

# Materialwissenschaften

Prof. Peter Müller-Buschbaum, TUM School of Natural Sciences

## Kapitel 4: Diffusion

4.1 Einführung

4.2 Diffusionsmechanismen

4.3 Stationäre Diffusion

4.4 Nichtstationäre Diffusion

4.5 Wichtige Einflussfaktoren

4.6 Atomistisches Bild

4.7 Zusammenfassung

W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und  
Werkstofftechnik. Wiley-VCH. Kapitel 5.

G. Gottstein: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Springer. Kapitel 5

## 4.1 Einführung

Reaktionen und Prozesse erfordern oft Massetransport

- innerhalb des Festkörpers
- aus Gas, Flüssigkeit oder einem anderen Festkörper



Beispiel: einsatzgehärtetes Stahl-Zahnrad:

- selektive Härtung der äußeren Schicht durch Hochtemperatur-Wärmebehandlung (dunkel aussehende Kante)
- Härtung: Anreicherung mit Kohlenstoff  
→ erhöhte Verschleißfestigkeit

z.B. Diffusionskonstante von Kohlenstoff in Eisen:  $D = 450 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  @ 1100 °C  
→ sehr hoch, erreicht bei 1000 °C 1/7 der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in einer wässrigen Lösung bei RT  
weil Bewegung über Zwischengitterplätze

# Einführung

## Diffusion:

Massetransport aufgrund der **regellosen** Bewegung von Atomen



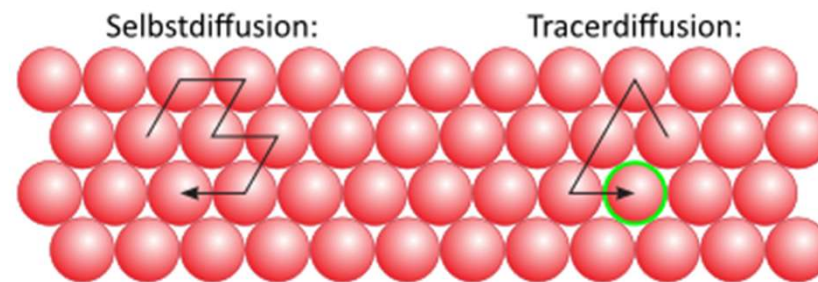
hier betrachtet:

Bewegung von Atomen in einem Festkörper (z.B. durch einen Kristall)

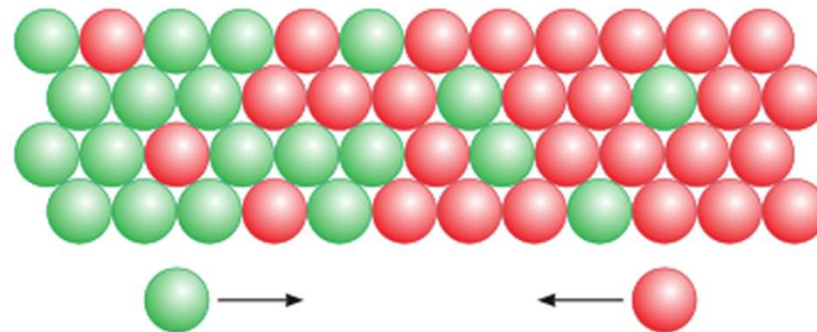
# Einführung

**Selbstdiffusion:** Teilchen A bewegt sich in Matrix aus Teilchen A

**Tracerdiffusion (Fremddiffusion):** Teilchen B bewegt sich in Matrix aus Teilchen A

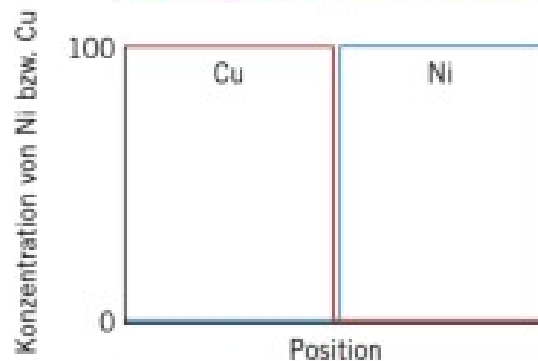
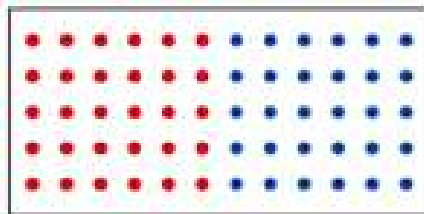
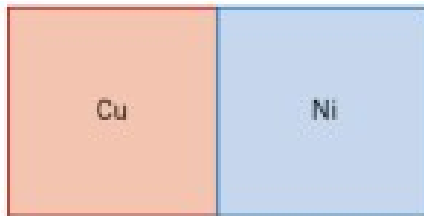


**Interdiffusion:** Diffusion zweier verschiedener Atomsorten aus ehemals getrennten Bereichen ineinander

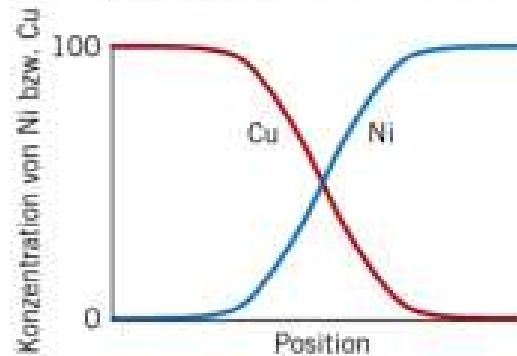
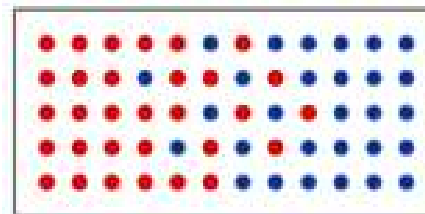


# Einführung

Grenzfläche vor  
Wärmebehandlung



Grenzfläche nach  
Wärmebehandlung

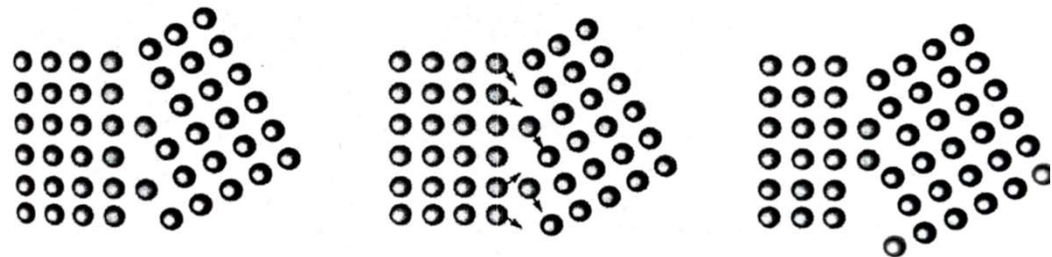


Wärmebehandlung  
→ Kupferatome sind  
in den Nickelbereich  
diffundiert und umgekehrt:  
„Fremddiffusion,  
Störstellendiffusion“

# Einführung

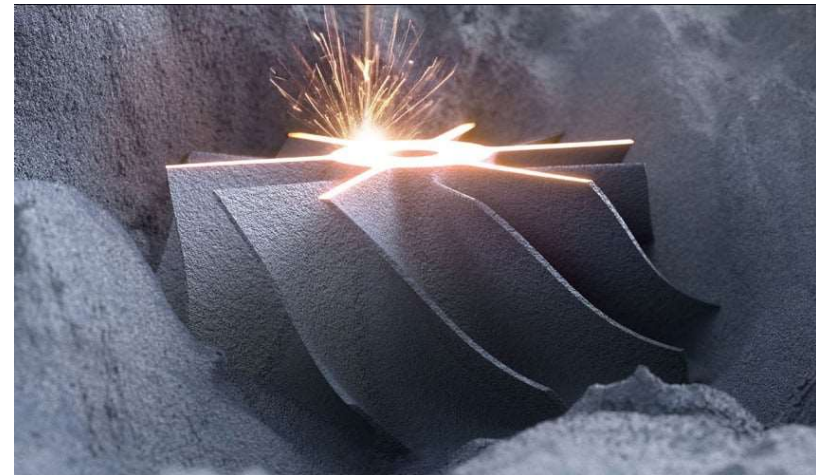
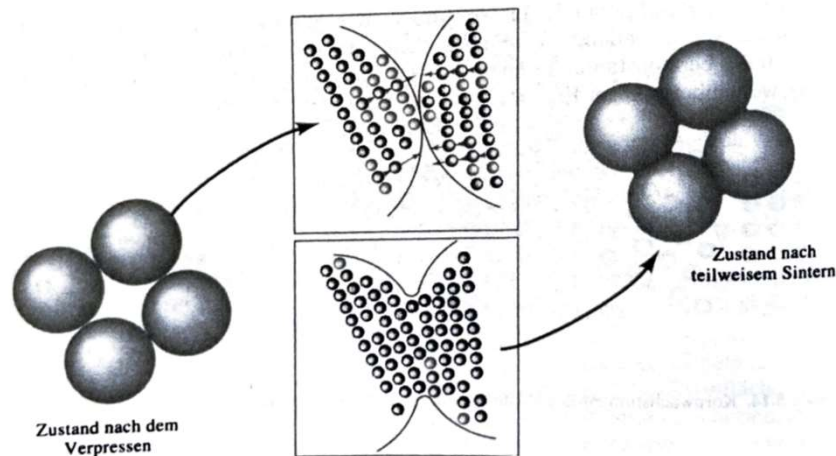
## Kornwachstum:

einige Kristallite wachsen auf  
Kosten benachbarter Kristallite  
→ Korngrenzen verschieben sich



## Laser-Sintern: Metall 3D-Druck

Atome diffundieren zu Kontaktstellen, bilden Brücken und füllen Poren aus



## 4.2 Diffusionsmechanismen

**Positionswechsel** eines Atoms möglich, wenn

- es eine nicht besetzte, benachbarte Gitterposition gibt
- das Atom genügend Energie hat, um
  - (i) Bindungen aufzubrechen
  - (ii) eine Störung der Gitterstruktur hervorzurufen

Energie kommt aus der **Schwingungsenergie**

jeweils **Tausch der Positionen**

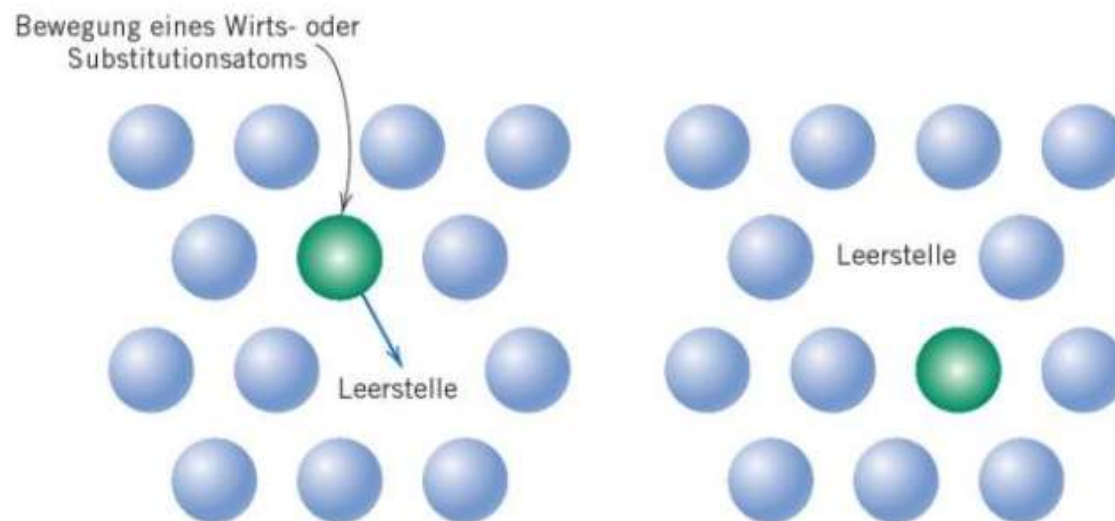
- Atom / Leerstelle
- Verunreinigung oder Dotierung / Atom des Basiswerkstoffs

auch: Diffusion entlang von Korngrenzen, Versetzungen und Oberflächen  
- schnell, aber recht unwahrscheinlich



# Leerstellendiffusion

Wechsel eines Atoms von einer Gitterposition zu einem unbesetzten benachbarten Gitterplatz (Leerstelle),  
z.B. in Metallen bei hoher Temperatur

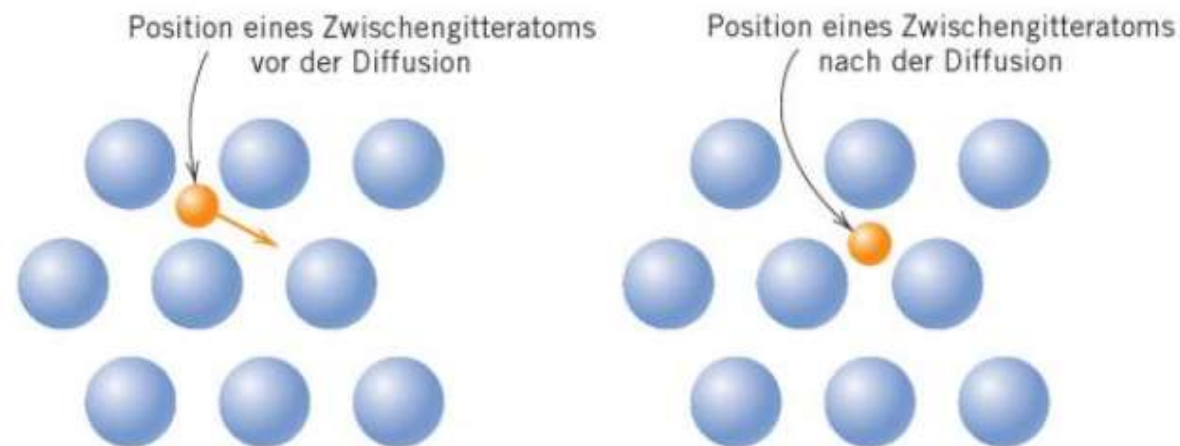


Tausch der Positionen Atom / Leerstelle,  
analog: Verunreinigung oder Dotierung / Atom des Basiswerkstoffs



# Interstitielle Diffusion

Bewegung von Zwischengitteratomen zu benachbarten freien Zwischengitterplätzen



in Metallen bei kleinen Fremdatomen (H, C, O, N)

oft schneller als Leerstellendiffusion, da

- Zwischengitteratome kleiner/beweglicher sind
- es mehr unbesetzte Zwischengitterplätze gibt

## 4.3 Stationäre Diffusion

Rate des Massentransports gegeben durch **Diffusionsstromdichte  $J$** :

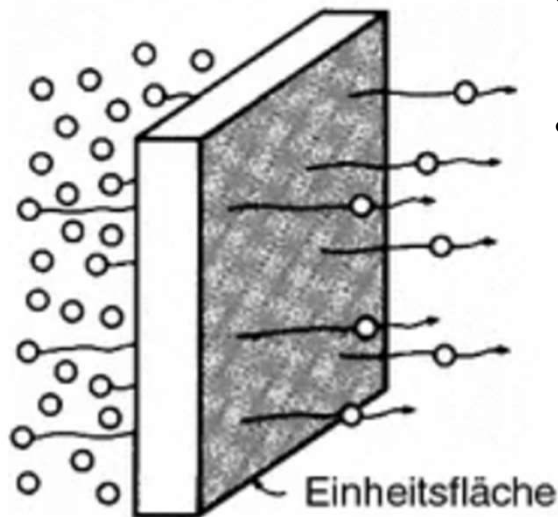
Masse  $m$ , die pro Zeiteinheit  $t$  (d.h. wieviele Atome)  
in Normalenrichtung durch Querschnittsfläche  $A$  eines Stoffes diffundiert

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt}$$

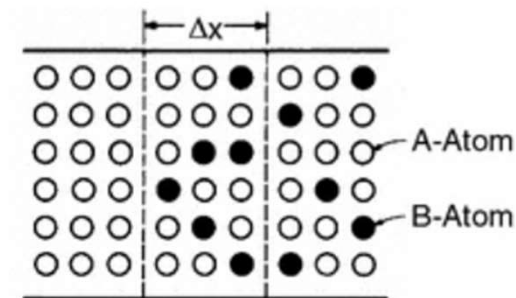
wenn  $J$  zeitunabhängig: stationäre Diffusion

$$[J] = \text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$$

# Beispiel für stationäre Diffusion

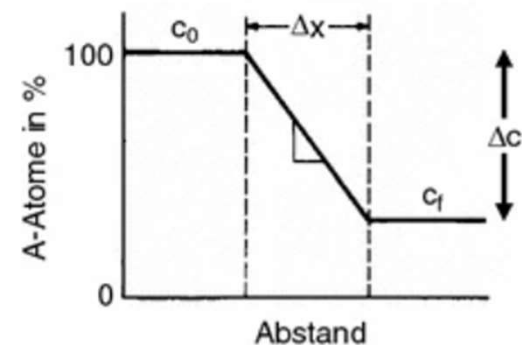


- Transport von Atomen eines Gases durch eine Metallplatte
- Konzentrationen (Partialdrücke) auf beiden Seiten werden konstant gehalten



**Konzentrationsprofil:** Konzentration  $c$  als Funktion des Ortes  $x$  im Festkörper

**Konzentrationsgradient:**  $\frac{dc}{dx}$   
hier lineares Verhalten für  $c$  angenommen



# Beispiel für stationäre Diffusion

Beobachtung:

Konzentrationsgradient führt zu **Teilchenstrom**,  
durch den sich der Konzentrationsgradient ausgleicht

Diffusionsstromdichte  $J$  ist proportional zum Gradienten der Konzentration:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{1. Ficksches Gesetz}$$

in 3D:

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

$$\vec{J} = -D \operatorname{grad} c$$

$$\vec{J} = -D \left( \frac{dc}{dx}, \frac{dc}{dy}, \frac{dc}{dz} \right)$$

$D$ : Diffusionskoeffizient [ $m^2/s$ ]

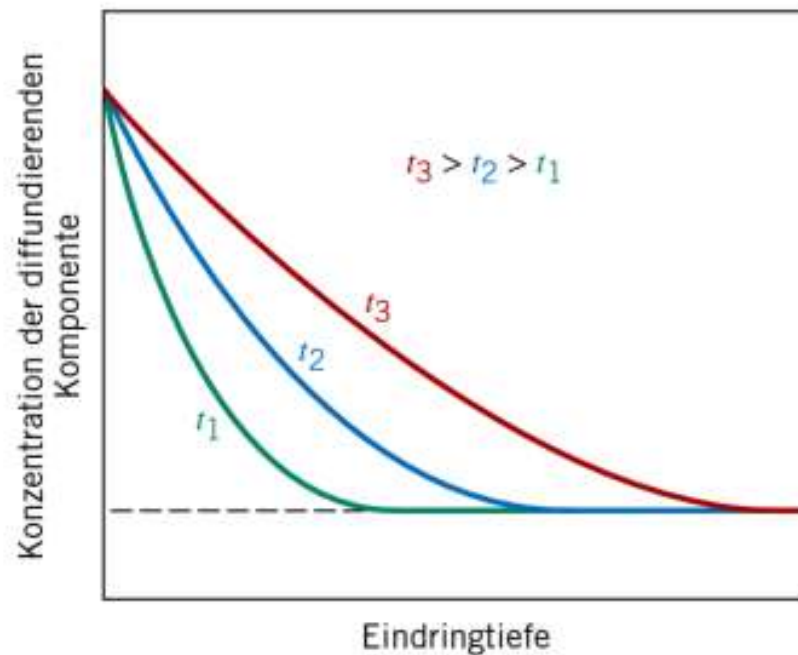
Minuszeichen: Diffusion verläuft in Richtung fallender Konzentration

## 4.4 Nichtstationäre Diffusion

nichtstationär:

Diffusionsstromdichte und Konzentrationsgradient zeitabhängig

→ Anreicherung bzw. Verarmung des Diffusanten

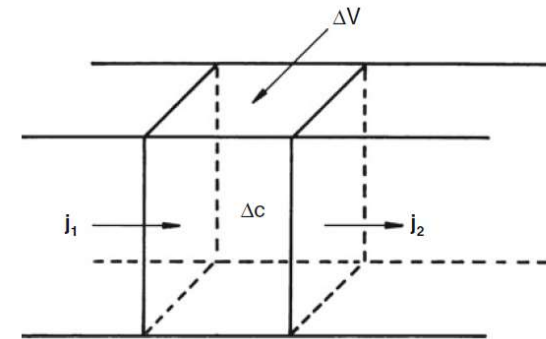


Konzentrationsprofile  
für nichtstationäre Diffusion  
zu drei Zeitpunkten

## Zweites Fick'sches Gesetz

Kontinuitätsgleichung: 
$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0$$

bzw. in 3D: 
$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \vec{J} = 0$$



d.h. die **Differenz der Teilchenströme**,  
die in ein Volumenelement hinein- und hinausfließen,  
entspricht der **Konzentrationsänderung** im Volumenelement

# Zweites Fick'sches Gesetz

mit 1. Fick'schem Gesetz folgt

2. Fick'sches Gesetz:  $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$  bzw. in 3D:  $\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (D \nabla c)$

falls  $D$  unabhängig von Zusammensetzung:

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

bzw. in 3D:

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

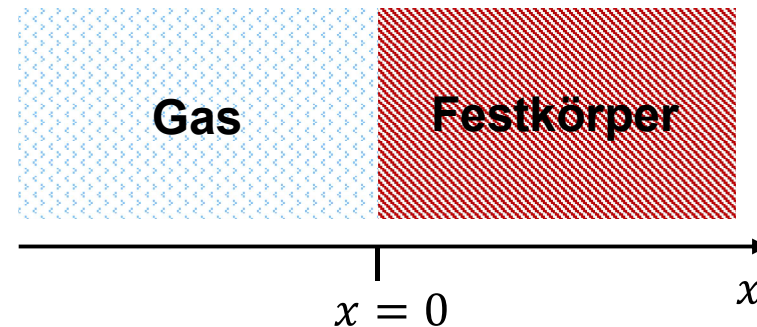
$\Delta$ : Laplace-  
Operator

Lösung dieser Differentialgleichung anhand von Randbedingungen



## Beispiel: Halbunendlicher Festkörper

halbunendlicher Festkörper mit  
konstant gehaltener Oberflächenkonzentration  
z.B. in Kontakt mit einer Gasphase  
mit konstantem Partialdruck



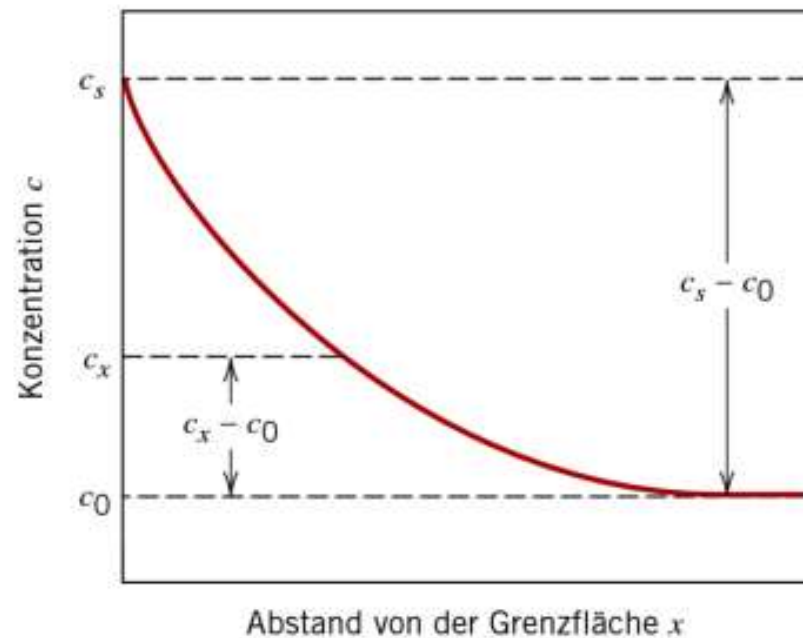
weitere Annahmen:

- an der Oberfläche ist  $x = 0$ , im Festkörper ist  $x > 0$
- vor Beginn ist die Konzentration des Gases im Festkörper gleich  $c_0$
- der Diffusionsprozess beginnt bei  $t = 0$
- nach einer Zeit  $t > 0$  ist  $c = c_s$  für  $x = 0$  und  $c_0$  für  $x \rightarrow \infty$

# Beispiel: Halbunendlicher Festkörper

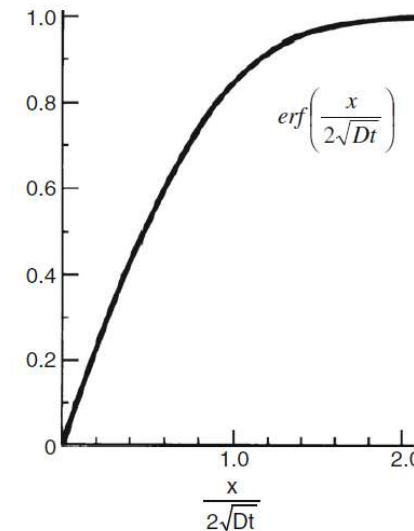
→ Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes ist:

$$\frac{c(x) - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$



Gauß'sche Fehlerfunktion

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi$$



W. D. Callister, D.G. Rethwisch: Materialwissenschaften und Werkstofftechnik. Wiley-VCH.  
G. Gottstein: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Springer.

# Wichtige Konsequenzen

Konzentration  $c(x)$  kann zu beliebiger Zeit  $t$   
und an beliebigem Ort  $x$  bestimmt werden.

für Legierung mit bestimmter Zusammensetzung,  
d.h. bestimmter Konzentration  $c_1$  einer Komponente:

$$\frac{c_1 - c_0}{c_s - c_0} = \text{const.} \rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{const.} \rightarrow \boxed{\frac{x^2}{Dt} = \text{const.}}$$

Diffusion: **Verschiebung einer Diffusionsfront**,  
die durch eine konstante Konzentration bestimmt ist.  
Aus Vergleich mit atomistischen Betrachtungen:

$$\boxed{x^2 = 6Dt}$$

# Diffusionskonstante

ist eigentlich ein Tensor 2. Stufe, d.h. richtungsabhängig

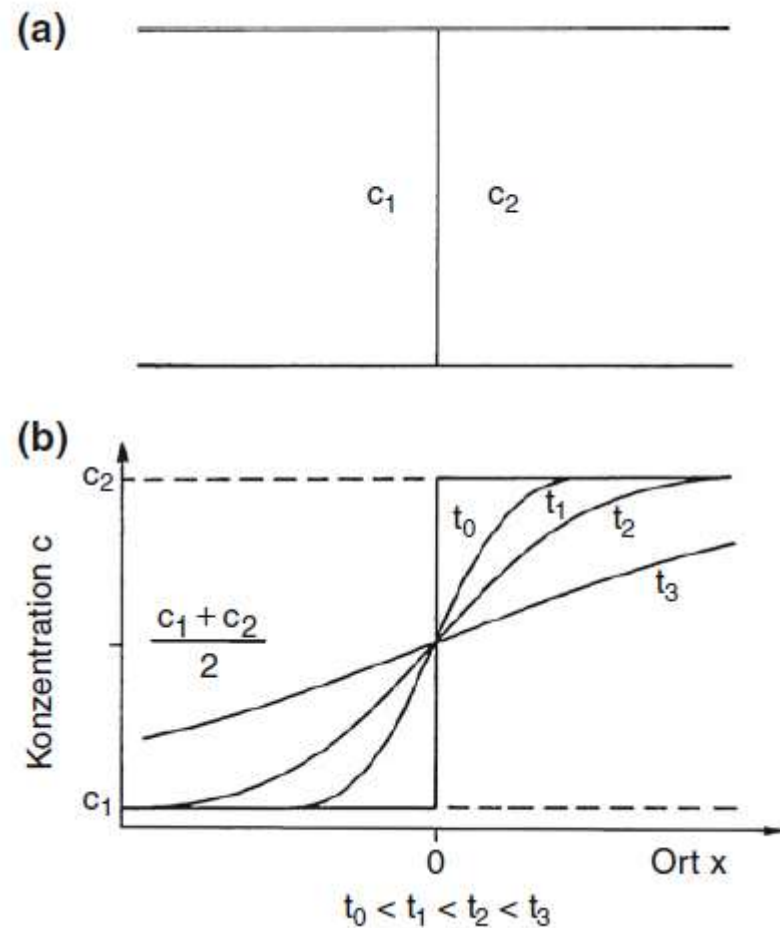
- unwichtig für hochsymmetrische kubische Gitter
- wichtig für Kristallstrukturen niedriger Symmetrie

$$\vec{j} = -\mathbf{D} \nabla c \quad \text{mit} \quad \mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix}$$

Ein Teilchenstrom in Richtung  $i$   
bei einem Konzentrationsgradienten in Richtung  $j$   
kann in Strukturen geringer Symmetrie vorkommen.

z.B. in Sn, Diamant-Struktur:  $D_{0\parallel} = 10,7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ,  $D_{0\perp} = 7,7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

# Beispiel: Zwei lange Stäbe im Kontakt



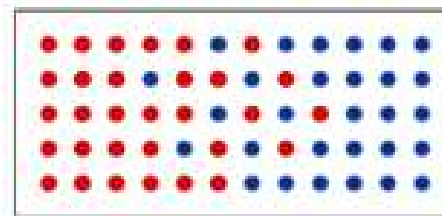
Randbedingungen für  $t = 0$ :

$$c(x) = c_1 \text{ für } x < 0$$

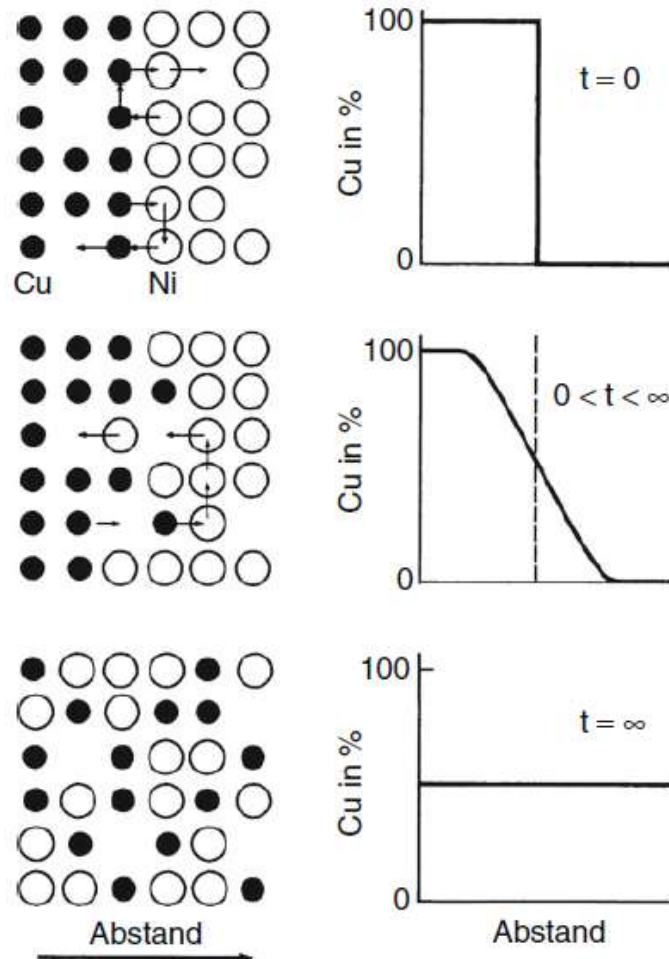
$$c(x) = c_2 \text{ für } x > 0$$

$$\rightarrow c(x, t) - c_1 = \frac{c_2 - c_1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\xi^2) d\xi$$

$$= \frac{c_2 - c_1}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right)$$



## Beispiel: Zwei lange Stäbe im Kontakt



Konzentrationsänderung durch Diffusion in zwei halbusendlichen Stäben aus Cu und Ni ( $c_1 = 1, c_2 = 0$ ).

Durch Platzwechsel kommt es zur Vermischung der Atomsorten.

Konzentrationsgradienten werden abgebaut, und bei sehr langen Zeiten entsteht eine Gleichverteilung.

## 4.5 Wichtige Einflussfaktoren

### Art des diffundierenden Stoffes

Diffusionskoeffizient hängt ab

- vom transportierten Stoff
- vom Grundwerkstoff

**Beispiel:**  $\alpha$ -Eisen bei 500 °C

**Fremddiffusion** von Kohlenstoff:  $D_f = 2,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

wesentlich größer als der Diffusionskoeffizient

für die **Selbstdiffusion** von Eisen:  $D_s = 3,0 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$

→ großer Unterschied zwischen

- Fremddiffusion von Kohlenstoff in Eisen (über Zwischengitterplätze)
- Leerstellendiffusion in Eisen (über Selbstdiffusion)



# Rolle der Temperatur

Diffusionskoeffizienten hängen stark von Temperatur ab  
z.B. Selbstdiffusion von Eisen in  $\alpha$ -Eisen:

$$500\text{ }^{\circ}\text{C}: D = 3,0 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$900\text{ }^{\circ}\text{C}: D = 1,8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$$

generell:  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$

$D_0$ :  $T$ -unabhängiger Vorfaktor ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$Q_d$ : Aktivierungsenergie ( $\text{J/mol}$  oder  $\text{eV/Atom}$ )

$T$ : absolute Temperatur ( $\text{K}$ )

Diffusion ist ein aktivierter Prozess.

# Arrhenius-Diagramm

Umformung  $\rightarrow \log D = \log D_0 - \frac{Q_d}{\ln(10)R} \cdot \frac{1}{T}$

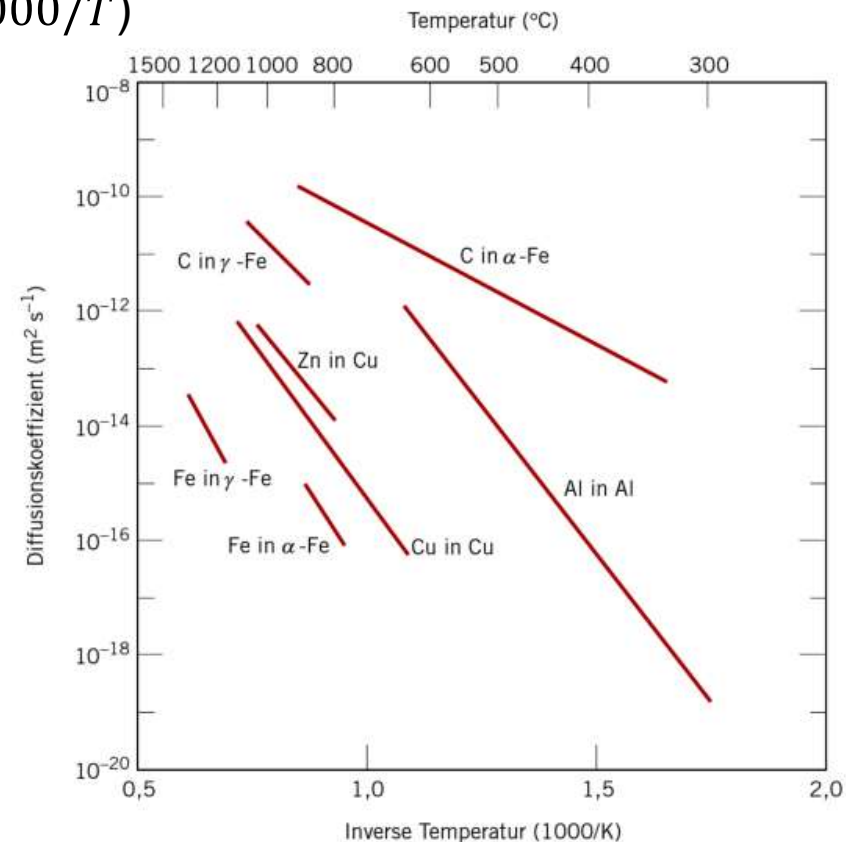
log: dekadischer Logarithmus

Auftragen von  $\log D$  gegen  $1/T$  (oft  $1000/T$ )

$\rightarrow$  Gerade mit Steigung  $-\frac{Q_d}{\ln(10)R}$

Diffusionskoeffizienten für  
verschiedene Metalllegierungen

- Absolutwerte sehr verschieden
- linearer Zusammenhang  
in großen Temperaturbereichen

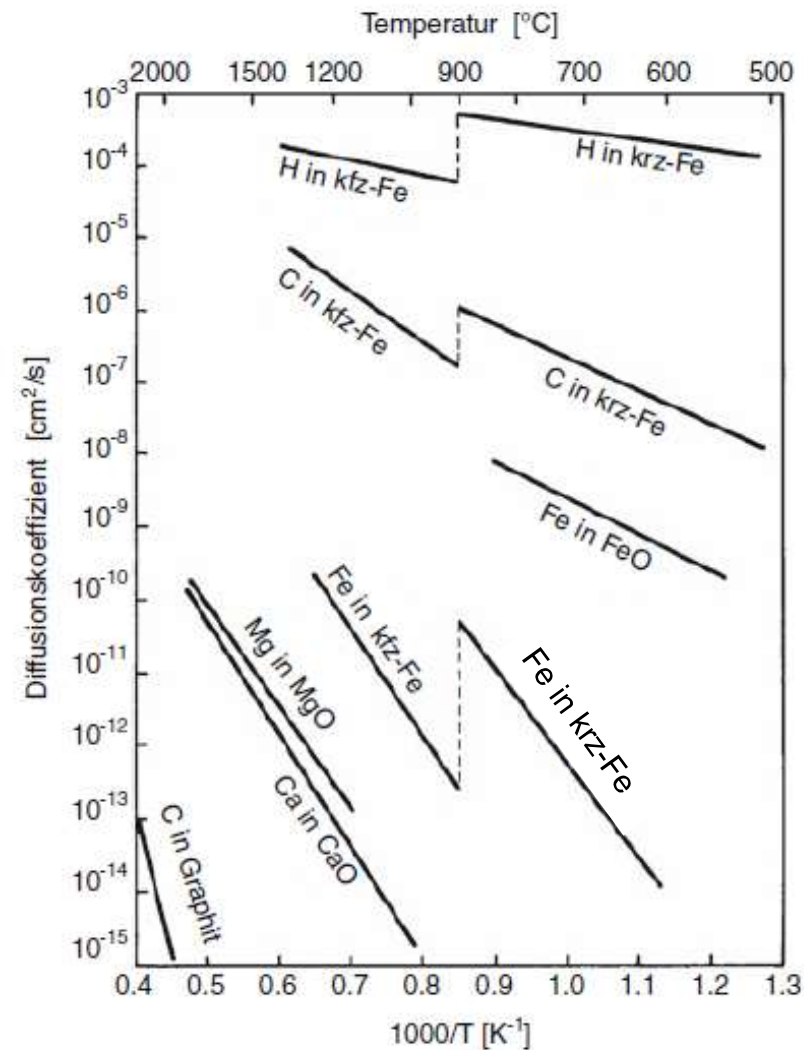


# Arrhenius-Diagramm

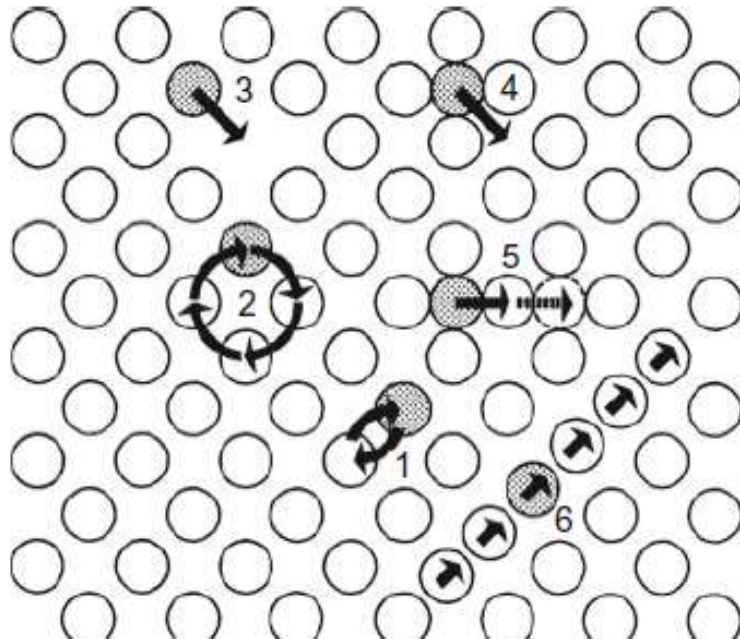
Diffusionskoeffizienten für  
verschiedene Festkörper

- **Aktivierungsenergie** hängt ab von
- der Kristallstruktur
  - der betreffenden Bewegung
  - den Wechselwirkungen  
(niedrige  $D$  in ionischen Kristallen)
- große Unterschiede für die  
verschiedenen Kombinationen  
von diffundierender Substanz  
und Kristallstruktur

Beachte:  $D_0$  und  $Q_d$  können von der  
Konzentration abhängen.



# Atomistisches Bild



- 1: Platztausch von Nachbaratomen
- 2: Ringtausch
- 3: Leerstellenmechanismus
- 4: direkter Zwischengittermechanismus
- 5: indirekter Zwischengittermechanismus
- 6: Crowdion (Zwischengitteratom in einer dichtgepackten Atomreihe)

Häufigkeit proportional zu  $\exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right)$ ,

$k_B$ : Boltzmann-Konstante

wobei  $Q = H_B + H_W$  die Summe der Bildungs- und der Wanderungsenthalpie ist

# Atomistisches Bild

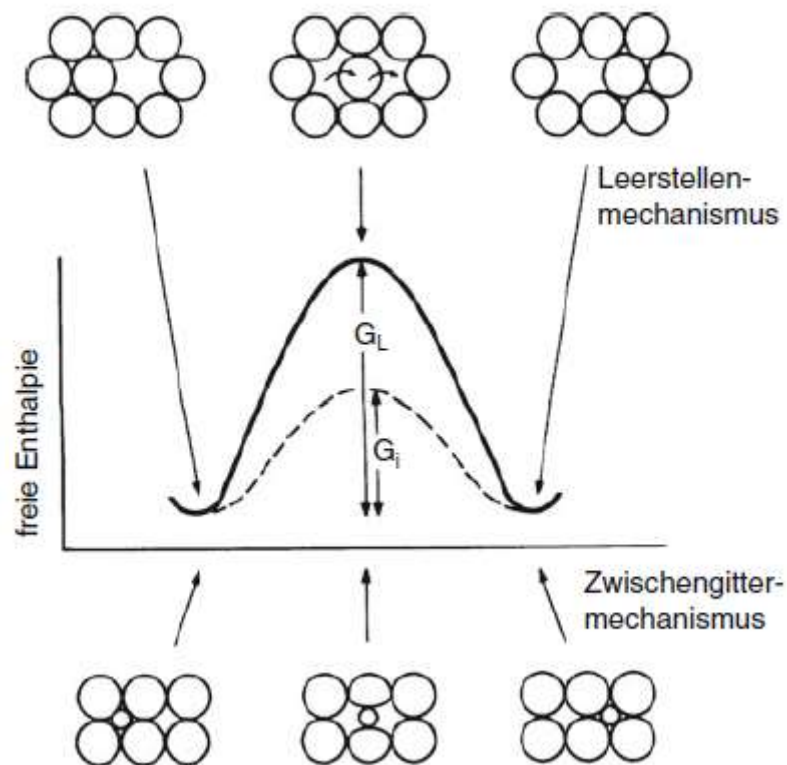
fundamentaler Zusammenhang zwischen

- Sprungfrequenz  $\Gamma$
- Sprungweite  $\lambda$
- Diffusionskoeffizient  $D$ :

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

$\tau = \frac{1}{\Gamma}$ : Zeit zwischen 2 aufeinanderfolgenden Sprüngen

# Atomistisches Bild

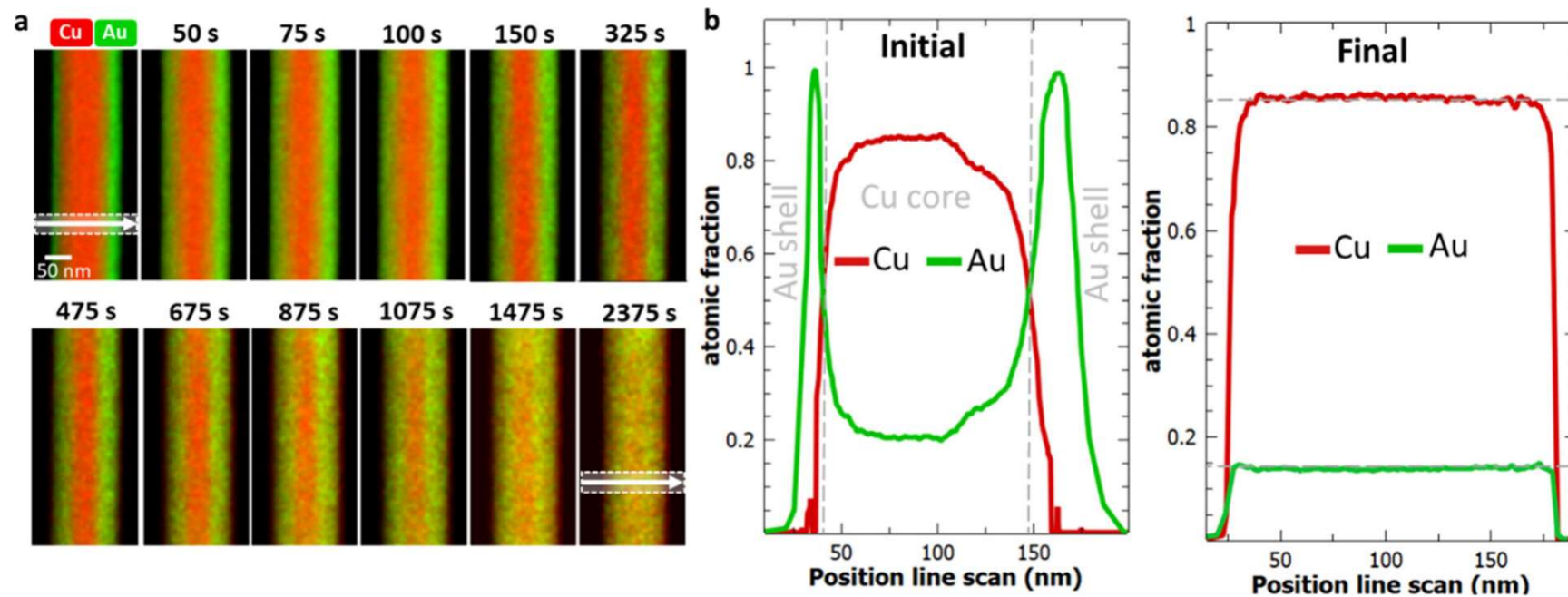


thermisch aktivierter Vorgang der Diffusion:

- diffundierendes Atom (Diffusant) muss **durch energetisch ungünstigen Zustand**, um auf den Nachbarplatz zu gelangen
- Enthalpieunterschied = Aktivierungsenergie
- größer für Leerstellenmechanismus als für Zwischengittermechanismus

# Festkörper-Interdiffusion von Metallen

Cu-Au Kontakt: Mikroelektronik als metallische Verbindungselemente  
Interdiffusion bei 400 °C – vollständig mischbar

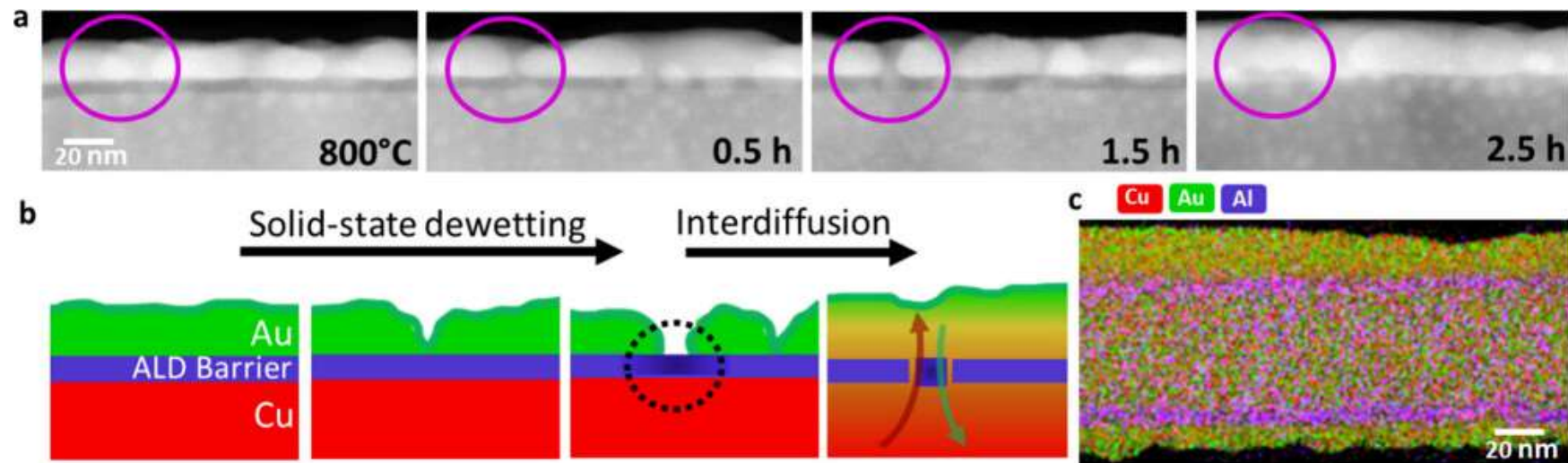


EDX-Kartierung (Cu-, Au-Signal)



# ALD-Interdiffusionsbarriere

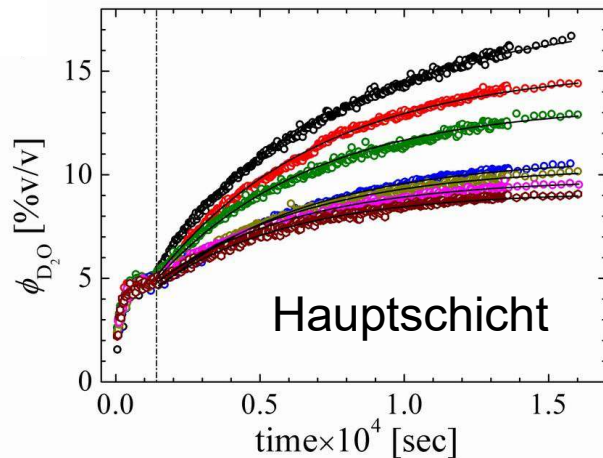
Interdiffusion bei 800 °C



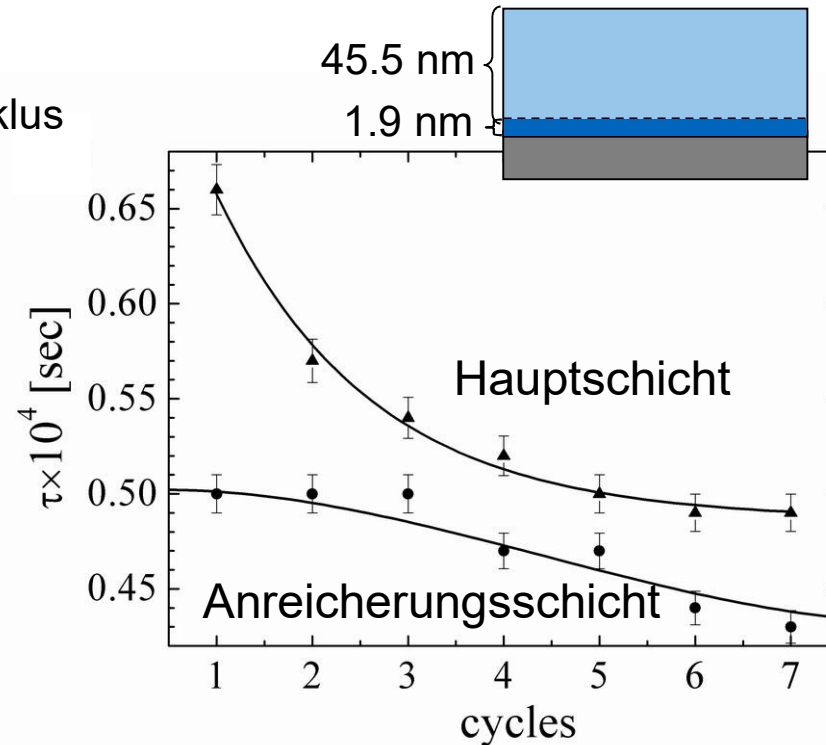
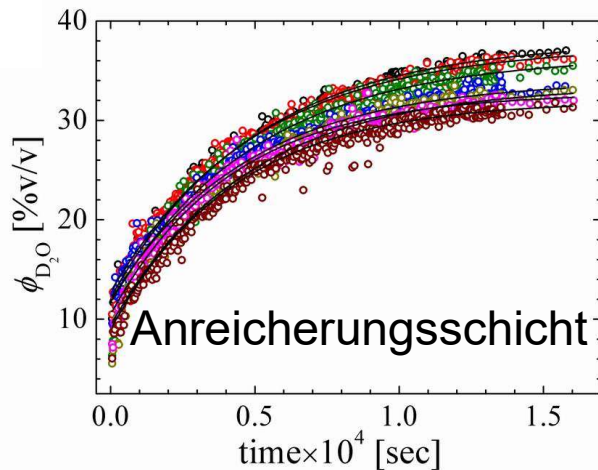
- Entnetzung der Au-Schicht im festen Zustand führt zu einer freien Oberfläche der ALD-Barrierschicht
- Thermische Ausdehnung führt zur Rissbildung von ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht

# Wasseraufnahme dünner Polymerfilm

PS-*b*-PNIPAM Diblock Copolymerfilm



1.-7. Zyklus



- Hauptschicht unterscheidet sich von der Anreicherungsschicht
- zweistufiger Prozess (Hauptschicht)

## 4.7 Zusammenfassung

Diffusion: **Massetransport** aufgrund der regellosen Bewegung von Atomen  
Fremddiffusion, Selbstdiffusion  
Leerstellendiffusion, Zwischengitterdiffusion

1. Ficksches Gesetz:  $J = -D \frac{dc}{dx}$

Kontinuitätsgleichung:  $\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0$

2. Ficksches Gesetz:  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$

Verschiebungsquadrat:  $x^2 = 6Dt$

# Zusammenfassung

Temperaturabhängigkeit:  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$   
aktivierter Prozess

wichtig auch: Kristallstruktur, Diffusant, Wechselwirkungen

Aktivierungsenergie = Bildungsenthalpie + Wanderungsenthalpie

Zusammenhang Sprungfrequenz und Sprungweite:  $D = \frac{\lambda^2}{6} \Gamma$

Grund für Aktivierungsenergie:

Diffusant muss durch energetisch ungünstigen Zustand auf Nachbarplatz