

5. ДИФФУЗИЯ

Диффузия является одним из следствий теплового движения атомов в кристаллической структуре. В результате хаотических перескоков атомов в соседние или междоузельные позиции возникает их направленное перемещение. При обычных температурах диффузионные процессы в твердых телах чаще всего протекают очень медленно. Для их ускорения необходимо нагреть кристалл до относительно высоких температур. Диффузионные потоки в твердых телах анизотропны. В природных условиях следует учитывать диффузионные процессы, так как они протекают в течение длительного геологического времени и нередко при достаточно высокой температуре пород.

5.1. Особенности диффузии в кристаллах

В газе хаотическое тепловое движение атомов при определенных условиях приводит к их усредненному поступательному движению. В кристаллах атомы находятся в строго определенных позициях и хаотически перемещаться по структуре не могут. Несмотря на строгость расположения атомов, ряд физических свойств кристаллов описываются случайными явлениями. Например, благодаря тому, что колебания атомов в структуре кристаллов взаимосвязаны, колебательная энергия отдельного атома может существенно превысить среднюю тепловую энергию. Эти флуктуации энергии носят чисто случайный (хаотический) характер и являются причиной перескока атомов по регулярным и междоузельным позициям. Вероятность перескока атомов по структурным позициям описывается статистическими методами. Статистический подход позволяет относительно просто рассмотреть основные закономерности диффузионных процессов.

Если принять во внимание пространственную структуру кристалла, то становятся понятны некоторые общие кристаллографические особенности процесса диффузии. Прежде всего, диффузия почти всегда осуществляется постепенно, причем длина элементарных «шагов» приблизительно равна расстоянию между атомами (порядка нескольких ангстрем). Атомы движутся отдельными прыжками из одного положения в решетке в другое. В сумме эти элементарные перескоки обеспечивают перемещение атомов на довольно большие расстояния.

Можно выделить несколько типов элементарных перемещений атомов, приводящих к диффузии: движение вакансий, движение атомов внедрения и какой-либо способ взаимного обмена местами между атомами. Геометрически все три указанных механизма вполне возможны, и наблюдаются в реальных кристаллах.

На рис. 5.1 показаны схемы атомных перемещений, необходимых для осуществления диффузии с помощью перечисленных выше способов. Диффузия за счет перемещения вакансий происходит в тех случаях, когда вакансии обмениваются местами с соседними атомами (рис. 5.1, а). При перемещении вакансии от узла 1 через узлы 2 и 3 к узлу 4 атомы, находящиеся в узлах 2, 3 и 4, совершают каждый по одному прыжку. В целом этот процесс зависит от двух факторов: вероятности образования вакансий в кристалле и их последовательного перемещения. Диффузия атомов внедрения также является двухступенчатым процессом (рис. 5.1, б). Сначала атом, находящийся в узле решетки, перескакивает в междоузлие: из положения 1 в положение 2. Далее происходят последовательные перескоки этого атома в ближайшие междоузлия 2–3–4–5–6 и т.д. Диффузия путем обмена мест может осуществляться несколькими различными способами. Возможен одновременный обмен местами двух, трех, четырех или большего числа атомов (рис. 5.1, в и г).

Подробные теоретические расчеты энергии, необходимой для перемещения атомов с помощью одного из трех перечисленных механизмов, показывают, что в

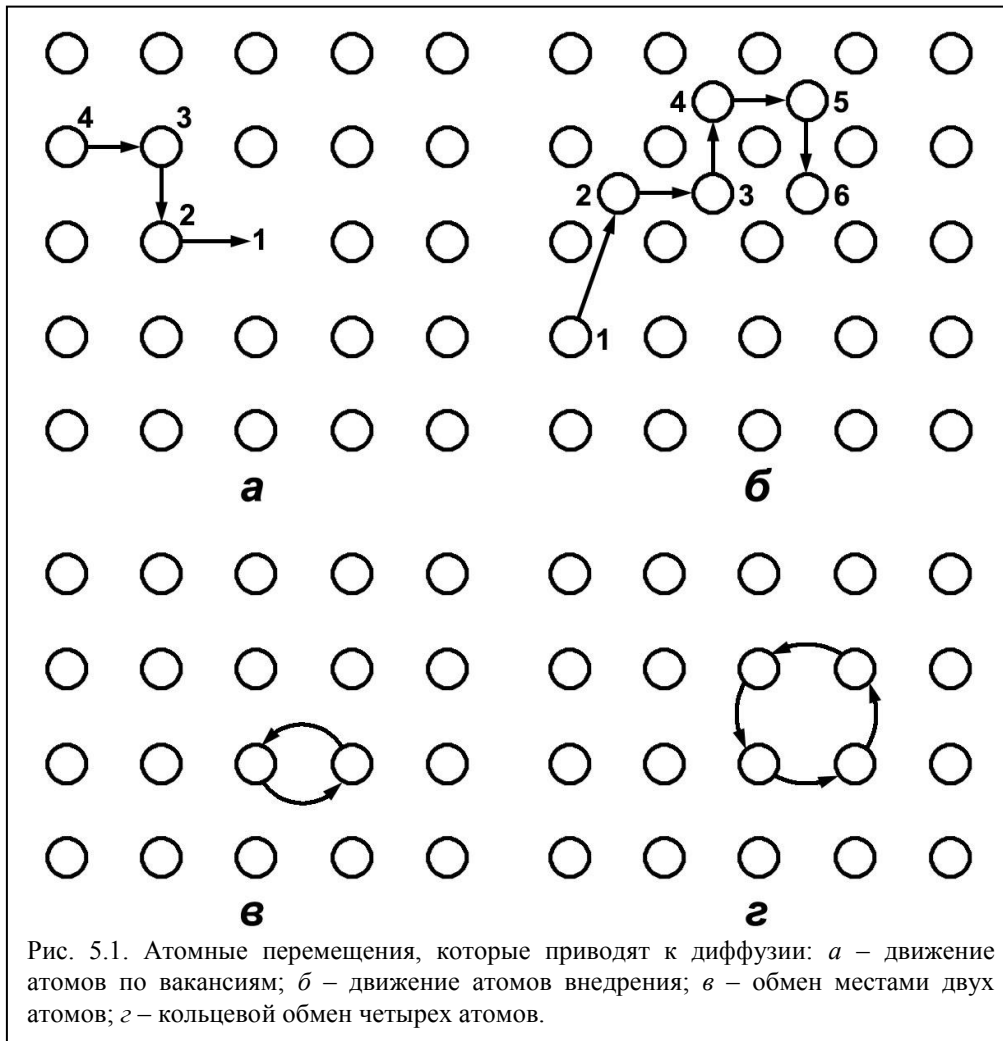


Рис. 5.1. Атомные перемещения, которые приводят к диффузии: *а* – движение атомов по вакансиям; *б* – движение атомов внедрения; *в* – обмен местами двух атомов; *г* – кольцевой обмен четырех атомов.

чистых металлах и сплавах со структурой твердых растворов замещения должна преобладать диффузия за счет движения вакансий, что подтверждено множеством экспериментов. Ситуация аналогична для плотноупакованных структур и структур с наличием вакансионных позиций, например, в алмазе. Однако для твердых растворов внедрения характерна диффузия атомов малого размера, находящихся в междоузлиях основного кристалла.

5.2. Диффузия в твердых растворах внедрения

Скорость диффузии атомов небольшого размера по междоузлиям определяется энергией, необходимой для передвижения атомов внедрения по кристаллической решетке. Элементарный акт диффузии схематически изображен на рис. 5.2, *а*. Междоузлия *а* и *б*, в которых атомы занимают положения равновесия, соответствуют минимуму энергии. Из условий симметрии следует, что максимум энергии достигается в точке *с*, посередине между положениями равновесия. На рис. 5.2, *б* показана зависимость потенциальной энергии атома от его положения вдоль направления движения.

Увеличение энергии кристалла E_m при перемещении атома в среднее положение вызвано главным образом появлением упругих напряжений, возникающих при

прохождении диффундирующего атома через узкое пространство между атомами решетки. Для многих твердых растворов величина E_m составляет около 1 эВ и,

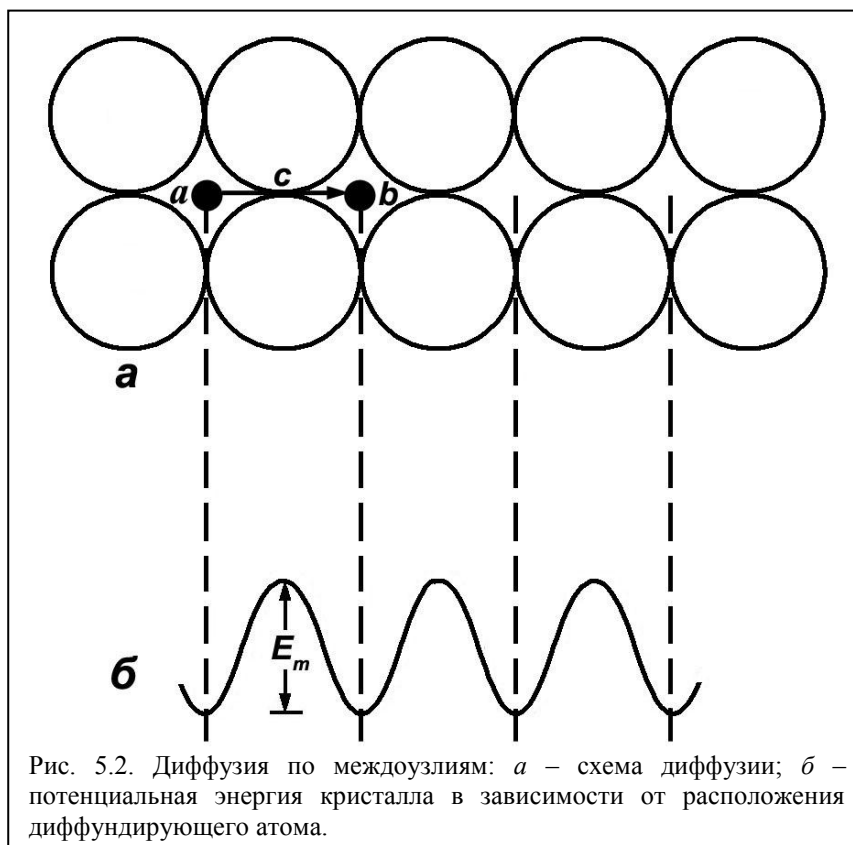


Рис. 5.2. Диффузия по междоузлиям: *a* – схема диффузии; *б* – потенциальная энергия кристалла в зависимости от расположения диффундирующего атома.

поскольку средняя тепловая энергия атома при умеренных температурах не превышает 0.1 эВ, то для преодоления энергетического барьера E_m необходима большая флуктуация энергии. Следовательно, частота прыжков атома из одного междоузлия в другое определяется частотой появления достаточно больших флуктуаций колебательной энергии атома. Скорость перемещения или диффузии атома определяется частотой таких прыжков f_m .

При обычных тепловых колебаниях относительно положения равновесия атом ν раз в секунду «ударяется» о потенциальный барьер. Большую часть времени энергия атома слишком мала для преодоления барьера, но иногда, благодаря флуктуациям, она повышается до величины E_m и атом может перейти через потенциальный барьер. Вероятность того, что атом обладает энергией, необходимой для преодоления барьера, пропорциональна $\exp(-E_m/kT)$, где k – константа Больцмана. Поэтому частота прыжков атома в ближайшее междоузлие решетки (т.е. вероятность того, что один из прыжков будет обладать энергией, достаточной для перескока) по порядку величины составляет $\nu \exp(-E_m/kT)$. Поскольку атом может перепрыгнуть в Z равноценных соседних мест, общая частота перескоков, совершаемых атомом с исходной позиции, равна

$$f_m = Z\nu e^{-E_m/kT}. \quad (5.1)$$

Величина ν имеет порядок 10^{13} Гц. При диффузии по междоузлиям в кристаллах с объемно центрированной кубической структурой $Z = 4$, а в кристаллах с гранцентрированной кубической структурой $Z = 12$. Так как величина f_m экспоненциально зависит от температуры, то частота прыжков быстро возрастает при

нагревании. Например, при диффузии углерода по междоузлиям кристалла железа E_m составляет около 0.9 эВ. Соответственно при комнатной температуре атом углерода совершает приблизительно один прыжок в 25 сек, а при температуре плавления железа (1545° С) – до $2 \cdot 10^{11}$ прыжков в 1 сек.

5.3. Диффузия за счет движения вакансий

В плотноупакованных структурах диффузия осуществляется за счет движения вакансий. Для этого случая также можно получить выражение, определяющее частоту прыжков атома.

Последовательные этапы обмена местами атома и вакансии в плотноупакованной плоской структуре изображены на рис. 5.3. Атом 1 в конфигурации, показанной на рис. 5.3, а, меняется местами с соседней вакансией и переходит в положение, показанное на рис. 5.3, в. Оба расположения атомов (а и в) геометрически эквивалентны, а, следовательно, эквивалентны и энергетически. В промежуточном положении (б) атомы 2 и 3 смещаются со своих нормальных

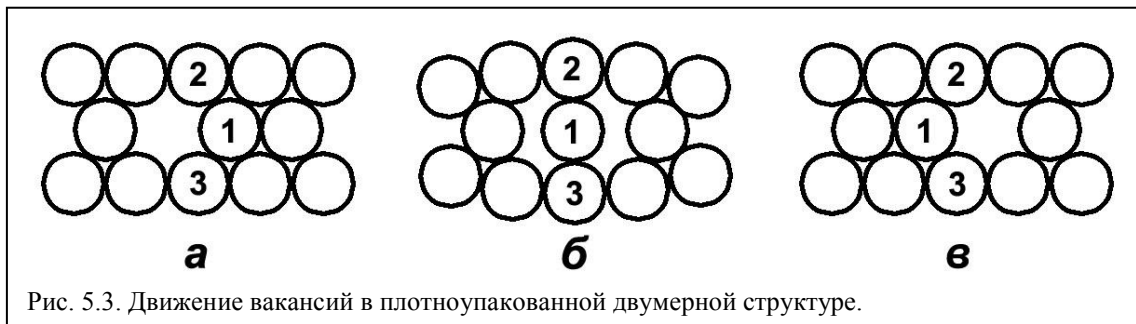


Рис. 5.3. Движение вакансий в плотноупакованной двумерной структуре.

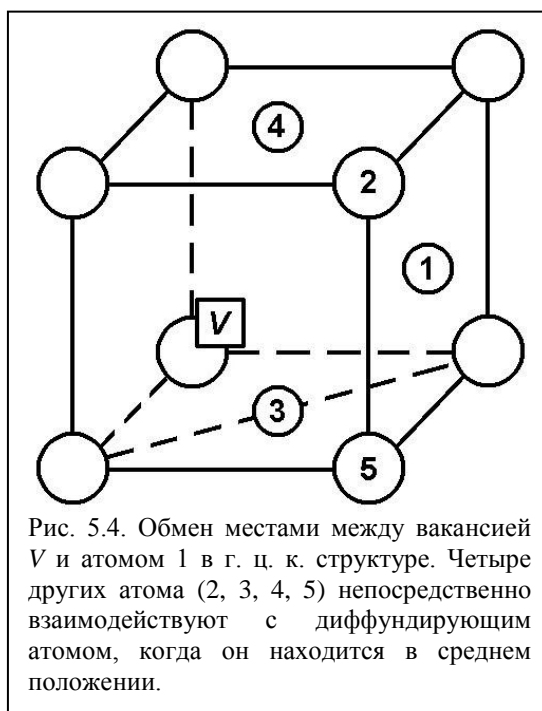
положений, и в этом месте решетка будет обладать значительной упругой энергией. Следовательно, промежуточное положение б соответствует более высокому уровню энергии, чем положения а и в. В целом, описанная картина диффузии очень похожа на диффузию по междоузлиям, однако существуют и некоторые отличия. Движение в пределах одной плоскости не отражает полностью весь процесс обмена местами между вакансией и атомом. Этому обмену препятствуют и другие атомы, находящиеся в соседних атомных плоскостях – выше и ниже плоскости атомов, изображенной на рис. 5.3. Например, в гранцентрированной кубической решетке (рис. 5.4) для обмена вакансии V с атомом 1 необходимо, чтобы диффундирующий атом «протиснулся» между атомами 2, 3, 4 и 5. Зависимость потенциальной энергии атома от смещения атома аналогична зависимости, представленной на рис. 5.2, б, причем отличие заключается только в высоте барьера E_m .

Движение атома, соседнего с вакансией, аналогично процессу диффузии по междоузлиям. Атом ν раз в секунду «ударяется» о потенциальный барьер. Вероятность того, что он обладает энергией, достаточной для преодоления этого барьера, пропорциональна $\exp(-E_m/kT)$. Однако в расчет должен войти дополнительный фактор, учитывающий вероятность того, что ближайшем к атому узле решетки существует вакансия. Эта вероятность определяется выражением $\exp(-E_v/kT)$, где E_v – энергия образования вакансии. Частота прыжков f_m атома из узла в соседнюю вакансию пропорциональна произведению этих факторов и по порядку величины равна

$$f_m = Z\nu e^{-E_m/kT} e^{-E_v/kT} = Z\nu e^{-(E_m+E_v)/kT}, \quad (5.2)$$

где Z – количество равноценных соседних узлов.

Частота f_m сильно зависит от температуры. Для таких металлов, как медь, серебро, железо, обе энергии E_v и E_m равны примерно 1 эВ. Поэтому для них частота



f_m гораздо меньше частоты прыжков при типичной диффузии по междоузлиям (при прочих равных условиях). Например, атом углерода, перемещающийся в структуре железа по междоузлиям, совершает при комнатной температуре примерно один прыжок в 25 сек, а атом цинка, заместивший атом меди в ее решетке и перемещающийся по вакансиям атомов меди, также при комнатной температуре совершит один прыжок лишь в течение тысячи лет.

Приведенные оценки величин (5.1) и (5.2) относятся только к частоте перескоков атомов, однако для дальнейшего описания процесса диффузии требуется оценить величину усредненного перемещения атомов в результате хаотического движения.

5.4. Перемещение атомов на большие расстояния, коэффициент диффузии

Частоты скачков атомов отражают лишь природу элементарных атомных прыжков и не касаются перемещений атомов на большие расстояния, состоящих из множества прыжков. Для решения задачи о движении атомов на большие расстояния необходимо применить статистику сложения последовательности прыжков.

Нужно оценить смещение атома после определенного числа прыжков. Для простоты можно принять условие, что все прыжки одинаковы по длине (равны межатомному расстоянию) и происходят в решетке с высокой степенью симметрии. Предполагается, что движение атома в различных кристаллографических направлениях абсолютно хаотично. Атомы могут перескакивать вперед, назад, вверх или вниз, поэтому нельзя предсказать результирующую траекторию отдельного атома после определенного количества прыжков. С достаточной точностью можно определить только смещение, усредненное по многим диффундирующим атомам. Т.е. рассмотреть макроскопическое перемещение, усредненное не только по времени, но и по числу диффундирующих атомов.

Пусть атом движется вдоль одной прямой и в начальный момент находится в точке 0 (рис. 5.5). Далее атом совершает последовательные прыжки, по длине равные d .



Рис. 5.5. Координаты новых положений атомов для одномерных хаотических прыжков.

Направление каждого прыжка абсолютно хаотично, оно не зависит от любых предыдущих событий. Результирующее расстояние X , которое пройдет атом после n прыжков, равно алгебраической сумме всех отдельных прыжков, т.е.

$$X = d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + \dots + d_n, \quad (5.3)$$

где d_1 – первый прыжок, d_2 – второй и т.д. Очевидно, что расстояние X соответствует произведению длины прыжка d на некоторый множитель, причем это расстояние может быть положительным, отрицательным или равным нулю. На самом деле средняя величина X после множества атомных прыжков в точности равна нулю, хотя диапазон изменения X лежит в пределах от $+nd$ до $-nd$. Это простое среднее есть среднее арифметическое, и равенство этой величины нулю говорит лишь о том, что для одной частицы положительное направление прыжков не имеет никаких преимуществ перед отрицательным. Для описания случайных процессов в ансамбле большого числа частиц применяются статистические методы. В таких системах требуется усреднение по большому числу частиц. В частности, для усреднения тех или иных величин используется среднеквадратичное значение $\overline{X^2}$, которое служит мерой общего расстояния, пройденного атомом от начального положения.

$\overline{X^2}$ – это среднее из значений X^2 для многих атомов, каждый из которых совершил n прыжков. Для X^2 можно написать следующее выражение:

$$X^2 = (d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n)(d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n) = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2 + 2d_1d_2 + 2d_1d_3 + \dots + 2d_1d_n + 2d_2d_3 + \dots + 2d_{n-1}d_n. \quad (5.4)$$

Среднее значение X^2 есть сумма средних величин отдельных слагаемых. Ясно, что каждый из квадратичных членов равен d^2 , так как $|d_1| = |d_2| = \dots = |d_n| = d$. Оставшаяся сумма удвоенных произведений после усреднения движений множества атомов равна нулю, поскольку любой сомножитель d_1, d_2, \dots, d_n с равной вероятностью может быть и положительным, и отрицательным. Следовательно,

$$\overline{X^2} = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2 = nd^2. \quad (5.5)$$

Соотношение (5.5) можно записать в виде

$$\sqrt{\overline{X^2}} = \sqrt{nd^2}. \quad (5.6)$$

Из этого выражения следует, что для того, чтобы среднеквадратичные значения X имели заметную величину количество прыжков должно быть большим, так как величина d мала. Можно рассчитать среднее количество прыжков, которое необходимо совершить для диффузии атома на некоторое макроскопическое расстояние, например,

100 мкм. Из (5.6) следует, что $n = \frac{\overline{X^2}}{d^2}$, где $d \approx 2 \text{ \AA} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ межатомное расстояние в

кристалле. Следовательно, число прыжков n должно быть порядка $0.25 \cdot 10^{12}$.

Уравнение (5.6) можно записать в несколько иной, более удобной форме. Для этого количество прыжков n нужно выразить в виде произведения частоты прыжков

f_m и времени t , необходимого для совершения n атомных прыжков, т.е. $n = f_m t$. Тогда выражение (5.6) преобразуется к виду

$$\sqrt{X^2} = \sqrt{f_m t d^2}. \quad (5.7)$$

Следует отметить, что параметр $f_m d^2$ зависит от свойств материала и от температуры. Эта величина называется коэффициентом диффузии D и определяется как

$$D = \frac{f_m d^2}{2}. \quad (5.8)$$

При подстановке (5.8) в уравнение (5.7) получится

$$\sqrt{X^2} = \sqrt{2Dt}. \quad (5.9)$$

Таким образом, среднеквадратичное расстояние, проходимое диффундирующим атомом, изменяется пропорционально квадратному корню из времени.

В реальных условиях движение атомов редко сводится к перемещениям вдоль одной линии. Обычно атомы совершают прыжки по всем трем направлениям. Если провести аналогичные расчеты среднеквадратичного радиального смещения $(\overline{R^2})^{1/2} = (\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2})^{1/2}$ от начальной точки в любом направлении, то получится

$$(\overline{R^2})^{1/2} = (f_m d^2 t)^{1/2}, \quad (5.10)$$

где f_m – частота, с которой атом изменяет свое положение в решетке, d – шаг вдоль направления R . Во многих задачах трехмерной диффузии интерес представляет только результирующее диффузионное перемещение относительно определенной координаты, хотя атом совершает прыжки и во всех других направлениях. Если кристалл высокосимметричен, то размер элементарных перемещений атома во всех трех направлениях примерно одинаков $\overline{X^2} = \overline{Y^2} = \overline{Z^2}$. Поэтому смещение $\overline{X^2}$ равно

$$(\overline{X^2})^{1/2} = \left(\frac{\overline{R^2}}{3} \right)^{1/2} = \left(\frac{f_m d^2 t}{3} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{f_m d^2 t}. \quad (5.11)$$

Из этого уравнения «трехмерный» коэффициент диффузии определяется по-прежнему как функция частоты скачков f_m и длины прыжка d

$$D = \frac{f_m d^2}{6}. \quad (5.12)$$

В общем случае диффузия анизотропна и коэффициент диффузии D – тензор второго ранга, определяемый как

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{pmatrix}.$$

Для различных твердых тел значения коэффициентов диффузии D при заданной температуре изменяются в широких пределах. Эти изменения почти целиком обусловлены сильными различиями в значениях частот f_m и лишь в слабой степени связаны с изменениями длины прыжка d . При изменении температуры тела параметр d изменяется в пределах одного порядка, в то время как частота флуктуаций энергии колеблющегося атома изменяется на десятки порядков. Коэффициент диффузии D при комнатной температуре может измениться для разных веществ от 10^{-20} до 10^{-50} м²/сек.

Чтобы установить зависимость коэффициента диффузии D от температуры, можно использовать выражение (5.2) для частоты f_m :

$$D = Z \frac{d^2 v}{6} e^{-(E_v + E_m)/kT}. \quad (5.13)$$

Если все параметры, стоящие перед экспоненциальным членом, объединить в коэффициент D_0 , а суммарную энергию $E_v + E_m$ обозначить E_a , то уравнение (5.13) примет вид

$$D = D_0 e^{-E_a/kT}. \quad (5.14)$$

Величина D_0 называется частотным фактором, а E_a – энергией активации. Соотношение (5.14) называется соотношением С.А.Аррениуса. Многочисленными экспериментами установлено, что такая температурная зависимость коэффициента диффузии действительно наблюдается для большинства твердых веществ. Коэффициент D_0 является постоянным, не зависящим от температуры и для разных веществ заключен в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-7} м²/сек, что подтверждается экспериментальными данными. Однако экспериментальные значения D_0 для многих металлов и полупроводников, а также для их сплавов несколько превышают 10^{-5} м²/сек. Для ряда материалов, представляющих практический интерес, энергия активации составляет от 1 до 4 эВ на атом. Некоторые экспериментальные значения D_0 и E_a приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Значения диффузионных констант для некоторых минералов.

Минерал	Ориентация	Диффундирующий элемент	E_a , кДж/моль*	$\ln D_0$, м ² /с	Источник**
β -кварц***	оси c	H	200 (± 20)	-0.854	[10]
β -кварц	оси c	¹⁸ O	142 (± 4)	-10.398 (± 0.272)	[7]
β -кварц	\perp оси c	¹⁸ O	234 (± 8)	-8.000 (± 2.239)	[7]
β -кварц	оси c	¹⁸ O	138.5 (± 19.1)	-10.680 (± 0.955)	[2]
β -кварц	\perp оси c	¹⁸ O	203.7 (± 2.3)	-9.413 (± 0.151)	[2]
α -кварц****	оси c	¹⁸ O	243 (± 17)	-4.538	[4]
β -кварц	\perp (101)	³⁰ Si	230	-9.699	[8]
β -кварц	оси c	³ H ₂ O	100 (± 1.7)	-10.194 (± 0.099)	[13]
Циркон	Неопред.	Pb	142 (± 8)	-11.699	[1]
Акерманит (син.) (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇)	оси c	¹⁸ O	215 (± 51)	-9.026	[14]
Акерманит (син.)	\perp оси c	¹⁸ O	278 (± 33)	-6.328 (± 1.282)	[12]
Диопсид	оси c	¹⁸ O	226 (± 21)	-9.824	[3]
Диопсид	\perp оси c	¹⁸ O	226	-11.553	[3]
Флогопит (Ann ₄ *****)	Порошок	⁴⁰ Ar	242 (± 11)	-4.125 (± 0.514)	[5], [6]
Биотит (Ann ₅₆)	Порошок	⁴⁰ Ar	197 (± 9)	-5.114 (± 0.614)	[9]
Акерманит (син.)	оси c	⁴⁵ Ca	410	-0.301	[11]
Акерманит (син.)	оси c	⁵⁴ Mn	300	-4.569	[11]
Акерманит (син.)	оси c	⁵⁹ Fe	230	-7.377	[11]
Акерманит (син.)	оси c	⁶⁰ Co	230	-7.770	[11]
Акерманит (син.)	оси c	⁶³ Ni	200	-8.301	[11]
Акерманит (син.)	оси c	⁸⁵ Sr	380	-1.745	[11]
Акерманит (син.)	оси c	¹³³ Ra	290	-4.854	[11]

* – часто энергия активации приводится в электронвольтах: $1\text{эВ} = 9.6525 \cdot 10^4$ дж/моль.

**

1. Cherniak D. J., Lanford W.A., and Ryerson R. J., Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford backscattering techniques, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5.5, 1663-1673, 1991.
2. Dennis P.F., Oxygen self-diffusion in quartz under hydrothermal conditions, *J. Geophys. Res.*, 89, 4047-4057, 1984.
3. Farver J. R., Oxygen self-diffusion in diopside with application to cooling rate determinations, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 92, 386-396, 1989.
4. Farver J. R., and Yund R. A., Oxygen diffusion in quartz: Dependence on temperature and water fugacity, *Chem. Geol.*, 90, 55-70, 1991b.
5. Giletti B. J., Studies in diffusion 1: argon in phlogopite mica, in *Geochemical Transport and Kinetics*, edited by Hofmann A. W., Giletti B. J., Yoder H. S., Jr., and Yund R. A., pp. 107-115, Carnegie Institution of Washington, Washington, 1974.
6. Giletti B. J., and Tullis J., Studies in diffusion, IV. Pressure dependence of Ar Diffusion in Phlogopite mica, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 3.5, 180-183, 1977.
7. Giletti B.J., and Yund R.A., Oxygen diffusion in quartz, *J. Geophys. Res.*, 89, 4039-4046, 1984.
8. Giletti B. J., Yund R. A., and Semet M., Silicon diffusion in quartz, *Geol. Soc. Am. Abstr. Prog.*, 8, 883-884, 1976.
9. Harrison T. M., Duncan I., and McDougall I., Diffusion of ^{40}Ar in biotite: temperature, pressure and compositional effects, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4Y, 2461-2468, 1985.
10. Kronenberg A.K., Kirby S.H., Aines R.D., and Rossman G.R., Solubility and diffusional uptake of hydrogen in quartz at high water pressures: implications for hydrolytic weakening, *J. Geophys. Res.*, Y/ 1272:3-12734, 1986.
11. Morioka M., and Nagasawa H., Diffusion in single crystals of melilite: II. Cations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 751-759, 1991a.
12. Ryerson F. J., and McKeegan K. D., Determination of oxygen self-diffusion in Qkermanite, anorthite, diopside, and spinel: Implications for oxygen isotopic anomalies and the thermal histories of Ca-Al-rich inclusions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(17), 1994.
13. Shaffer E. W., Shi-Lan Sang J., Cooper A. R., and Heuer A. H., Diffusion of tritiated water in b-quartz, in *Geochemical Transport and Kinetics*, edited by Hofmann A. W., Giletti B. J., Yoder H. S., Jr., and Yund R. A., pp. 131-138, Carnegie Institution of Wash., Washington, 1974.
14. Yurimoto H., Morioka M. and Nagasawa H., Diffusion in single crystals of melilite: I. oxygen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2387-2394, 1989.

– высокотемпературный кварц;

– низкотемпературный кварц;

Ann – аннитовый минал $\text{KFe}^{2+}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

5.5. Законы диффузии Фика

Впервые математическое описание диффузионных процессов было дано немецким ученым А.Фиком в 1858 г., хотя аналогичные уравнения были выведены десятилетием ранее Ж.Б.Ж.Фурье для анализа тепловых потоков. Исторически изучению перемещений отдельных атомов предшествовал макроскопический способ описания процесса диффузии, основанный главным образом на оценке скорости диффузионного прохождения множества атомов через определенную плоскость в кристалле. Величину этой скорости для простейших геометрических структур можно в значительной степени точно рассчитать.

Для простоты можно рассмотреть движение атомов в простой кубической решетке (на рис. 5.6 показан ее поперечный разрез, параллельный грани куба). Для описания процесса диффузии нужно рассчитать поток вещества через некоторую плоскость, например, А. Поток атомов через плоскость А обусловлен перемещением атомов из прилегающих слоев кристалла. Минимальный по объему слой образован частью кристалла сечением L^2 и толщиной в один атомный слой d (слои 1 и 2 на рис. 5.6). Пусть некоторое количество атомов в каждом слое приходится на долю примеси, например, N_1 в слое 1 и N_2 в слое 2. В процессе диффузии атомы движутся через плоскость А в обоих направлениях. В зависимости от конкретных условий

результатирующий поток атомов направлен либо в одну, либо в другую сторону.

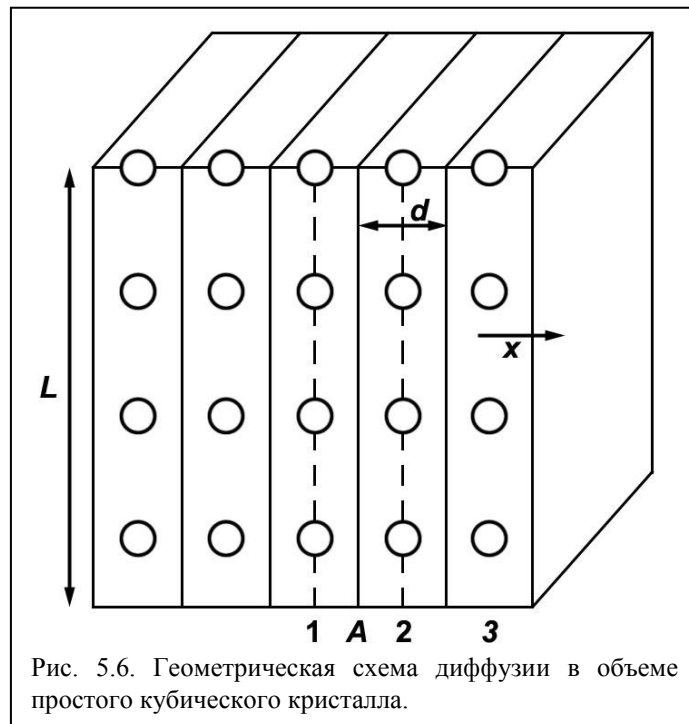


Рис. 5.6. Геометрическая схема диффузии в объеме простого кубического кристалла.

Для удобства расчета можно ввести две новые переменные C_1 и C_2 – объемные концентрации атомов примеси в слоях 1 и 2. Тогда $C_1 = N_1/L^2d$ и $C_2 = N_2/L^2d$, где L^2d – объем выделенного атомного слоя. Частота атомных прыжков (в том числе и примесных атомов) равна f_m . Каждый атом примеси совершает в среднем один прыжок за $1/f_m$ секунд. В первом приближении можно допустить, что атомы могут совершать прыжки либо вправо, либо влево. Другими словами, после одного прыжка атом, находившийся прежде в слое 2, перейдет либо в слой 1, либо в слой 3. Если каждый атом примеси совершит только один прыжок, то при равной вероятности движения влево и вправо половина атомов из числа N_1 , находившихся в слое 1, переместится в каждом направлении. Следовательно, за период $1/f_m$ плоскость A слева направо пересечет $\frac{1}{2}N_1$ атомов. Аналогично за тот же период времени $\frac{1}{2}N_2$ атомов пройдет через плоскость справа налево. Результирующее количество атомов $\frac{dN}{dt}$, проходящих за 1 сек через плоскость A, равно разности между этими двумя потоками

$$\frac{dN}{dt} = \frac{f_m}{2}(N_1 - N_2) = \frac{f_m}{2}L^2d(C_1 - C_2),$$

где dN обозначает результирующее количество атомов, движущихся в направлении слева направо при $C_1 > C_2$.

Концентрации C_1 и C_2 можно приближенно связать друг с другом через градиент концентраций $\frac{\partial C}{\partial x}$:

$$C_2 = C_1 + \frac{\partial C}{\partial x} dx, \quad dx = d$$

$$C_1 - C_2 = -\frac{\partial C}{\partial x} d.$$

Тогда

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f_m}{2} L^2 d^2 \frac{\partial C}{\partial x},$$

или

$$\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -\frac{f_m d^2}{2} \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Так как $\frac{f_m d^2}{2} = D$, то

$$\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x}.$$

В левой части последнего равенства указано число частиц, проходящих через единицу площади в единицу времени. Эта величина называется плотностью потока и обозначается J . Уравнение для плотности потока вещества, возникающего в данных условиях в момент времени t , будет иметь вид

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t, \quad (5.15)$$

где $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$ – градиент концентрации, перпендикулярный к поверхности, через которую

измеряется поток. Так формулируется первый закон диффузии Фика – плотность потока вещества вдоль некоторого направления прямо пропорциональна коэффициенту диффузии и градиенту его концентрации вдоль этого направления. Коэффициент диффузии D равен плотности потока со знаком минус при градиенте концентрации, равном единице. Если $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t = 0$, то $J = 0$, что удовлетворяет требованию об

отсутствии результирующего потока атомов в гомогенной системе. Выше рассмотрен одномерный случай – диффузия вещества вдоль одного направления, в котором есть градиент концентрации. Если градиенты концентрации диффундирующего элемента вдоль других перпендикулярных направлений не равны нулю, то плотность потока вещества вдоль любого направления линейно зависит от трех градиентов (в рамках теории линейной необратимой термодинамики):

$$J = -D_{xx} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) - D_{xy} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) - D_{xz} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

Первый закон Фика в приведенном виде корректен в отсутствии зависимости коэффициента диффузии от концентрации диффундирующего вещества. В некоторых случаях (например, в твердых растворах, расплавах) $D_i = f(c_i)$, что связано с влиянием других компонентов, поэтому утверждение, что градиент концентрации приведет к видимому потоку, следует заменить более строгим утверждением, что градиент химического потенциала приведет к видимому потоку. При малых концентрациях, когда выполняется закон Генри, диффузия в пределах одной фазы описывается первым законом Фика, так как μ_i пропорционален c_i .

Первый закон Фика описывает плотность потока вещества в кристалле при наличии градиента концентрации данного вещества. Но этого недостаточно для полного описания диффузии в твердых телах. Поскольку градиент концентрации диффундирующего вещества может меняться вдоль направления диффузии, то и

величина потока вещества также будет меняться. В результате этого концентрация диффундирующего вещества в отдельных слоях будет меняться вдоль направления диффузии в зависимости от времени диффузии. Второй закон, необходимый для описания изменения концентрации диффундирующего вещества в элементарном объеме, выводится из уравнения (5.15) и принципа сохранения количества вещества. Для этого нужно рассмотреть изменение концентрации вещества в некотором слое кристалла между плоскостями x_1 и $x_1 + dx$, учитывая, что поток вещества на одной границе слоя не равен потоку на его другой границе (рис. 5.7). Пусть зависимость концентрации C растворенного компонента от расстояния x подобна изображенной на рис. 5.7, а. Поскольку $\frac{\partial C}{\partial x}$ в точке x_1 больше, чем $\frac{\partial C}{\partial x}$ в точке $x_1 + dx$, то, очевидно, что $J(x_1)$ будет больше, чем $J(x_1 + dx)$ (рис. 5.7, б). Если $J(x_1) > J(x_1 + dx)$, то из закона сохранения количества вещества следует, что концентрация растворенного компонента в слое между x_1 и $x_1 + dx$ должна возрасти. Рассматривая элементарный объем

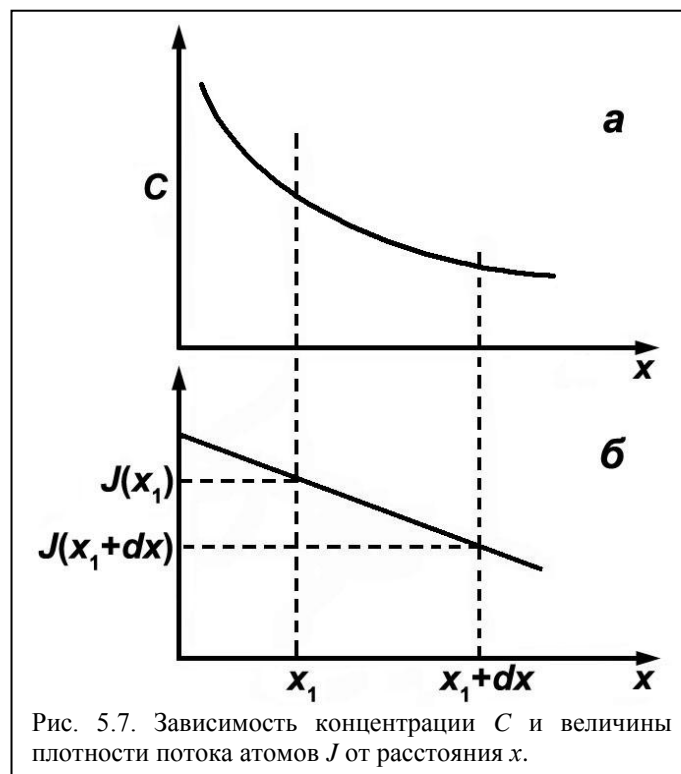


Рис. 5.7. Зависимость концентрации C и величины плотности потока атомов J от расстояния x .

$\Delta V = \Delta S \cdot dx$ с единичной поверхностью $\Delta S = 1$, перпендикулярной направлению x , и толщиной dx , можно получить выражение для скорости изменения концентрации $\frac{\partial C}{\partial t}$:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)dx = J(x_1) - J(x_1 + dx). \quad (5.16)$$

Следует подчеркнуть, что в уравнении (5.16) слева указано изменение количества вещества в единичном объеме в единицу времени, которая должна равняться разности плотности потоков. Если толщина dx мала, то поток $J(x_1 + dx)$ может быть связан с $J(x_1)$ следующим выражением:

$$J(x_1 + dx) = J(x_1) + \left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{x_1} dx. \quad (5.17)$$

Таким образом,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J(x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (5.18)$$

В уравнении (5.18) использовано предположение, что коэффициент диффузии D не зависит от x , т.е. является постоянной величиной. Полученное соотношение является вторым законом Фика для одномерной диффузии в дифференциальной форме. Он гласит о том, что скорость изменения концентрации вещества в некотором слое пропорциональна второй производной от концентрации по координате.

Существует несколько типичных случаев диффузии вещества:

- стационарная диффузия (концентрация диффундирующего вещества на границах слоя поддерживается постоянной);
- диффузия из постоянного источника в полубесконечный слой;
- диффузия из непостоянного источника (гомогенизация слоя вещества, перераспределение диффундирующего вещества в пределах слоя).

Стационарная диффузия. Пусть на одной поверхности тонкой пластины поддерживается постоянно высокая концентрация примеси, а на другой постоянно низкая. Это означает, что с одной стороны пластины есть мощный источник диффундирующего вещества. С другой стороны пластины концентрация диффундирующего вещества ниже и поддерживается на постоянном уровне за счет большого коэффициента диффузии, конвекции или других причин. В начальный момент времени концентрация диффундирующего вещества в объеме пластины может быть близка к нулю. Однако по прошествии определенного периода времени количество примеси, покидающей некоторый элементарный объем, равно количеству вновь поступающей примеси. При этих условиях $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ в каждой точке пластины, что соответствует стационарному состоянию.

Если $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, то

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0$$

или

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = \text{const.}$$

Если D не зависит от x , то градиент $\frac{\partial C}{\partial x}$ по всей толщине пластины одинаков, т.е. зависимость концентрации от координаты x линейна. Эту модель можно использовать для описания диффузии через тонкие слои. Такими слоями могут быть тонкие пленки на поверхности минералов, специальные покрытия на различных изделиях и др.

Диффузия из постоянного источника. В этом случае диффузия происходит в полубесконечный слой на границе двух твердых тел, причем концентрация диффундирующего вещества в одном слое-источнике существенно превышает концентрацию в другом полубесконечном слое и в результате диффузии не происходит заметного обеднения источника.

Диффундирующее вещество поступает в полубесконечное тело через плоскость $x = 0$, так что поверхностная концентрация C_0 поддерживается постоянной. Начальная концентрация диффундирующего вещества в полубесконечном слое равна нулю. Таким образом, граничными условиями задачи являются:

$$C(x, t) = C_0, \text{ при } x = 0, \text{ для всех } t,$$

$$C(x,t) = 0, \text{ при } x > 0 \text{ и } t = 0,$$

$$C(x,t) = C_0, \text{ при } x > 0 \text{ и } t \rightarrow \infty.$$

Решением уравнения (5.18) при этих условиях будет:

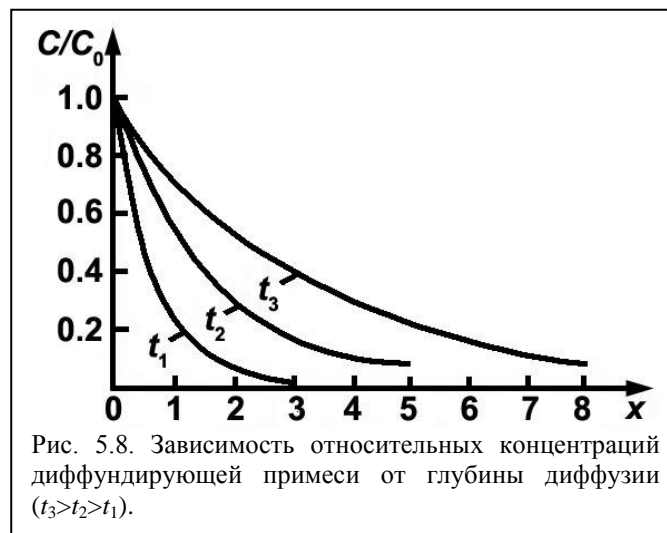
$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-z^2) dz \right], \quad (5.19)$$

где z – постоянная интегрирования. Уравнение (5.19) можно записать в ином виде

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (5.20)$$

где erf – сокращенная форма записи функции ошибок, а erfc – дополнительной функции ошибок. Распределение концентрации $C(x,t)$, как это видно из (5.20), определяется тремя величинами: C_0 , D и временем диффузии t . На рис. 5.8 приведены распределения примесей для трех различных значений времени диффузии.

Выражение (5.20) позволяет экспериментально измерить коэффициент диффузии. Из эксперимента (например, с применением метода меченых атомов) определяется вид концентрационной зависимости $\frac{C}{C_0} = f(x)$, из которой для



определенного x находится отношение $\frac{C}{C_0}$, равное в соответствии с формулой (5.20)

$1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = 1 - \operatorname{erf}(y)$. Зная $\operatorname{erf}(y)$, по таблицам или с помощью расчета находят

$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, откуда при известных x и t определяется коэффициент диффузии D для данной температуры.

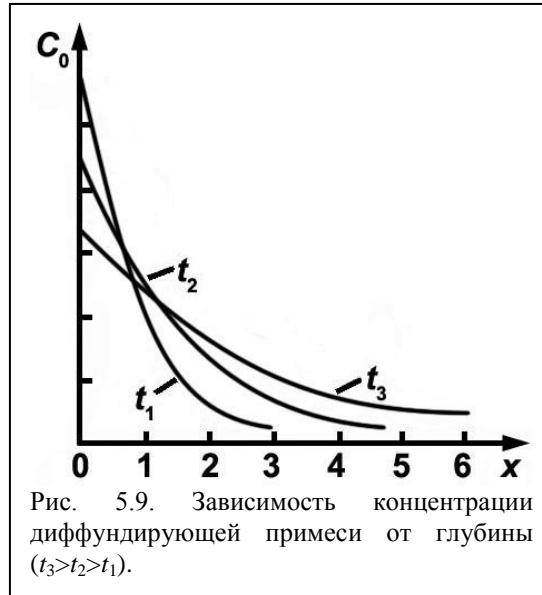
Диффузия из непостоянного источника. Источник толщиной h располагается на поверхности $x = 0$ полубесконечного тела. Существенное отличие от предыдущего случая состоит в том, что источник диффундирующего вещества содержит конечное количество примеси, т.е. начальное ($t = 0$) распределение примеси задано в виде

$$C(x,0) = \begin{cases} C_0, & 0 \leq x \leq h \\ 0, & h \leq x \leq \infty \end{cases}.$$

Если h устремить к нулю и учесть, что $C_0 h = Q_0$ есть начальное количество вещества в слое, отнесенное к единице площади слоя, то решение второго уравнения Фика (5.18) будет иметь вид:

$$C(x,t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (5.21)$$

На рис. 5.9 представлен ряд зависимостей (5.21) для различных значений времени диффузии. При сравнении кривых на рис. 5.8 и 5.9 можно заметить, что в первом случае концентрация вблизи поверхности не зависит от времени диффузии, тогда как во втором поверхностная концентрация непрерывно убывает.



Если построить, исходя из экспериментальных данных, график зависимости $\ln C(x,t)$ от x^2 , то, согласно (5.21), получается прямая:

$$\ln C(x,t) = \ln \frac{Q_0}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt},$$

угол наклона которой равен

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4Dt}.$$

Зная $\operatorname{tg} \alpha$ и время диффузии t , можно найти коэффициент диффузии D .

Таким образом, исследование процессов диффузии как из постоянного, так и из непостоянного источника позволяет измерить коэффициент диффузии при некоторой температуре. В то же время для характеристики процесса диффузии независимо от условий опытов, в частности, температуры, необходимо вычислить предэкспоненциальный множитель D_0 и энергию активации E_a , используя соотношение Аррениуса (5.14). Для расчета D_0 и E_a достаточно измерить коэффициенты диффузии при двух температурах. Однако для повышения точности измерения коэффициентов диффузии проводят при нескольких температурах и строят следующую зависимость:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{kT}. \quad (5.22)$$

График зависимости $\ln D$ от $1/kT$ представляет собой прямую, наклон которой

равен величине энергии активации диффузии, а постоянный член $\ln D_0$ позволяет рассчитать значение частотного фактора D_0 .

Величина энергии активации самодиффузии различных элементов изменяется в широких пределах. Статистический анализ данных для большого числа элементов показывает, что для энергии активации самодиффузии справедливо простое соотношение: $Q = 18RT_{пл}$, где $R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_{пл}$ – температура плавления в градусах Кельвина. Так, для золота энергия активации $Q = 2 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ ($T_{пл} = 1336 \text{ К}$), что достаточно хорошо совпадает со значением $Q = 1.9 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$, полученным из экспериментов с применением метода меченых атомов.

Диффузия возникает не только при наличии в среде градиента концентрации (или химического потенциала). Под действием внешнего электрического поля происходит диффузия заряженных частиц (электродиффузия), действие поля тяжести или давления вызывает бародиффузию, в неравномерно нагретой среде возникает термодиффузия.

Диффузионные процессы важны для описания процессов испарения и конденсации, растворения кристаллов и их кристаллизации. Среди многих геологических применений теории диффузии ее использование в геохронологии очень важно (достаточно детальный обзор опубликован S.Chakraborty*). Для корректной интерпретации данных изотопной геохронологии коэффициенты диффузии должны быть хорошо известны, чтобы диффузионные потери родительских и дочерних продуктов могли быть сопоставлены с термической историей пород и позволили определить время кристаллизации минералов, а также моменты вторичных геологических процессов. Большое внимание было уделено исследованию акцессорных минералов – циркона, монацита, апатита, рутила, титанита. Эти минералы в определенной степени являются концентраторами U и/или Th и используются для U-Th-Pb изотопного датирования. Многие акцессорные минералы обладают высокой термической устойчивостью и сохраняют информацию о периодах их роста в ходе различных этапов пород. При этом химически и изотопно однородные области могут быть микронного уровня и в этом случае учет диффузионных процессов особенно важен. Для целей геохронологии были детально измерены коэффициенты диффузии Pb в апатите, титаните, рутиле, цирконе, монаците, полевом шпате, пироксенах и ряде других минералов. Изучение диффузии родительских изотопов U, Th, а также Hf и некоторых редкоземельных элементов в цирконе позволила применить эти данные в геохронологии и изотопной геологии. Было отмечено, что скорость диффузии уменьшается при увеличении заряда иона и увеличении его ионного радиуса при постоянном заряде.

Коэффициент диффузии экспоненциально растет с ростом температуры, поэтому при снижении температуры пород наступает момент, когда диффузионные процессы принято считать очень медленными и их можно не учитывать. Эту температура называется температурой закрытия системы, состоящей из минерала и диффундирующего элемента. Температуры закрытия разных систем существенно отличаются. В таблице 5.2 приведены некоторые примеры.

Табл. 5.2. Температуры закрытия некоторых систем.

Минерал	Метод	Температура, °C
Циркон	U-Pb	>800

* S.Chakraborty. Diffusion in solid silicates: a tool to track timescales of processes comes of age. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2008. 36:153–90

Монацит	U-Pb	>800
Титанит (сфен)	U-Pb	600
Гранат	Sm-Nd	>550
Роговая обманка	K-Ar	500
Мусковит	Rb-Sr	500
Мусковит	K-Ar	350
Апатит	U-Pb	350
Биотит	Rb-Sr	300
Биотит	K-Ar	280
K полевой шпат	K-Ar	200

Отсюда видно, что K-Ar и Rb-Sr методы позволяют измерить время, прошедшее с момента последнего остывания геологического объекта до температуры закрытия, а не абсолютный возраст.

Фракционирование изотопов кислорода в кристаллах, флюидах и газовой фазе может нести информацию о палеотемпературах и наличии жидкой воды на ранних стадиях развития Земли. Для уточнения отражает ли измеренное фракционирование изотопов кислорода физико-химические условия ранних этапов или является следствием более позднего преобразования необходимо знание диффузионного поведения кислорода. В частности, было показано, что диффузия кислорода в цирконе, как и в большинстве силикатов, происходит быстрее в гидротермальных условиях, чем в сухих системах. Таким образом, циркон в сухих условиях сохранит информацию о фракционировании изотопов кислорода при более высоких температурах и большем возрасте пород.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные механизмы диффузии атомов в кристалле?
2. Чем отличается вероятность движения атомов по междоузлиям от движения по вакансиям?
3. От чего зависит частота перескоков атомов при диффузии?
4. От чего зависит коэффициент диффузии?
5. Как зависит расстояние, проходимое диффундирующим атомом, от времени?
6. Какой процесс описывает первый закон Фика?
7. Какой процесс описывает второй закон Фика?
8. Как можно измерить коэффициент диффузии?
9. Как изменяется концентрация диффундирующего вещества на поверхности кристалла в случае диффузии из постоянного источника?
10. Как изменяется концентрация диффундирующего вещества на поверхности кристалла в случае диффузии из непостоянного источника?