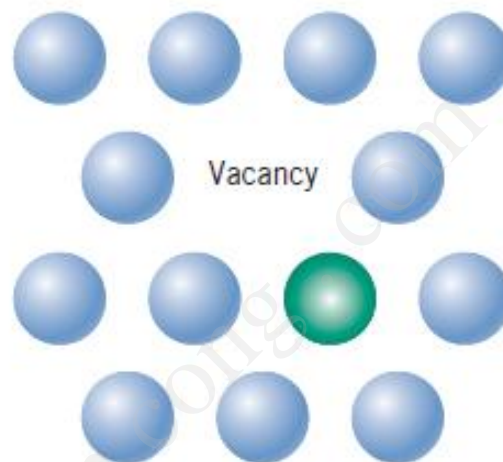
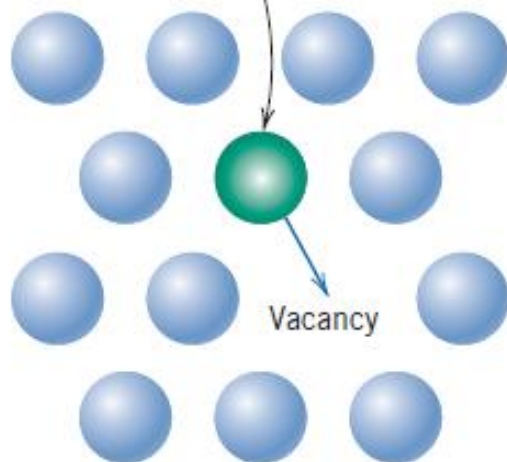


# KHỦẾCH TẤN

**Khuếch tán là sự dịch chuyển của những phần tử (nguyên tử, ion, phân tử,...) trong môi trường rắn, lỏng, khí.**

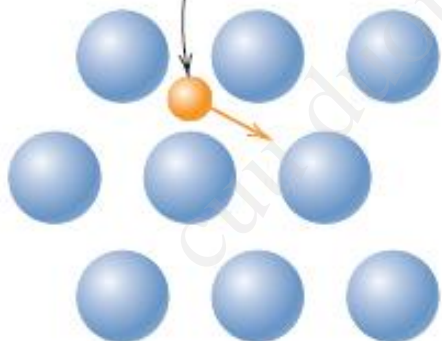
**Trong chương này chúng ta chỉ xét môi trường rắn. Khuếch tán trong tinh thể là do sự di chuyển của các defect. Nếu cấu trúc hoàn hảo thì sẽ không có sự khuếch tán.**

Motion of a host or substitutional atom

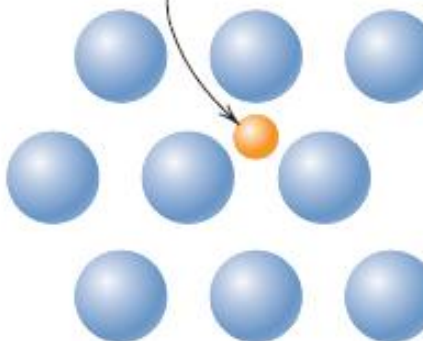


(a)

Position of interstitial atom before diffusion



Position of interstitial atom after diffusion



(b)

**Có nhiều loại khuếch tán:**

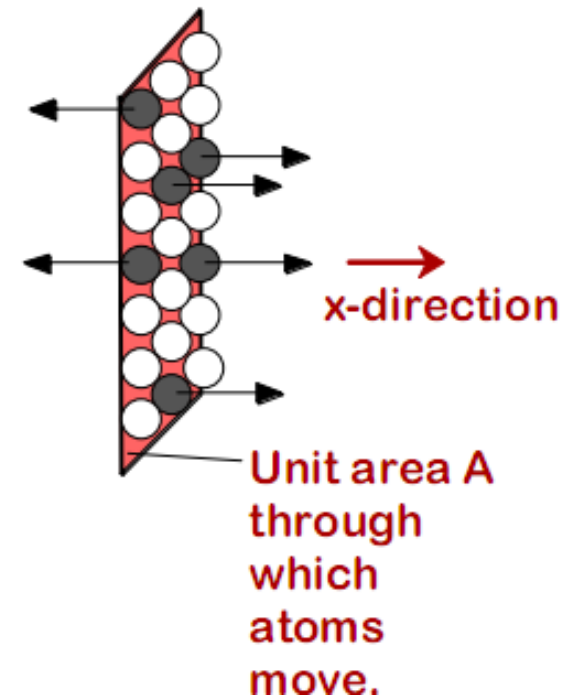
- Khuếch tán ngẫu nhiên (Random diffusion)**
- Tự khuếch tán (Self diffusion)**
- Khuếch tán sai hỏng (Defect diffusion)**
- Khuếch tán vết (Tracer diffusion)**
- Khuếch tán hóa học (Chemical diffusion)**
- Khuếch tán lưỡng cực (Ambipolar diffusion)**

- **Khuếch tán ngẫu nhiên là do năng lượng nhiệt không cần chênh lệch nồng độ và lực tác động.**
- **Tự khuếch tán là khuếch tán ngẫu nhiên của 1 thành phần (vd ion oxit).**
- **Khuếch tán defect liên quan đến khuếch tán ngẫu nhiên của 1 defect.**
- **Những khuếch tán còn lại là khuếch tán với sự dịch chuyển theo 1 hướng nào đó, do sự chênh lệch nồng độ hoặc do lực.**

**Thông lượng khuếch tán J là số nguyên tử (lượng chất) M khuếch tán qua 1 đơn vị diện tích A trong một đơn vị thời gian.**

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

Đơn vị: ngu/m<sup>2</sup>.s hoặc kg/m<sup>2</sup>.s



# Khuếch tán nhiệt

Fourier đã tìm ra công thức thông lượng nhiệt trong môi trường tỉ lệ với gradient nhiệt.

$$j_q = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

*$j_q$ : thông lượng nhiệt  $[J/(cm^2s)]$*

*$\kappa$ : hệ số dẫn nhiệt  $[J/(cm.s.K)]$*

Dấu “-” trong công thức thể hiện nhiệt truyền từ nhiệt độ cao về nhiệt độ thấp.

# Định luật khuếch tán thứ nhất của Fick

**Khuếch tán dừng:** quá trình khuếch tán mà thông lượng khuếch tán không thay đổi theo thời gian

Phương trình đối với sự khuếch tán của những phần tử từ nồng độ cao về nồng độ thấp tương tự với sự khuếch tán nhiệt

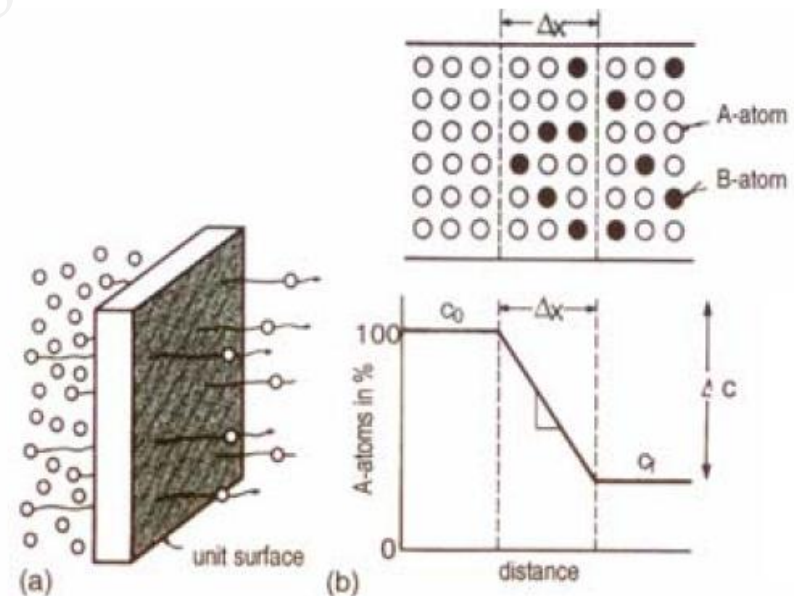
$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

$$J \left( \frac{\text{atoms}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = -D \left( \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right) \frac{dC}{dx} \left( \frac{\text{atoms}}{\text{m}^3} \times \frac{1}{\text{m}} \right)$$

***J***: thông lượng hạt

***D***: hệ số khuếch tán

Dấu “-” trong công thức thể hiện phần tử vật chất đi từ nồng độ cao về nồng độ thấp.





# Hệ số khuếch tán $D$ phụ thuộc vào

- Cơ chế khuếch tán
- Nhiệt độ khuếch tán
- Loại cấu trúc (BCC > FCC)
- Sự hoàn hảo của tinh thể
- Nồng độ của phân tử khuếch tán

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

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

$D_0$ : hằng số khuếch tán không phụ thuộc nhiệt độ ( $m^2/s$ )

$Q_d$ : năng lượng kích hoạt khuếch tán ( $J/mol$  or  $eV/atom$ )

$R$ : hằng số khí lí tưởng ( $8.31 J/mol-K$ )

$T$ : nhiệt độ tuyệt đối (K)

$$\frac{\Delta C}{\Delta x}$$

**Sự chênh lệch nồng độ (gradient nồng độ) [ $kg/m^4$ ]**

**Table 5.2 A Tabulation of Diffusion Data**

Diffusing Species	Host Metal	$D_0(\text{m}^2/\text{s})$	Activation Energy $Q_d$		Calculated Values	
			$\text{kJ/mol}$	$\text{eV/atom}$	$T(^{\circ}\text{C})$	$D(\text{m}^2/\text{s})$
Fe	$\alpha$ -Fe (BCC)	$2.8 \times 10^{-4}$	251	2.60	500	$3.0 \times 10^{-21}$
					900	$1.8 \times 10^{-15}$
Fe	$\gamma$ -Fe (FCC)	$5.0 \times 10^{-5}$	284	2.94	900	$1.1 \times 10^{-17}$
					1100	$7.8 \times 10^{-16}$
C	$\alpha$ -Fe	$6.2 \times 10^{-7}$	80	0.83	500	$2.4 \times 10^{-12}$
					900	$1.7 \times 10^{-10}$
C	$\gamma$ -Fe	$2.3 \times 10^{-5}$	148	1.53	900	$5.9 \times 10^{-12}$
					1100	$5.3 \times 10^{-11}$
Cu	Cu	$7.8 \times 10^{-5}$	211	2.19	500	$4.2 \times 10^{-19}$
Zn	Cu	$2.4 \times 10^{-5}$	189	1.96	500	$4.0 \times 10^{-18}$
Al	Al	$2.3 \times 10^{-4}$	144	1.49	500	$4.2 \times 10^{-14}$
Cu	Al	$6.5 \times 10^{-5}$	136	1.41	500	$4.1 \times 10^{-14}$
Mg	Al	$1.2 \times 10^{-4}$	131	1.35	500	$1.9 \times 10^{-13}$
Cu	Ni	$2.7 \times 10^{-5}$	256	2.65	500	$1.3 \times 10^{-22}$

**Source:** E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

**Định luật I Fick chỉ áp dụng đối với những hạt trung hòa không tích điện và không phụ thuộc vào hạt khuếch tán.**

**Áp dụng đối với sự hòa tan của những sai hỏng trung hòa trong vật rắn**

$$\frac{dC}{dx}$$

**Được xem như là lực khuếch tán  
(driving force)**

**Gradient nồng độ càng lớn thì thông lượng càng lớn**

***Ví dụ: Tính khối lượng hydro đi qua 1 diện tích  $0,2\text{m}^2$  paladium dày  $5\text{mm}$  trong thời gian 1 giờ ở  $500^\circ\text{C}$ . Giả sử hệ số khuếch tán là  $1.10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$ , nồng độ hydro ở phía áp suất cao và thấp là  $2,4\text{ kg/m}^3$  và  $0,6\text{ kg/m}^3$ . Khuếch tán trong điều kiện dừng.***

$$\begin{aligned}
 M &= JAt = -DA \frac{\Delta C}{\Delta x} \\
 &= - (1.0 \times 10^{-8}) (0.20) (3600) \left[ \frac{0.6 - 2.4}{5 \times 10^{-3}} \right] \\
 &= 2.6 \times 10^{-3} \text{ kg}
 \end{aligned}$$

***Ví dụ: Một tấm sắt ở nhiệt độ 700°C đặt trong môi trường giàu cacbon ở một mặt, và thiếu cacbon ở mặt còn lại. Tính thông lượng khuếch tán của cacbon xuyên qua tấm sắt trong điều kiện dừng. Biết nồng độ cacbon ở vị trí 5mm và 10mm tương ứng là 1,2kg/m<sup>3</sup> và 0,8kg/m<sup>3</sup>. Giả sử hệ số khuếch tán là 3.10<sup>-11</sup>m<sup>2</sup>/s ở nhiệt độ này.***

$$J = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B}$$

$$= 2,4.10^{-9} \text{kg/m}^2\text{s}$$

***Ví dụ: Một tấm thép dày 1,5mm trong môi trường khí Nitơ ở nhiệt độ 1200°C và nó diễn ra quá trình khuếch tán dừng. Hệ số khuếch tán của nitơ trong thép ở nhiệt độ này là  $6.10^{-11}m^2/s$ , thông lượng khuếch tán là  $1,2.10^{-7}kg/m^2.s$ . Nồng độ của nitơ trong thép ở phía áp suất cao là  $4 kg/m^3$ . Hỏi khí nitơ khuếch tán một đoạn bao nhiêu từ vùng áp suất cao đến vùng có nồng độ  $2 kg/m^3$  .***

$$J = -D \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \quad x_B = x_A + D \left[ \frac{C_A - C_B}{J} \right]$$

$$x_B = 0 + (6 \times 10^{-11}) \left[ \frac{4 - 2}{1.2 \times 10^{-7}} \right] = 1mm$$

# Gradient thế

Xét sự dịch chuyển của hạt  $i$  ngang qua 1 mặt phẳng dưới tác dụng của lực  $F$ .

Mật độ thông lượng hạt qua 1 mặt được tính bằng tích của nồng độ của hạt  $c_i$  và vận tốc dịch chuyển trung bình  $v_i$  của hạt (vận tốc trôi drift velocity).

$$j_i = c_i v_i$$

$j_i: [\text{số hạt}/(\text{cm}^2\text{s})]$   
 $c_i: [\text{số hạt}/\text{cm}^3]$

## Vận tốc trôi

$$v_i: [\text{cm}/\text{s}]$$

$$v_i = B_i F_i$$

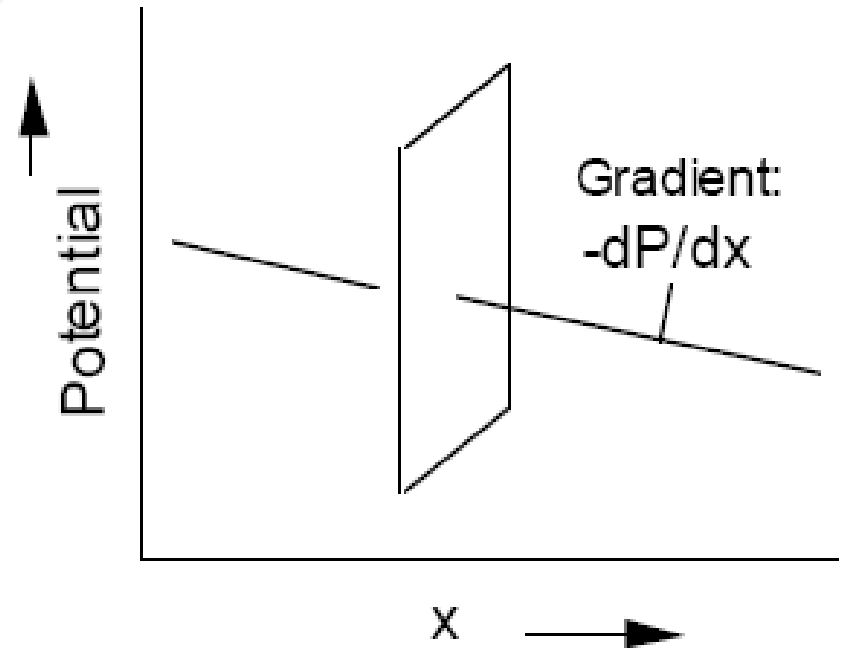
$B_i: \text{hệ số tỉ lệ liên quan đến độ linh động cơ}$



$$F_i = - \frac{dP_i}{dx} \quad P: \text{điện thế}$$

Dấu “-” trong công thức thể hiện sự khuếch tán từ thế cao về thế thấp.

$$j_i = c_i v_i = - c_i B_i \frac{dP_i}{dx}$$



$$P_i = \mu_i \quad \text{Điện thế bằng thế hóa học của hạt}$$

$$j_i = c_i v_i = -c_i B_i \frac{d\mu_i}{dx}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln a_i \quad a_i = \frac{c_i}{c_i^0}$$

$C_i^0$ : nồng độ ở trạng thái chuẩn

$$\frac{dP_i}{dx} = \frac{d\mu_i}{dx} = kT \frac{d \ln a_i}{dx} = kT \frac{d \ln c_i}{dx} = \frac{kT}{c_i} \frac{dc_i}{dx}$$

$$j_i = -c_i B_i \frac{d\mu_i}{dx} = -B_i kT \frac{dc_i}{dx}$$

So sánh với định luật I Fick

$$D_i = B_i kT$$

## Khuếch tán và độ linh động

$$D_i = B_i kT$$

Sự khuếch tán là sự di chuyển của hạt từ vùng nồng độ cao về nồng độ thấp.

Hệ số khuếch tán  $D$  là tích của độ linh động cơ  $B_i$  và năng lượng nhiệt  $kT$ .

⇒ sự khuếch tán được dẫn truyền bằng năng lượng nhiệt và độ linh động cho biết nó được dẫn truyền dễ dàng như thế nào.

# Mô hình đơn giản cho khuếch tán một chiều

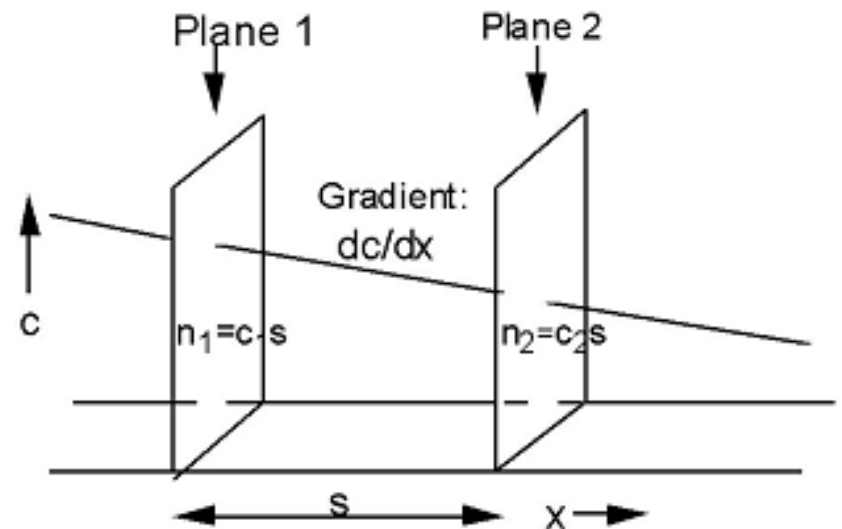
Để mô tả tiến trình khuếch tán của hạt (nguyên tử) trong chất rắn, ta xem sự khuếch tán là tổng của 1 số lượng lớn hạt tạo nên 1 số lượng lớn những bước nhảy.

Ta biểu diễn hệ số khuếch tán theo số bước nhảy trên 1 đơn vị thời gian (tần số nhảy) và khoảng cách cho mỗi bước nhảy.

Xét mô hình đơn giản cho khuếch tán một chiều trong đó các hạt nhảy giữa các mặt song song cách nhau khoảng cách  $s$  (bước nhảy).

Số hạt trên đơn vị diện tích của mặt thứ  $p$  là  $n_p$ .

Xét sự nhảy theo hướng  $x$ ,  
tốc độ nhảy (tần số nhảy) là  $\Gamma$  (gamma) từ 1 mặt vào 1 trong hai mặt liền kề hai bên.



Số hạt nhảy từ mặt thứ  $p$  vào 1 mặt liền kề trên 1 đơn vị diện tích  $\frac{1}{2}n_p\Gamma$ .

Thông lượng hạt bằng độ biến thiên thông lượng từ mặt 1 vào 2 và thông lượng mặt 2 vào 1:

$$j = \frac{1}{2}n_1\Gamma - \frac{1}{2}n_2\Gamma = \frac{1}{2}(n_1 - n_2)\Gamma$$

Số hạt trên đơn vị diện tích của mặt thứ p bằng tích nồng độ  $c_p$  và bước nhảy  $s$ .

$$n_p = c_p s \quad n_1 = c_1 s \quad n_2 = c_2 s$$

$$\Rightarrow j = \frac{1}{2} (n_1 - n_2) \Gamma = \frac{1}{2} (c_1 - c_2) s \Gamma$$

Gradient nồng độ  $dc/dx$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_2 - c_1}{s} \quad c_2 - c_1 = s \frac{dc}{dx}$$

$$\Rightarrow j = \frac{1}{2} (c_1 - c_2) s \Gamma = - \frac{1}{2} (c_2 - c_1) s \Gamma = - \frac{1}{2} s^2 \Gamma \frac{dc}{dx}$$

Trường hợp khuếch tán 1 chiều

$$j = -\frac{1}{2} s^2 \Gamma \frac{dc}{dx}$$

Khuếch tán 3 chiều

$$j = -\left(\frac{1}{6} s^2 \Gamma\right) \frac{dc}{dx} \quad D = \frac{1}{6} s^2 \Gamma$$

Tần số  $\Gamma$  bằng số lần nhảy  $n$  trên đơn vị thời gian  $t$ .

$$\Gamma = \frac{n}{t} \quad D = \frac{1}{6} s^2 \Gamma = \frac{1}{6} s^2 \frac{n}{t}$$

$$ns = \frac{6Dt}{s} \quad \text{Tổng quãng đường di chuyển trong thời gian } t$$

*Ví dụ: Khuếch tán nội của nguyên tử oxy trong kim loại Niobium Nb ở 800°C.*

$$D = 7.10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{Bước nhảy } s = 1,65 \text{ Å } (1,65.10^{-8} \text{ cm}).$$

$$\text{Tần số nhảy } \Gamma = 1,54.10^9 \text{ s}^{-1}.$$

*Trong 1 giây nguyên tử đi được 25 cm.*



# Khuếch tán ngẫu nhiên

Bán kính dịch chuyển tổng  $R_n$  của nguyên tử khuếch tán từ điểm bắt đầu sau  $n$  lần nhảy bằng tổng từng bước nhảy riêng lẻ  $s$

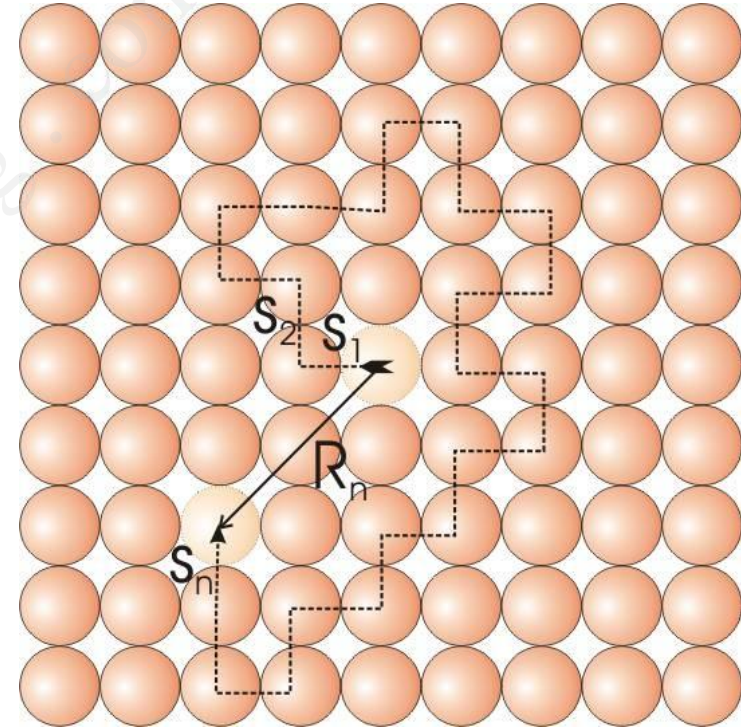
$$\vec{R}_n = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_n = \sum_{j=1}^n \vec{s}_j$$

Nếu xác suất như nhau theo mọi hướng và bước nhảy bằng nhau thì tổng đó  $\sim 0$

$$R_n^2 = \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n = \sum_{j=1}^n \vec{s}_j \cdot \vec{s}_j + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \vec{s}_j \cdot \vec{s}_k$$

Sự dịch chuyển  
bình phương  
trung bình

Có thể tiến đến 0  
khi bước nhảy rất  
lớn



$$R_n^2 = \sum_{j=1}^n \vec{s}_j \cdot \vec{s}_j = n s^2 = 6 D_r t \Rightarrow$$

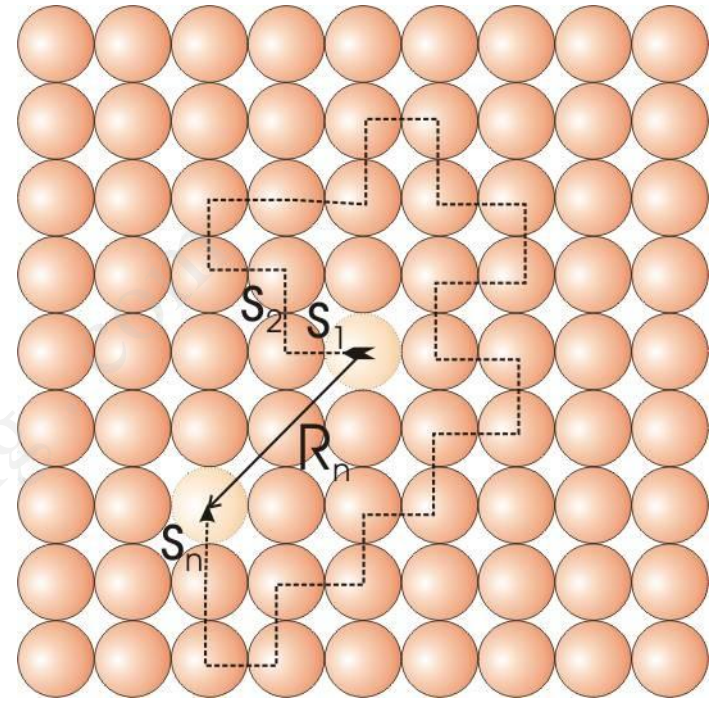
$$\overline{R_n} = \sqrt{R_n^2} = \sqrt{n} s = \sqrt{6 D_r t}$$

$D_r$ : hệ số khuếch tán ngẫu nhiên (random)

Căn bình phương trung bình của sự dịch chuyển  
RMS (the root mean square displacement)

## Độ dài khuếch tán trung bình

$$x = \sqrt{2D_r t}$$



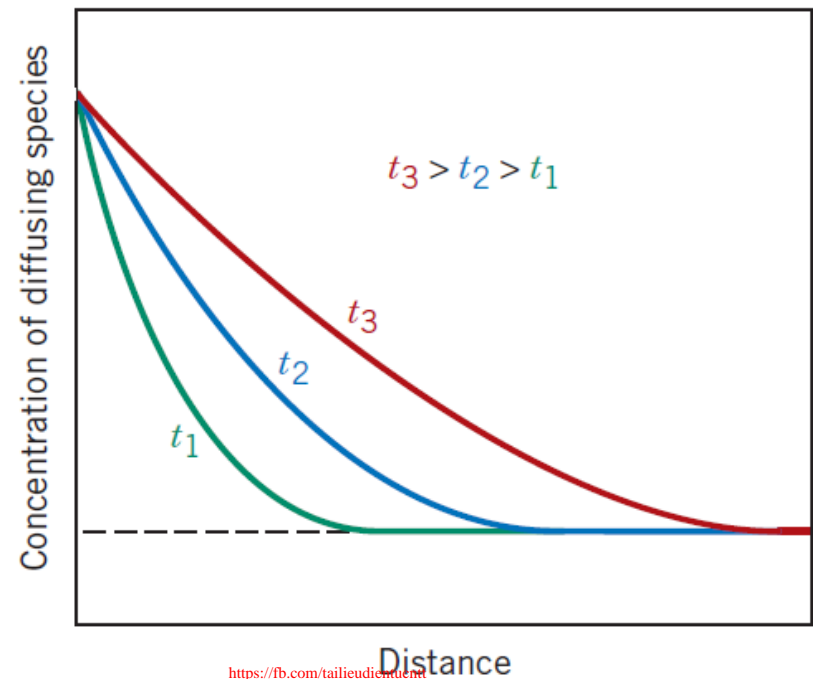
Ví dụ: sự khuếch tán của oxy trong niobium: nguyên tử oxy nhảy  $1,54 \cdot 10^9$  lần/giây ở  $800^\circ\text{C}$ . Tính toán được nguyên tử oxy nhảy với tổng khoảng cách 915m trong 1 giờ. Tính toán được  $R_n$  trung bình nhỏ, chỉ 0.022cm do đó hầu như nguyên tử oxy chỉ nhảy qua nhảy lại.

# Định luật thứ hai Fick

Định luật I Fick liên quan đến gradient nồng độ không đổi qua một mặt

Tuy nhiên trong nhiều trường hợp gradient nồng độ phụ thuộc vị trí  $x$  và thay đổi theo thời gian.

➡ Định luật thứ hai Fick



Sự thay đổi nồng độ trên 1 đơn vị thời gian ở bất kỳ vị trí nào thì tỉ lệ với gradient thông lượng ở vị trí đó.

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

Áp dụng định luật Fick tại mỗi điểm dọc theo x

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

D không phụ thuộc nồng độ

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Phương trình định luật 2 Fick}$$

# Sử dụng một số điều kiện biên

Khi  $t = 0$ ,  $0 \leq x \leq \infty$  thì  $c = c_o$

Khi  $t > 0$ ,  $x = 0$  thì  $c = c_s$  (nồng độ tại bề mặt)

$x = \infty$ , thì  $c = c_o$ .

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

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

Hàm sai số

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{constant}$$

**Table 5.1** Tabulation of Error Function Values

$z$	$\text{erf}(z)$	$z$	$\text{erf}(z)$	$z$	$\text{erf}(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

# Phương pháp vết (Tracer Techniques)

Việc sử dụng các chất đồng vị hoặc tracer là phương pháp phổ biến để nghiên cứu khuếch tán

Phương pháp tracer cho phép đo lường quá trình tự khuếch tán (sự khuếch tán của các thành phần tinh thể trong một tinh thể).

Hơn nữa, nó cho phép đo lường sự khuếch tán trong vật liệu đồng nhất.

# Xét sự khuếch tán vết tracer vào chất rắn từ 1 nguồn xác định

## *Tiến trình:*

- Đánh bóng bề mặt
- Phủ 1 lớp màng mỏng hoặc tạo 1 vết đồng vị trên bề mặt
- Ủ mẫu ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian t.
- Phân tích phổ cho thấy độ xuyên sâu của vết tracer theo độ sâu x.



Nồng độ khuếch tán của vết tracer vuông góc mặt được giải bằng định luật 2 Fick

$$c(x) = \frac{c_o}{2(\pi D_t t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_t t}\right)$$

$c$  : nồng độ vết tracer ở khoảng cách  $x$  tính từ bề mặt

$c_o$ : nồng độ ban đầu của vết ở bề mặt ( $x = 0$ )  $t = 0$

$t$ : thời gian ủ khuếch tán

$D_t$ : hệ số khuếch tán vết

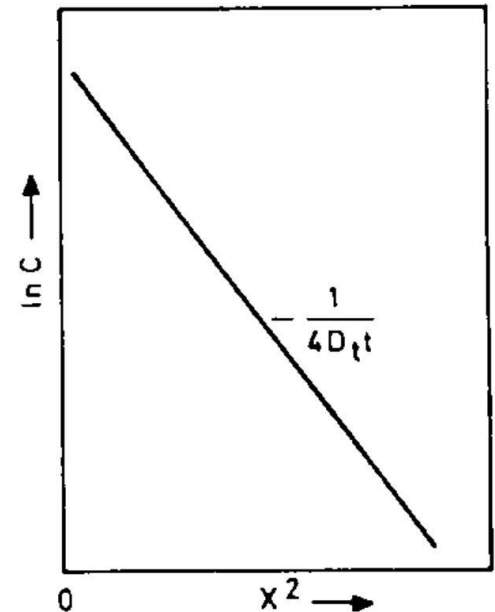
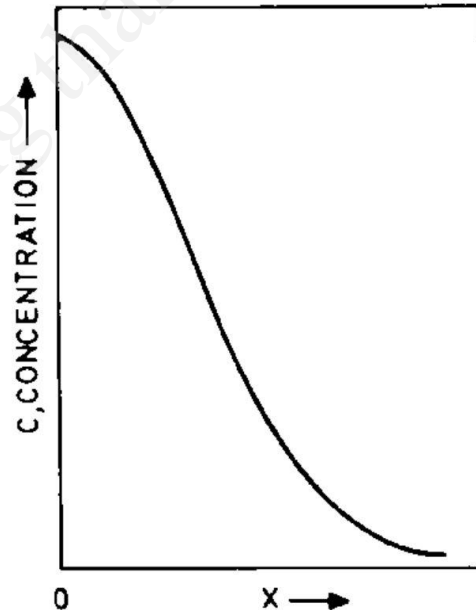
Vẽ đồ thị biểu diễn  $\ln c$  theo  $x^2$ , với độ dốc  $-1/4D_t t$ .

Vẽ đồ thị biểu diễn  $c$  theo  $x$ .

Tại điểm  $c(x) = c_o/2$   $x = \sqrt{2.77 D_t t}$

Khoảng cách này  
tương đương độ dài  
khuếch tán trong  
phương trình

$$x = \sqrt{2D_r t}$$



# Xét sự khuếch tán vết tracer vào chất rắn từ 1 nguồn không xác định

## *Tiến trình:*

- Đánh bóng bề mặt
- Phủ 1 lớp màng mỏng hoặc tạo 1 vết đồng vị trên bề mặt theo 1 pha nhất định (rắn, lỏng, khí) với nồng độ vết là hằng số
- Ủ mẫu ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian  $t$ .
- Phân tích phổ cho thấy độ xuyên sâu của vết tracer theo độ sâu  $x$ .

Giải phương trình định luật II fick với điều kiện biên thích hợp, sự khuếch tán xuyên sâu của hạt được mô tả bởi phương trình

$$\frac{c(x) - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2(D_t t)^{1/2}}$$

Với erf là hàm sai số  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$

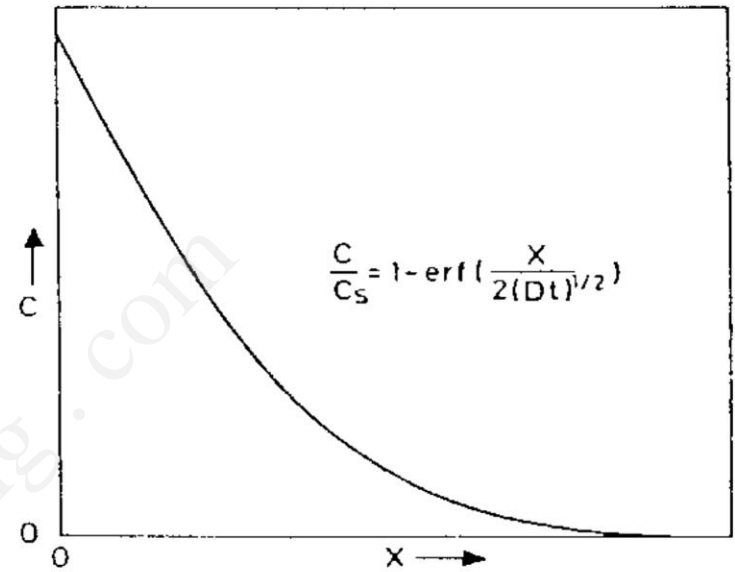
$c$ : nồng độ của hạt khuếch tán ở độ sâu  $x$  ở thời điểm  $t$

$c_s$ : nồng độ bề mặt (hằng số)

$c_0$ : nồng độ ban đầu trong vật rắn

$D_s$ : hệ số khuếch tán của hạt

$$\frac{c(x) - c_o}{c_s - c_o} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2(D_t t)^{1/2}}$$



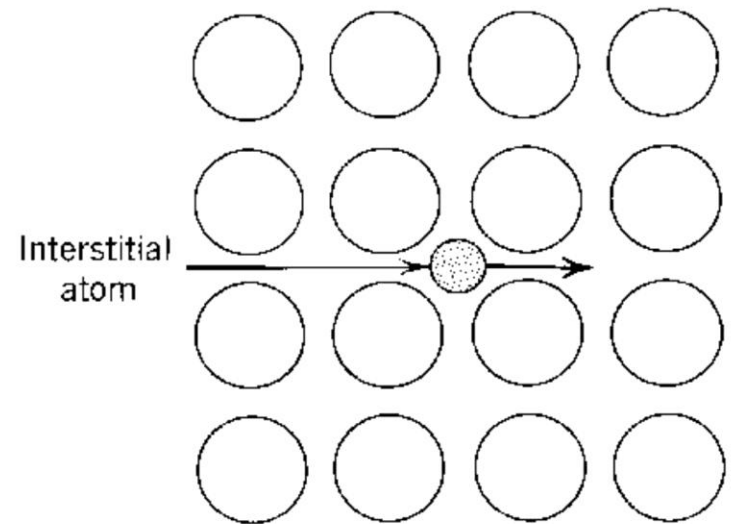
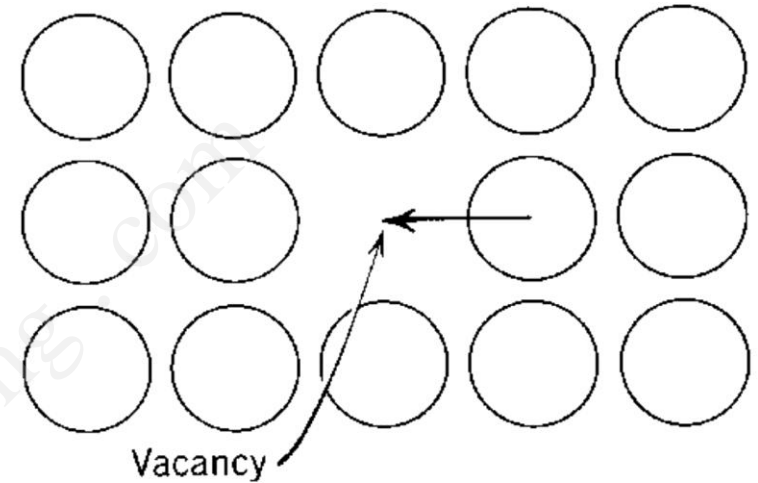
Đồ thị biểu diễn sự khuếch tán xuyên sâu trong trường hợp  $c_o = 0$

# Cơ chế khuếch tán

Có hai cơ chế quan trọng

**Cơ chế nút khuyết:** chủ yếu là khuếch tán của nguyên tử và ion chất nền

**Cơ chế xen kẽ:** khi nguyên tử xen kẽ có kích thước nhỏ hơn nguyên tử nền

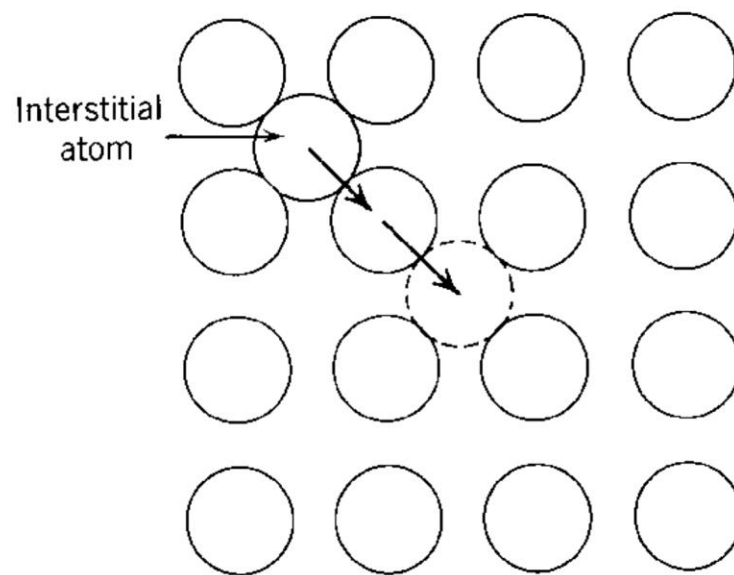


## Cơ chế interstitialcy

Khi sự mất trật tự rất lớn thì có thể xảy ra trường hợp nguyên tử xen kẽ đẩy nguyên tử nền gần nó vào 1 vị trí xen kẽ khác và nó sẽ nhảy vào chỗ đó

Nếu nguyên tử bị đẩy nhảy theo cùng hướng bị đẩy thì gọi là collinear.

Nếu nguyên tử bị đẩy nhảy khác hướng bị đẩy thì gọi là non-collinear



## **Khuếch tán của những sai hỏng phức tạp**

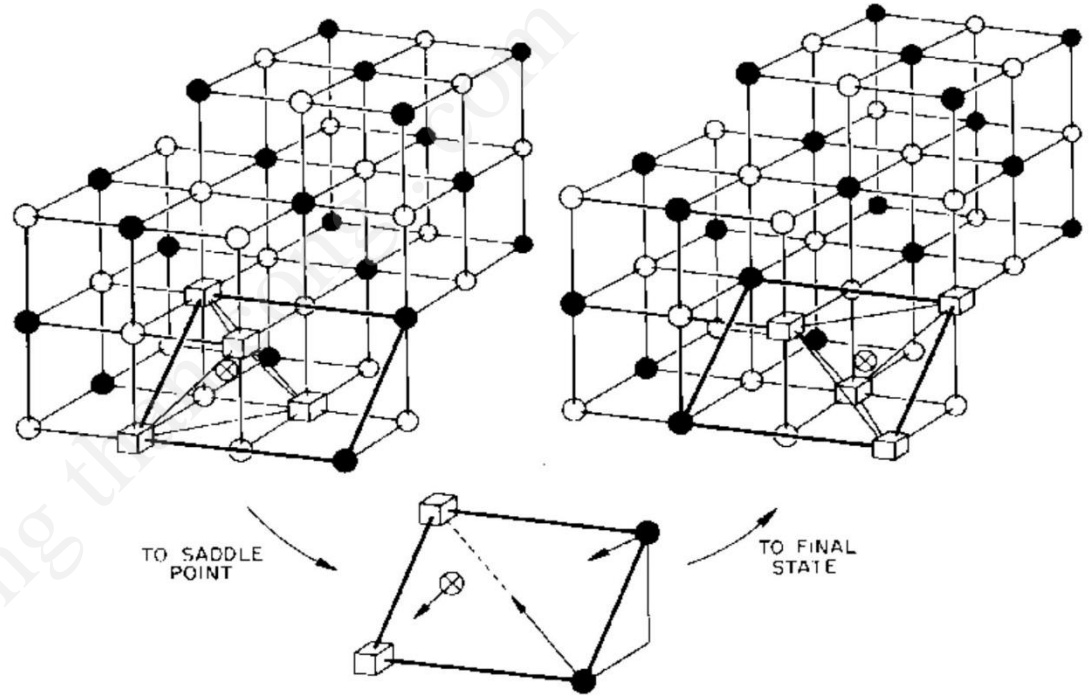
Sai hỏng trong oxit hầu như là do sự không hợp thức sẽ tạo ra những sai hỏng phức. Những sai hỏng phức này cùng tồn tại với những sai hỏng đơn ở trạng thái cân bằng động học.

Trong trường hợp sai hỏng là 1 đám thì có thể xem như những đám nhỏ hơn có thể di chuyển như 1 đơn vị (dịch chuyển thành 1 khối)



Cơ chế dịch chuyển thành đám 4:1 thì khá phức tạp. Cơ chế đòi hỏi hai bước nhảy riêng biệt, liên tiếp.

Nguyên tử 1 nhảy để lấp đầy 1 nút khuyết trong sai hỏng phức và do đó tạo ra 1 nút khuyết mới, ion xen kẽ trong đám bị dịch chuyển tới nút khuyết liền kề.



O là ion oxy, ● là nguyên tử sắt, ⊗ là sắt xen kẽ, □ là nút khuyết sắt

Sự khuếch tán của đám kết thúc khi nguyên tử thứ hai bị dịch chuyển từ vị trí thông thường tới vị trí xen kẽ mới của đám.

# Những yếu tố ảnh hưởng đến hệ số khuếch tán

Hệ số khuếch tán ngẫu nhiên

$$D_r = \frac{1}{6} s^2 \Gamma = \frac{1}{6} s^2 \frac{n}{t}$$

Tốc độ nhảy (tần số nhảy) phụ thuộc 1 số yếu tố

- Tần số dao động
- Tỷ lệ của những dao động đủ năng lượng để tạo ra bước nhảy.
- Số vị trí lân cận để nhảy tới
- Tỷ lệ của những hạt tự do để nhảy
- Tỷ lệ của những vị trí mà các hạt có thể nhảy tới

# Sự khuếch tán bởi cơ chế nút khuyết

Tốc độ nhảy

$$\Gamma = \omega Z N_d$$

$\omega$ : tần số nhảy tới vị trí lân cận

$Z$ : số vị trí lân cận gần nhất của nguyên tử

$N_d$ : tỉ lệ nồng độ nút khuyết trong tinh thể

(nguyên tử chỉ có thể nhảy nếu có 1 nút khuyết ở vị trí liền kề với nó)

$$D_r = \frac{1}{6} s^2 \Gamma = \frac{1}{6} s^2 \omega Z N_d$$

*Ví dụ: trong cấu trúc BCC mỗi nguyên tử có 8 nguyên tử gần nhất ( $Z = 8$ ).*

Bước nhảy  $s$   $s = \frac{a_o \sqrt{3}}{2}$

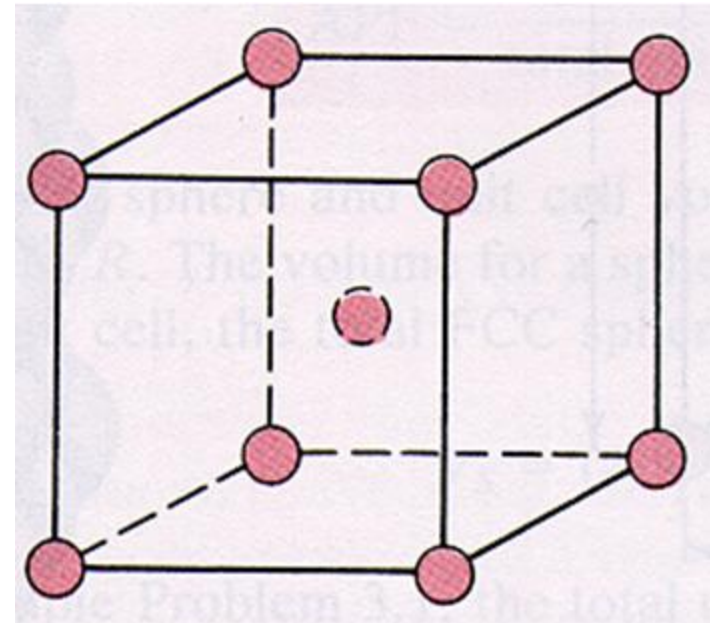
$a_o$ : hằng số mạng tinh thể

$$D_r = a_o^2 \omega N_d$$

Tổng quát cho cấu trúc lập phương

$$D_r = \alpha a_o^2 \omega N_d$$

Trong cấu trúc BCC, FCC  $\alpha = 1$



# Sự khuếch tán bởi cơ chế xen kẽ

Xét sự khuếch tán của nguyên tử tạp chất hòa tan xen kẽ

$$D_r = \frac{1}{6} s^2 Z \omega$$

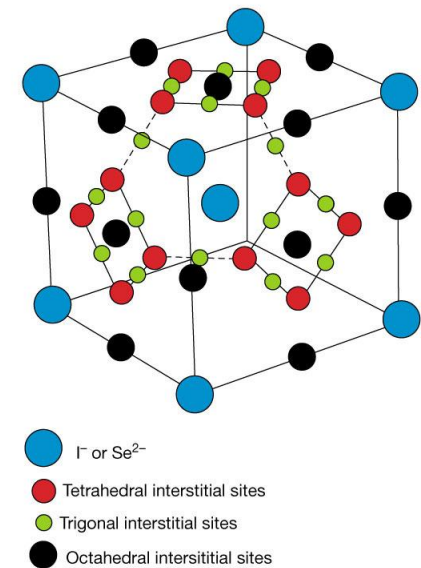
Ví dụ: trường hợp khuếch tán của nguyên tử O tan xen kẽ trong kim loại.

Xét nguyên tử O, N có cấu trúc BCC hòa tan vào kim loại nhóm V (V, Nb, Ta) nằm ở vị trí octahedral.

Trong trường hợp này mỗi nguyên tử xen kẽ có 4 vị trí octahedral lân cận gần nhất  $\rightarrow Z = 4$

Bước nhảy  $s = \frac{a_o}{2}$   $a_o$ : hằng số mạng tinh thể

$$D_r = \frac{1}{6} a_o^2 \omega \Rightarrow \alpha = 1/6$$



## Sự phụ thuộc của nồng độ sai hỏng

Nút khuyết trong chất rắn: nguyên tử khuếch tán có thể nhảy khi vị trí gần kề nó là nút khuyết. Tần số nhảy n/t tỉ lệ với nồng độ nút khuyết.

$$N_d = \exp\left(\frac{-\Delta G_d}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_d}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_d}{RT}\right)$$

$\Delta G$ ,  $\Delta S$ , and  $\Delta H$  là năng lượng tự do Gibbs, entropy, và enthalpy của quá trình hình thành sai hỏng nút khuyết.

$\Delta H_d$  là dương và nồng độ nút khuyết tăng khi nhiệt độ tăng.

Nút khuyết trong

oxit thiếu hụt oxy

$$N_d = [V_{O}^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K_{VO}^{\prime}\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$
$$= \left(\frac{1}{4} K_{VO}^{\prime}\right)^{1/3} \exp\left(\frac{-\Delta H_{VO}^0}{3RT}\right) p_{O_2}^{-1/6}$$

# Sự phụ thuộc nhiệt độ của tần số $\omega$

Tốc độ của dao động đủ năng lượng chứa:

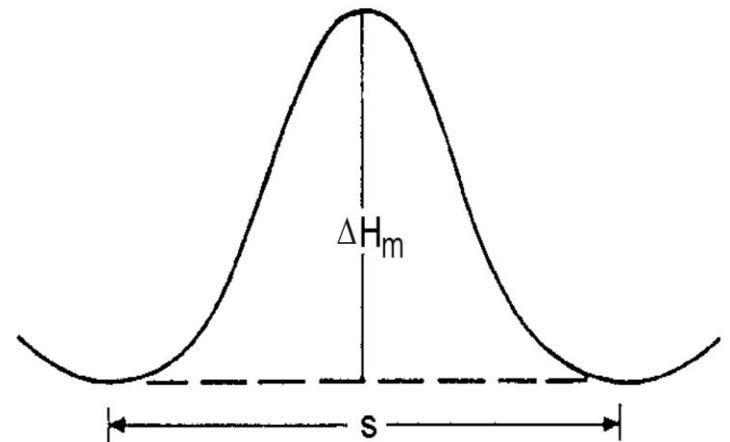
- Tần số dao động  $\nu$

- Năng lượng Gibbs (entropy, enthalpy)

Khi nguyên tử nhảy giữa hai vị trí xác định trong tinh thể thì chúng phải vượt qua được hàng rào biên. Thế năng của nguyên tử khuếch tán từ vị trí này sang vị trí khác được mô tả trong hình

Độ cao hàng rào thế là  $\Delta H_m$ . Mỗi nguyên tử dao động quanh vị trí của nó được biểu diễn bằng phân bố Boltzman, nó đủ năng lượng để vượt qua năng lượng biên. Tần số nhảy tỉ lệ  $\exp(-\Delta H_m/RT)$ .

$$\omega = v \exp \frac{\Delta S_m}{R} \exp \frac{-\Delta H_m}{RT}$$





$$v = (\alpha / a) \sqrt{\Delta H_m / M}$$

$\alpha$ : hệ số phụ thuộc cấu trúc

$a$ : hằng số mạng

$M$ : khối lượng

Một hạt dao động trong giếng năng lượng sẽ dao động nhanh hơn ( $v$  tăng) khi rào thế  $\Delta H_m$  tăng.

Hiệu ứng Meyer-Neldel

# Sự khuếch tán của nút khuyết trong vật rắn

Hệ số khuếch tán ngẫu nhiên

$$D_r = \alpha a_0^2 \omega N_d \quad N_d = \exp\left(\frac{\Delta S_d}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_d}{RT}\right)$$

Tốc độ nhảy

$$\omega = \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_d + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta H_d + \Delta H_m)}{RT}\right)$$

# Sự khuếch tán nút khuyết trong oxit thiếu hụt kim loại

Hệ số khuếch tán ngẫu nhiên

$$D_r = \alpha a_0^2 \omega N_d$$

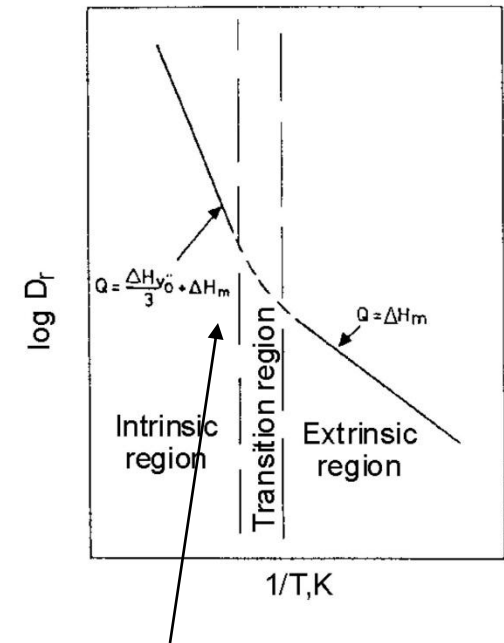
Nồng độ nút khuyết

$$N_d = [v_{\text{O}}^{\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K_{\text{vO}}'\right)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

$$= \left(\frac{1}{4} K_{\text{O}, \text{vO}}'\right)^{1/3} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{vO}}^0}{3RT}\right) p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

Tốc độ nhảy

$$\omega = v \exp \frac{\Delta S_m}{R} \exp \frac{-\Delta H_m}{RT}$$



$$D_r = \alpha a_0^2 v \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6} \exp \frac{\frac{\Delta S_{\text{vO}}^2}{3} + \Delta S_m}{R} \exp \frac{-\left(\frac{\Delta H_{\text{vO}}^0}{3} + \Delta H_m\right)}{RT}$$

Q

# Sự khuếch tán nút khuyết trong oxit pha tạp acceptor

Hệ số khuếch tán ngẫu nhiên

$$D_r = \alpha a_0^2 \omega N_d$$

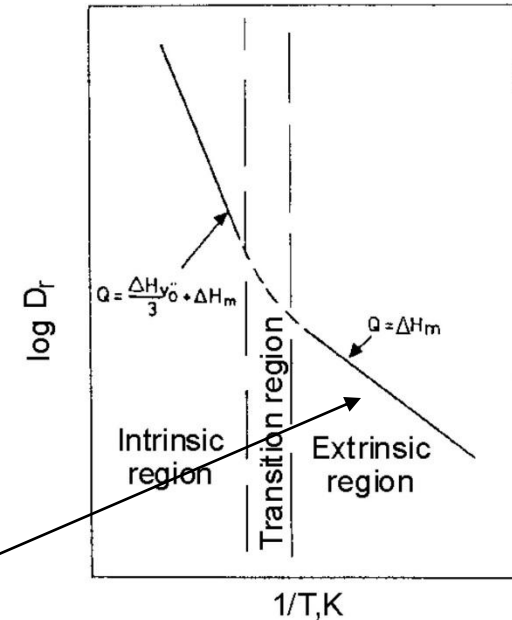
Nồng độ nút khuyết

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = [A_M^{//}]$$

Tốc độ nhảy

$$\omega = \nu \exp \frac{\Delta S_m}{R} \exp - \frac{\Delta H_m}{RT}$$

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu [A_M^{//}] \exp \frac{\Delta S_m}{R} \exp - \frac{\Delta H_m}{RT}$$



# Hệ số khuếch tán của sai hỏng điểm

Hệ số khuếch tán nút khuyết  $D_v = \alpha a_0^2 \omega N$

$N = 1 - N_d$ , thông thường  $N \sim 1$

Mối quan hệ giữa hệ số tự khuếch tán  $D_r$  và khuếch tán nút khuyết  $D_v$ :

$$D_r N = D_v N_d$$

Tổng quát:

$$D_r N = D_d N_d \quad D_d: \text{hệ số khuếch tán sai hỏng điểm.}$$

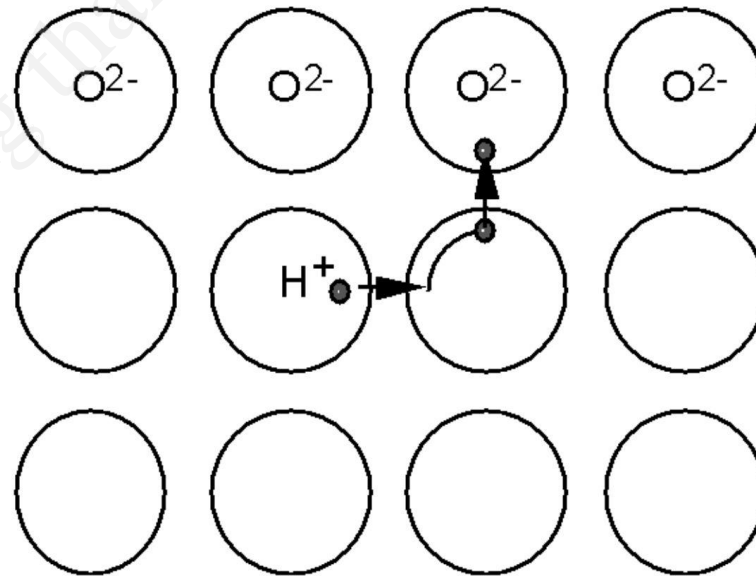
# Sự khuếch tán của proton trong oxit kim loại

Proton kết hợp với ion oxy và hình thành ion hydroxit. Khi proton không còn electron nó sẽ tương tác mạnh với đám mây electron của ion oxit và trong trạng thái cân bằng ion hydroxit sẽ bị đám mây electron hóa trị bao phủ. Liên kết O-H được hình thành có độ dài bé hơn 100pm trong khi bán kính ion oxit 140pm.

Proton có thể khuếch tán theo hai cơ chế: tự do và vehicle

# Cơ chế khuếch tán tự do

Proton nhảy từ 1 ion oxy tới 1 ion liền kề. Sau mỗi lần nhảy proton trong hydroxit quay để định hướng lại trong đám mây electron và tiếp tục nhảy tới phía trước.



## Cơ chế khuếch tán vehicle

Proton dịch chuyển như là 1 hành khách trên 1 ion oxit. Ion hydroxit có thể di chuyển theo cơ chế nút khuyết oxy hoặc như 1 ion hydroxit xen kẽ.

Phân tử nước hoặc ion hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) có thể xem như là vehicle cho sự khuếch tán ion proton