

第二十一讲 扩散机构和扩散系数的关系

主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

扩散机构和扩散系数的关系

1、空位扩散系数

空位扩散属于无序扩散，可用无序扩散系数来描述。在空位扩散机理中，只有当邻近的结点上有空位时，质点才能够跃迁。所以单位时间内空位的跃迁次数(n/t 或 q)与晶体内的空位浓度或缺陷浓度(N_v)、质点跃迁到邻近空位的跃迁频率(ν)以及可供空位跃迁的结点数(A)有关，即： $n/t = A N_v \nu$
代入无序扩散系数的微观表达式，有： $D_v = \alpha a_0^2 N_v \nu$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

其中， ν 是质点的跃迁频率，若一个质点从一个位置跳越到另一个相邻位置的势垒为 ΔG_m ，同时考虑到 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 的热力学关系，则在给定温度下，单位时间内晶体中每一个质点成功地跳越势垒 (ΔG_m) 的次数可用绝对反应速度理论求得：

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

上式中 ν_0 为原子在晶格平衡位置上的振动频率， ΔG_m 、 ΔS_m 、 ΔH_m 分别为原子从平衡状态到活化状态的自由能、熵和焓的变化。

$$N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right)$$

ΔG_f : 空位形成的自由能;
 ΔS_f : 空位形成的熵变;
 ΔH_f : 空位形成的焓变;

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

$$D_v = \alpha a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_f}{RT}\right) \\ = \nu_0 \alpha a_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{RT}\right)$$

此为空位扩散系数的微观表达式

$$\text{令 } D_0 = \alpha a_0^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{R}\right)$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

此为空位扩散系数的宏观表达式，
其中 D_0 称为频率因子， Q 称为扩散活化能。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2、间隙扩散系数

在间隙扩散机理中，由于晶体中间隙原子浓度往往很小，所以实际上间隙原子所有邻近间隙位置都是空的。因此，可供间隙原子跃迁的位置几率可近似地看成为1。这样，可导出间隙机构的扩散系数(D_i)为：

$$D_i = \alpha N_i \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ = \alpha N_i \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

间隙扩散系数也可用下式表示：

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

其中 D_0 称为频率因子， Q 称为扩散活化能。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

因为空位扩散和间隙扩散是固体中的主要扩散现象，因此，可将扩散系数的宏观表达式写成：

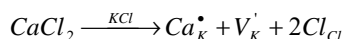
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

3、本征扩散与非本征扩散

在离子晶体中，点缺陷主要来自两个方面：

- 1) 本征点缺陷，由这类点缺陷引起的扩散叫**本征扩散**。
 - 2) 掺杂点缺陷，由于掺入价数与溶剂不同的杂质原子，在晶体中产生点缺陷。由这类缺陷引起的扩散为**非本征扩散**。
- 例如在KCl晶体中掺入CaCl₂，则将发生如下取代关系：从而产生阳离子空位。



7

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

这样存在于体系中的空位浓度(N_v)就包含有由温度所决定的本征缺陷浓度(N_v')和由杂质浓度所决定的非本征缺陷浓度(N_i)两个部分，

$$N_v = N_v' + N_i$$

$$\text{得: } D_v = \alpha N_v a_0^2 v = \alpha (N_v' + N_i) a_0^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

当温度足够高时，由温度所决定的本征缺陷浓度(N_v')大大降低，它与杂质缺陷浓度(N_i)相比，可以近似忽略不计，从而有：
 $N_v = \alpha N_v a_0^2 v = \alpha (N_v' + N_i) a_0^2 v = \alpha N_i a_0^2 v$

$$D = \alpha \alpha_0 N_i a_0^2 v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

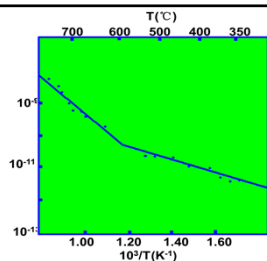
$$\text{其中 } D_0 = \alpha \alpha_0 N_i a_0^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

此时的扩散系数叫**非本征扩散系数** $Q = \Delta H_m + \Delta H_i$

此时的扩散系数叫**本征扩散系数**。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

如果按照式中所表示的扩散系数与温度的关系，两边取自然对数，可得 $\ln D = -Q/RT + \ln D_0$ ，用 $\ln D$ 与 $1/T$ 作图。实验测定表明，在NaCl晶体的扩散系数与温度的关系图上出现有弯曲或转折现象：



微量CdCl₂掺杂的NaCl单晶中Na⁺的自扩散系数与温度的关系

这便是由于两种扩散的活化能差异所致，这种弯曲或转折相当于从受杂质控制的非本征扩散向本征扩散的变化。在高温区活化能大的应为本征扩散，在低温区的活化能较小的应为本征扩散。

9

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

Patterson等人测定了NaCl单晶中Na⁺离子和Cl⁻离子的本征与非本征扩散系数以及由此实测值计算出的扩散活化能。

NaCl单晶中自扩散活化能

	活 化 能 (KJ / ml)		
	本征扩散 ($\Delta H_m + \Delta H_f/2$)	非本征扩散 (ΔH_m)	ΔH_f
Na ⁺	174	74	199
Cl ⁻	261	161	199

10

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

非化学计量氧化物中的扩散

除掺杂点缺陷引起非本征扩散外，非本征扩散也发生于一些非化学计量氧化物晶体材料中在这类氧化物中，典型的非化学计量空位形成方式可分成如下两种类型：

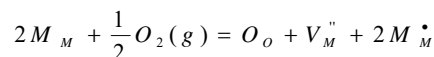
1. 金属离子空位型
2. 氧离子空位型

11

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1. 金属离子空位型

造成这种非化学计量空位的原因往往是环境中氧分压升高迫使部分Fe²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺等二价过渡金属离子变成三价金属离子，如：



当缺陷反应平衡时，平衡常数K_p由反应自由焓 ΔG_0 控制。

$$K_p = \frac{[V_M''] [M_M^\bullet]^2}{P_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$$

考虑平衡时 $[M_M''] = 2[V_M'']$ ，因此非化学计量空位浓度 $[V_M'']$ ：

$$[V_M''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right)$$

12

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

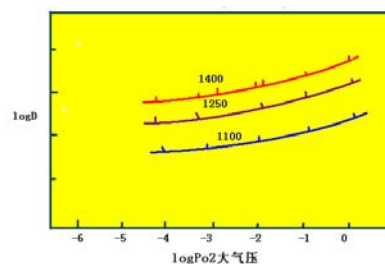
将 $[V_M]$ 的表达代入式中的空位浓度项，则得非化学计量空位对金属离子空位扩散系数的贡献：

$$D_M = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \alpha v_0 a_o^2 P_{O_2}^{-1/6} \exp\left[\frac{\Delta S_M + \Delta S_0}{3R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H_M + \Delta H_0}{3RT}\right]$$

讨论：若温度不变，根据式用 $\ln D_M$ 与 $\ln P_{O_2}$ 作图所得直线斜率为 $1/6$ ，图10为实验测得氧分压与CoO中钴离子空位扩散系数的关系图，其直线斜率为 $1/6$ ，说明理论分析与实验结果是一致的，即 Co^{2+} 的空位扩散系数与氧分压的 $1/6$ 次方成正比；

13

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



Co^{2+} 的扩散系数与氧分压的关系

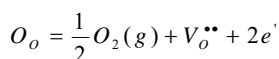
若氧分压 P_{O_2} 不变， $\ln D \sim 1/T$ 图直线斜率负值为 $(\Delta H_M + \Delta H_0/3) / R_0$ 。

14

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2. 氧离子空位型

以 ZrO_{2-x} 为例，高温氧分压的降低将导致如下缺陷反应发生：



反应平衡常数：

$$K_p = P_{O_2}^{1/2} [V_o^{**}] [e']^2 = \exp(-\Delta G_0/RT)$$

考虑到平衡时 $[e'] = 2[V_o^{**}]$ ，故：

$$[V_o^{**}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right)$$

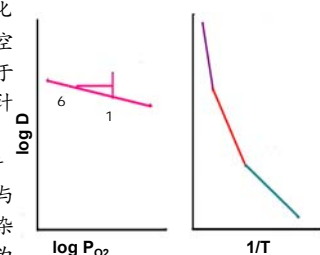
于是非化学计量空位对氧离子的空位扩散系数贡献为：

$$D_0 = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \alpha a_o^2 v_0 P_{O_2}^{-1/6} \exp\left[\frac{\Delta S_M + \Delta S_0}{3R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H_M + \Delta H_0}{3RT}\right]$$

15

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

倘若在非化学计量化合物中同时考虑本征缺陷空位、杂质缺陷空位以及由于气氛改变所引起的非化学计量空位对扩散系数的贡献，其 $\ln D \sim 1/T$ 图由含两个折点的直线段构成。高温段与低温段分别为本征空位和杂质空位所控制，而中段则为非化学计量空位所控制，下图示地给出了这一关系。



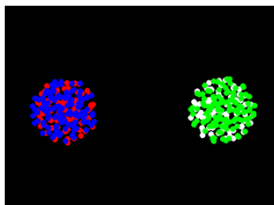
16

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

多元系统的扩散系数

多元系统往往存在着几种离子同时进行的扩散，称为互扩散。

多元系统扩散的特点：存在化学位梯度，通常是几种离子同时进行的扩散，各离子有自己的分扩散系数，菲克定律中的扩散系数 D 反映了扩散系统的特性，而不仅仅取决于某一种组元的特性。



17

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1、多元系统的分扩散系数和互扩散系数：

能斯特-爱因斯坦 (Nernst-Einstein) 公式

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right)$$

描述多元系统中组分的分扩散系数 D_i 和自扩散系数 D_i^* 的关系式。

其中 $\gamma_i = a_i / c_i$ 是组分的活度系数

c_i 是组分的浓度

18

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

能斯特-爱因斯坦 (Nernst-Einstein) 公式续

对于二元系统可有

$$D_1 = D_1^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right)$$

$$D_2 = D_2^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln c_2} \right)$$

对于理想溶液, $\gamma_i = 1$, 则:

$$D_1 = D_1^*$$

$$D_2 = D_2^*$$

19

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

达肯 (Darken) 方程

描述的是多元系统中互扩散系数和分扩散系数之间的关系

对于二元系统有:

$$\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2$$

$$= (N_2 D_1^* + N_1 D_2^*) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} \right)$$

其中, \tilde{D} 是互扩散系数

在理想体系中,

$$\tilde{D} = N_2 D_1^* + N_1 D_2^*$$

20

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

达肯 (Darken) 方程续

当体系非常稀释时, 即 $N_2 \rightarrow 0$, $N_1 \rightarrow 1$ 时, 体系的互扩散

系数 \tilde{D} 就接近于溶质2的分扩散系数 D_2 ,
即,

$$\tilde{D} \rightarrow D_2$$

上述Darken方程已在金属材料的扩散实验中得到证实, 但对于离子化合物的固溶体, 上式不能直接用于描述离子的互扩散过程, 而应进一步考虑体系电中性等复杂因素。

21

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

克根达尔效应

能斯特-爱因斯坦 (Nernst-Einstein) 公式从理论上证明多元系统中各粒子具有各自的分扩散系数。

随后的克肯达尔效应则从实验上证实了N-E公式的正确性。克根达尔等人用实验证明了多元系统中互扩散时各组元的扩散系数不同, 以及在置换式固溶体中原子扩散的过程不是通过溶剂与溶质原子直接换位进行 (易位扩散) 的, 而是空位扩散机制。

22

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

实验过程:

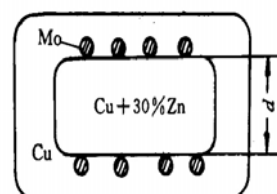
在长方形的黄铜 (Cu+30%Zn) 棒上绑上很细的钼丝作为标记, 再在黄铜上镀铜, 将钼丝包在黄铜与铜中间。

黄铜与铜构成扩散偶: 高熔点金属钼丝仅作为标志物, 在整个过程中并不参与扩散; 黄铜的熔点比铜的熔点低; 扩散组元为铜和锌, 二者构成置换式固溶体。

上述样品在785度保温, 使铜和锌发生互扩散, 相对钼丝来说, 显然锌向外, 铜向内扩散。实验发现, 一天之后这两层钼丝均向内移动了0.0015cm, 56天之后移动0.0124cm。

23

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

克肯达尔实验过程

24

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

铜丝向内移动的原因：

1) 铜、锌的扩散系数相等，相对铜丝进行等原子的交换，由于锌的原子尺寸大于铜，扩散后外围的铜点阵常数增大，而内部的黄铜点阵常数缩小，使铜丝向内移。但是，如果点阵常数的变化是铜丝移动的唯一原因，那么移动的距离只应该有观察值的十分之一左右。直接否定了易位扩散机制。

2) 扩散过程中锌的扩散流要比铜的扩散流大得多，这个大小的差别是铜丝内移的主要原因，界面向扩散系数大的一侧移动。

25

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

克肯达尔效应 (Kirkendall effect) 的含义

由于多元系统中各组元扩散速率不同而引起的扩散偶原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象称为克肯达尔效应 (Kirkendall effect)。这种现象在合金系统以及一些氧化物系统普遍存在。

在扩散过程中，标志物总是向着含低熔点组元较多的一侧移动。相对而言，低熔点组元扩散快，高熔点组元扩散慢。正是这种不等量的原子交换造成了克肯达尔效应。

26

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

克肯达尔效应的理论意义

克肯达尔效应揭示了扩散宏观规律与微观机制的内在联系，具有普遍性，在扩散理论的形成与发展以及生产实践都有十分重要的意义。

1) 克肯达尔效应直接否定了置换型固溶体扩散的换位机制，支持了空位机制。在锌铜互扩散中，低熔点组元锌和空位的亲和力和大，易换位，这样在扩散过程中从铜中流入到黄铜中的空位就大于从黄铜中流入到铜中的空位数量。即存在一个从铜到黄铜的净空位流，结果势必造成中心区晶体整体收缩，从而造成铜丝内移。

2) 克肯达尔效应说明，在扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数，由于 $D_{Zn} > D_{Cu}$ ，因此 $J_{Zn} > J_{Cu}$ 。注意，这里所说的 D_{Zn} ， D_{Cu} 均不同于菲克定律中所用的扩散系数 D 。

27

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

克肯达尔效应的实际意义

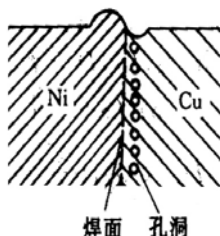
克肯达尔效应往往会产生副效应。若晶体收缩完全，原始界面会发生移动；若晶体收缩不完全，在低熔点金属一侧会形成分散的或集中的空位，其总数超过平衡空位浓度，形成孔洞，甚至形成克肯达尔孔，而在高熔点金属一侧的空位浓度将减少至低于平衡空位浓度，从而也改变了晶体的密度。试验中还发现试样的横截面同样发生了变化。

28

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

克肯达尔效应的实际意义续

Ni-Cu扩散偶经扩散后，在原始分界面附近铜的横截面由于丧失原子而缩小，在表面形成凹陷，而镍的横截面由于得到原子而膨胀，在表面形成凸起。



29

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

克肯达尔效应的实际意义续

克肯达尔效应的这些副效应在材料生产和使用中往往产生不利的影响。以电子器件为例，其中包括大量的布线、接点、电极以及各式各样的多层结构，而且要在较高的温度工作相当长的时间。上述副效应会引起断线、击穿、器件性能劣化甚至使器件完全报废；在集成电路中，为了给电路提供外部引线，要将金丝与铝焊在一起。在电路工作过程中，铝和金原子穿过界面相互扩散，由于扩散速率不同产生的空位聚集而形成空洞。随着空洞的长大，Au-Al接头变弱，最终可能失效。接头周围由于出现合金化而变成紫色，这种过早的失效称为紫灾 (purple plague)。

30

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

影响扩散系数的因素

扩散是一个基本的动力学过程，对材料制备、加工中的性能变化及显微结构形成以及材料使用过程中性能衰减起着决定性的作用，对相应过程的控制，往往从影响扩散速度的因素入手来控制，因此，掌握影响扩散的因素对深入理解扩散理论以及应用扩散理论解决实际问题具有重要意义。

31

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

扩散系数是决定扩散速度的重要参量。讨论影响扩散系数因素的基础常基于下式

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

从数学关系上看，扩散系数主要决定于温度，显于函数关系中，其他一些因素则隐含于 D_0 和 Q 中。这些因素可分为外在因素和内在因素两大类。

32

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

一、扩散介质结构的影响

通常，扩散介质结构越紧密，扩散越困难，反之亦然。

例如在一定温度下，锌在具有体心立方点阵结构（单位晶胞中含2个原子）的 β -黄铜中的扩散系数大于具有在面心立方点阵结构（单位晶胞中含4个原子）时 α -黄铜中的扩散系数。对于形成固溶体系统，则固溶体结构类型对扩散有着显著影响。例如，间隙型固溶体比置换型容易扩散。

33

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

二、扩散相与扩散介质的性质差异

一般说来，扩散相与扩散介质性质差异越大，扩散系数也越大。

这是因为当扩散介质原子附近的应力场发生畸变时，就较易形成空位和降低扩散活化能而有利于扩散。故扩散原子与介质原子间性质差异越大，引起应力场的畸变也愈烈，扩散系数也就愈大。

34

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

表 1 若干金属在铅中的扩散系数

扩散元素	原子半径(A)	在铅中的溶解度 极限%(原子比)	扩散元素的 熔化温度(℃)	扩散系数 (cm^2/sec)
Au	44	0.05	1063	4.6×10^7
Ti	1.71	79	303	3.6×10^{-10}
Pb(自扩散)	1.74	100	327	7×10^{-11}
Bi	1.82	35	271	4.4×10^{-10}
Ag	1.44	0.12	960	9.1×10^{-8}
Cd	1.52	1.7	321	2×10^{-9}
Sn	1.53	2.9	232	1.6×10^{-10}
Sb	1.61	3.5	630	6.4×10^{-10}

35

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

三、结构缺陷的影响

实验表明，在金属材料 and 离子晶体中，原子或离子在晶界上扩散远比在晶粒内部扩散来得快。有实验表明，某些氧化物晶体材料的晶界对离子的扩散有选择性的增加作用，例如在 Fe_2O_3 、 CoO 、 SrTiO_3 ，材料中晶界或位错有增加 O^{2-} 离子的扩散作用，而在 BeO 、 UO_2 、 Cu_2O 和 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 等材料中则无此效应。

36

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

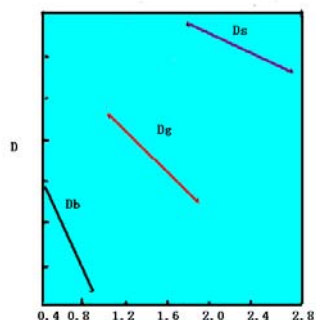


图13 Ag的自扩散系数 D_b ，晶界扩散系数 D_g 和表面扩散系数 D_s

37

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

四、温度与杂质的影响

图14给出了一些常见氧化物中参与构成氧化物的阳离子或阴离子的扩散系数随温度的变化关系。

应该指出，对于大多数实用晶体材料，由于其或多或少地含有一定量的杂质以及具有一定的热历史，因而温度对其扩散系数的影响往往不完全象图所示的那样， $\ln D \sim 1/T$ 间均成直线关系，而可能出现曲线或者不同温度区间出现不同斜率的直线段。这一差别主要是由于活化能随温度变化所引起的。

38

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

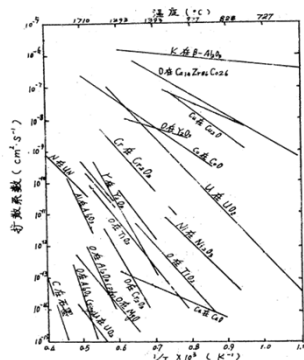


图14 扩散系数与温度的关系

39

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

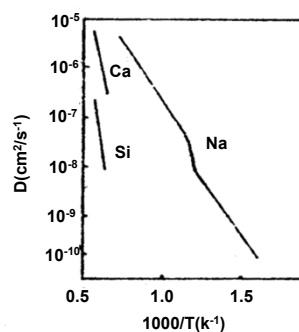


图15 硅酸盐中阳离子的扩散系数

40

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

利用杂质对扩散的影响是人们改善扩散的主要途径。一般而言，高价阳离子的引入可造成晶格中出现阳离子空位和造成晶格畸变，从而使阳离子扩散系数增大。且当杂质含量增加，非本征扩散与本征扩散温度转折点升高。

反之，若杂质原子与结构中部分空位发生缔合，往往会使结构中总空位增加而有利于扩散。

41

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

本章小结：

扩散是物质内质点运动的基本方式，当温度高于绝对零度时，任何物系内的质点都在作热运动。当物质内有梯度(化学位、浓度、应力梯度等)存在时，由于热运动而触发(导致)的质点定向迁移即所谓的扩散。因此，扩散是一种传质过程，宏观上表现出物质的定向迁移。在气体和液体中，物质的传递方式除扩散外还可以通过对流等方式进行；在固体中，扩散往往是物质传递的唯一方式。扩散的本质是质点的无规则运动。晶体中缺陷的产生与复合就是一种宏观上无质点定向迁移的无序扩散。

42

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering