37	0.94731 23980	1.87	0.99182 07476
0.38	0.40900 94534	0.88	0.78668 73192	1.38	0.94901 60353	1.88	0.99215 62228
0.39	0.41873 87001	0.89	0.79184 32468	1.39	0.95067 32958	1.89	0.99247 93184
0.40	0.42839 23550	0.90	0.79690 82124	1.40	0.95228 51198	1.90	0.99279 04292
0.41	0.43796 90902	0.91	0.80188 28258	1.41	0.95385 24394	1.91	0.99308 99398
0.42	0.44746 76184	0.92	0.80676 77215	1.42	0.95537 61786	1.92	0.99337 82251
0.43	0.45688 66945	0.93	0.81156 35586	1.43	0.95685 72531	1.93	0.99365 56502
0.44	0.46622 51153	0.94	0.81627 10190	1.44	0.95829 65696	1.94	0.99392 25709
0.45	0.47548 17198	0.95	0.82089 08073	1.45	0.95969 50256	1.95	0.99417 93336
0.46	0.48465 53900	0.96	0.82542 36496	1.46	0.96105 35095	1.96	0.99442 62755
0.47	0.49374 50509	0.97	0.82987 02930	1.47	0.96237 28999	1.97	0.99466 37246
0.48	0.50274 96707	0.98	0.83423 15043	1.48	0.96365 40654	1.98	0.99489 20004
0.49	0.51166 82612	0.99	0.83850 80696	1.49	0.96489 78648	1.99	0.99511 14132
0.50	0.52049 98778	1.00	0.84270 07929	1.50	0.96610 51465	2.00	0.99532 22650