

CORRELATIE BIJ DIFFUSIE VIA VACATURES IN VASTE STOFFEN

Verslag van het afstudeerwerk
verricht onder leiding van
prof. dr. M.J. Druyvesteyn

C.A. Pistorius

april 1962

<u>Inleiding</u>	1
<u>I Klassiek diffusie-beeld</u>	
1. Wetten van Fick	2
2. Diffusiecoëfficiënt	3
3. Bezwaren	5
<u>II Thermodynamisch beeld</u>	
1. Kruiseffecten	7
2. Thermodynamica van irreversibele processen	8
3. Formulering voor materiële transport	11
<u>III Correlatiebegrip</u>	
1. Diffusiecoëfficiënt volgens Einstein	13
2. Correlatie voor zelfdiffusie	15
3. Correlatie voor diffusie van B-atomen	21
<u>IV Diffusiebeeld van R. Kikuchi</u>	
1. Veronderstellingen	22
2. Diffusiecoëfficiënt	25
<u>V Correlatieberekening voor zeer verdunde oplossingen volgens Compaan</u>	
1. Correlatiefactor voor k.r.g. rooster	31
2. Diffusiecoëfficiënt voor zeer verdunde oplossingen	35
<u>VI Vergelijking der diffusiebeelden van Kikuchi en Compaan (Lidiard)</u>	37
<u>VII Het nut van de correlatiefactor</u>	
1. Eerste benadering voor de concentratieafhankelijkheid voor chemisch homogene k.r.g. metalen	39
2. Vertaling der gevonden resultaten van het k.r.g. rooster in het k.v.g. rooster	42
3. Beschouwing der resultaten	45
Appendix	48
Literatuurlijst	51

Inleiding

Voor een bepaald soort deeltjes kan men een diffusiecoëfficiënt definiëren met behulp van het gemiddelde van het kwadraat van de verplaatsingen der deeltjes gedurende een zeker tijdsverloop. Deze diffusieconstante is allesbepalend voor zelfdiffusiestromen in materialen die uit één of uit meerdere componenten zijn opgebouwd.

Voor diffusiestromen als gevolg van een concentratiegradiënt van de componenten worden in het algemeen de transportvergelijkingen gecompliceerder. Ook dan echter kan van genoemde diffusieconstante nog met voordeel gebruik gemaakt worden.

Een ruwe eerste benadering voor deze diffusieconstante kan gevonden worden door te veronderstellen dat de opeenvolgende sprongen der deeltjes helemaal ongecorreleerd zijn.

Dit was tot voor enige jaren de algemeen gebruikelijke gang van zaken. Het blijkt echter vaak vrij eenvoudig voor het correlatie-effect te corrigeren.

Voor zuivere zelfdiffusie wordt voor de correlatiefactor een waarde gevonden die vrijwel gelijk is aan 1, voor zelfdiffusie in legeringen en voor diffusie in een concentratiegradiënt d.e.t. kan de factor wel waardenaannemen kleiner dan $1/4$. Er wordt nu zowel voor k.r.g. als k.v.g. roosters een eerste benadering gegeven voor de concentratie-afhankelijkheid van deze correlatiefactor, waarbij wordt uitgegaan van het vacature-mechanisme.

I Klassiek diffusie-beeld

I.1 De wetten van Pick

Reeds lang voor 1900 vormden de beide wetten van Pick de grondvergelijkingen voor de diverse diffusieverschijnselen. Beperken we ons tot één coördinaat x en noemen we het aantal atomen van het soort i per volume-eenheid N_i dan zijn de vergelijkingen zoals bekend:

$$j_i = - D_i \text{ grad. } N_i \tag{1}$$

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 N_i}{\partial x^2} \tag{2}$$

Bij berekeningen aan de Brownse beweging van in vloeistoffen gesuspendeerde deeltjes vond Einstein ¹⁾ eveneens de laatste vergelijking. De wiskundige uitdrukking, die hij voor D_i vond, komt onder III.1 nader aan de orde.

Op de beide genoemde vergelijkingen valt natuurlijk niets aan te merken, wanneer men zich maar goed rekenschap geeft van het zuiver fenomenologisch karakter ervan. Om tot een atomaire interpretatie van D te komen, gaf Einstein in 1905 een eerste hint; hij schreef toen: "An diese Entwicklung lässt sich noch eine wichtige Ueberlegung anknüpfen. Wir haben angenommen dass die einzelne Teilchen alle auf dasselbe Koordinatensystem bezogen sein. Dies ist jedoch nicht nötig, da die Bewegungen der einzelne Teilchen voneinander unabhängig sind".

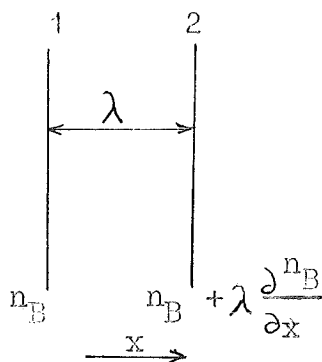
Al geldt dit uiteraard alleen voor deeltjes in zeer verdunde oplossing, toch zal blijken dat het beschouwen van de diffunderende deeltjes afzonderlijk van groot belang is voor een correcte formulering van de diffusiecoëfficiënt.

I.2 Diffusiecoëfficiënt

Zo gauw D niet meer fenomenologisch gezien wordt, maar in atomaire grootheden wordt uitgedrukt, moet men natuurlijk erg op zijn quivive zijn. Ter illustratie hiervan zullen we een tot voor kort nog officieel gebezigde afleiding geven van de diffusiecoëfficiënt voor zeer verdund substitutioneel opgeloste B-atomen. Deze atomen worden aangenomen zich slechts via het enkelvoudig vacaturemechanisme door de matrix van A-atomen te bewegen.

Een atoom kan zich hier dus alleen verplaatsen door in een lege naburige roosterplaats (vacature) te springen.

De stroom van B-atomen in de x-richting, tussen de 2 naburige vlakken gemeten, is gelijk aan het aantal B atomen dat van vlak 1 naar een buurvacature in vlak 2 springt, verminderd met het aantal dat in omgekeerde richting springt.



$$\begin{aligned}
 j_{B_x} &= n_B \cdot \frac{1}{2} \nu_{Bx} - \left(n_B + \lambda \frac{\partial n_B}{\partial x} \right) \cdot \frac{1}{2} \nu_{Bx} \\
 &= - \frac{1}{2} \lambda \cdot \nu_{Bx} \cdot \frac{\partial n_B}{\partial x} \\
 &= - \frac{1}{2} \lambda^2 \cdot \nu_{Bx} \cdot \frac{\partial c_B}{\partial x}
 \end{aligned}$$

$$\text{zodat } D_x = \frac{1}{2} \lambda^2 \cdot \nu_{Bx} \quad (3)$$

Hierin is

n_B = aantal B-atomen per oppervlakte-eenheid

ν_{Bx} = gemiddelde sprongfrequentie van een B-atoom in horizontale richting (de helft van de sprongen naar rechts en de helft naar links, vandaar de factor $\frac{1}{2}$).

λ = afstand der beide vlakken

Voor ν_{Bx} schrijft men gewoonlijk $\nu_{Bx} = C \cdot e^{-\frac{Q_m + Q_{vB}}{kT}}$,

waarin met Q_m (m = mobility) bedoeld wordt de energiehogte van de pas die het B-atoom moet passeren om op een vacante buurplaats te komen en waarin met Q_{vB} de vormingsenergie

wordt bedoeld voor zo'n aan een B-atoom gebonden vacature.

Dat de interpretatie van D als gegeven in vgl. (3) mank kan gaan, moge blijken uit de conclusie die men zou moeten trekken voor het geval ν_B zeer groot zou worden. Dan zou nl. D en daarmee ook de massastroom zeer groot worden. In feite behoeft een B-atoom zicheetter, al wisselt het nog zo snel van plaats met een naburige vacature, niet of nauwelijks te verplaatsen (dit hangt o.a. af van de frequentie waarmee de andere atomen (A-atomen) in genoemde vacature springen). We zullen verderop zien, dat dit bezwaar door het invoeren van een zgn. correlatiefactor wordt opgeheven.

1.3 Bezwaren

Beperken we ons in het vervolg tot zelfdiffusie en diffusie van substitutioneel opgeloste atomen in metalen, dan mag het vacature-mechanisme voor verreweg het meest waarschijnlijke gehouden worden.

Houden we vast aan de eis de diffusiecoëfficiënt als een zuiver atomaire grootheid te willen blijven interpreteren, dan treden enkele ernstige bezwaren tegen Fick's wetten naar voren.

a. Het eerste bezwaar is wel dat Fick's eerste wet (1) de indruk wekt dat de drijvende kracht voor massastroom steeds gevormd wordt door de gradiënt van de desbetreffende concentratie. Tegenwoordig wordt algemeen als de eigenlijke drijfveer ("kracht") voor massatransport het streven naar een homogene thermodynamische potentiaal G over het hele rooster gezien. Door deze of gene uitwendige oorzaak vertoont G nu een gradiënt, doordat een of meerdere chemische potentialen μ_i een gradiënt hebben, immers ²⁾

$$G = N_A \mu_A + N_B \mu_B + N_C \mu_C \dots\dots$$

Hierin is

$$\mu_A = \frac{\partial G}{\partial N_A}, \mu_B = \frac{\partial G}{\partial N_B} \dots\dots$$

waarbij N_i = aantal i -atomen per volume-eenheid.

Voor kleine gradiënten van μ_i is de massastroom hiermee recht evenredig.

Alleen voor het bijzondere geval waarbij het beschouwde materiaal chemisch homogeen is, zodat de atomen een soort Brownse beweging uitvoeren, is voor de gradiënt van μ_i slechts de mengentropieterm van belang (zie hoofdstuk III)

Hier wordt dan ook rechtstreeks Fick's eerste wet gevonden.

Bijvoorbeeld bij zelfdiffusie van kleine concentraties

tracers, waar op elk traceratoom (index i) de genoemde kracht gradiënt μ_i werkzaam is:

$$j_i = -M_i N_i \text{ grad. } \mu_i \quad (M_i = \text{beweeglijkheid}) \quad (4)$$

Hierin is $\mu_i = \mu_0 + kT \ln \frac{N_i}{N}$, zodat (4) overgaat in

$$j_i = -M_i kT \text{ grad. } N_i = -D_i \text{ grad. } N_i$$

- b. Een ander bezwaar tegen Fick's wetten is, dat de zgn. diffusie constante vrijwel steeds concentratie-afhankelijk blijkt te zijn. Om hierin inzicht te krijgen, moet het mechanisme van de diffusie nader onder de loupe genomen worden.
- c. Het grootste bezwaar is echter wel dat zelfs na invoering (volgens 3a) van de gradiënt van de chemische potentiaal, in plaats van de betreffende concentratiegradiënt, in Fick's eerste formule nog de zgn. kruistermen worden verwaarloosd. Zoals in II nog zal blijken, mogen de transportbijdragen als gevolg van de gradiënten van andere componenten niet zonder meer worden terzijde geschoven.

II Thermodynamisch beeld

II.1 Kruiseffecten

Bij tal van verschijnselen kunnen we overduidelijk zien, dat een bepaald transport veroorzaakt wordt door een drijvende kracht, die schijnbaar hiermee niets van doen heeft. Bijvoorbeeld:

- het Peltier-effect, waar als gevolg van een temperatuurgradiënt een concentratiegradiënt ontstaat.
- het Soret-effect, waar als gevolg van een temperatuurgradiënt een concentratiegradiënt ontstaat.
- het Dufour-effect, waar omgekeerd een temperatuurgradiënt ontstaat tengevolge van een concentratiegradiënt.

Het is vanwege dit soort verschijnselen dat men voorzichtiger is geworden met het veronachtzamen van kruistermen. Wanneer de voor het fysisch gevoel totaal verschillende grootheden reeds zo sterk gecorreleerd zijn, is het voorzeker onverantwoord volkomen gelijkwaardige grootheden, als de gradiënten van de chemische potentialen van de diverse componenten van een materiaal toch zijn, te scheiden.

II.2 Thermodynamica van irreversibele processen (S.R. de Groot³⁾)

De klassieke thermodynamica geldt zoals bekend slechts daar, waar sprake is van thermo-statisch evenwicht. Transportverschijnselen, ook al zijn ze stationair, vallen hier dus uiteraard buiten.

Het is nu de grote verdienste van de thermodynamica voor irreversibele processen, dat voor niet al te grote afwijkingen van de evenwichtstoestand toch de thermodynamische formuleringen bruikbaar worden gemaakt.

Ook buiten het thermodynamisch evenwicht wordt de geldigheid van de hoofdwet aangenomen:

$$TdS = dU + PdV - \sum_i \mu_i dM_i \quad (5)$$

met dien verstande dat grootheden als S en T nu gedefinieerd zijn als de plaatselijke evenwichtswaarden die bereikt zouden worden, indien het betreffende (kleine)deel van het rooster zou worden afgezonderd van de rest.

De afwijkingen van de thermostatische waarden mogen niet te groot zijn, daar anders de kinetische verdelingsfuncties niet meer convergeren naar een Maxwell-Boltzmann verdeling.

De entropie-verandering in (5) moeten we nu beschouwen als te zijn opgebouwd uit twee gedeelten nl. de van buiten af toegevoerde entropie

$$d_{\text{ex}}S = \frac{1}{T} dQ$$

en de entropie-productie ten gevolge van irreversibele processen binnen het systeem $d_i S$

$$\text{Zo is dus } dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ}{T} + d_i S$$

Door het optreden van transporten binnen het beschouwde systeem zal de entropie S niet meer maximaal zijn; de kleine afwijking ΔS van het statische evenwicht is nu in eerste benadering een kwadratische uitdrukking in de verschillende a_i -waarden, dit zijn afwijkingen van de evenwichtstoestand van toestands-

grootheden als druk, temperatuur en concentraties.

Zo geldt dan dat

$$\Delta S = - \frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} a_i a_k \quad (g_{ik} = g_{ki}) \quad \text{en}$$

$$\frac{d}{dt} (\Delta S) = \dot{\Delta S} = - \sum_{ik} g_{ik} \dot{a}_i a_k = \sum_i \dot{a}_i \frac{\partial \Delta S}{\partial a_i}$$

In deze formule mogen we \dot{a}_i interpreteren als de flux J_i en $\frac{\partial \Delta S}{\partial a_i}$ als de kracht X_i zoals uit het volgende voorbeeld duidelijk moge worden.

We nemen een systeem van één component bestaande uit 2 even grote delen I en II, waartussen alleen materie- en energie-uitwisseling optreedt³⁾

Dan is natuurlijk de energie-uitwisseling $\Delta U_I = -\Delta U_{II}$

en de massa-uitwisseling $\Delta M_I = -\Delta M_{II}$,

terwijl volgens Taylor voor voldoende kleine afwijkingen geldt:

$$\Delta S_I = \frac{\partial S}{\partial U} \cdot \Delta U + \frac{\partial S}{\partial M} \cdot \Delta M + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \cdot (\Delta U)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial M} \cdot \Delta U \Delta M + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial M^2} \cdot (\Delta M)^2.$$

Aangezien de entropie-verandering ΔS (gedefinieerd per massa-eenheid) gelijk is aan $(\Delta S_I + \Delta S_{II})/2$ vervallen de lineaire termen.

$$\Delta S = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\Delta U)^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial M} \Delta U \Delta M + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial M^2} (\Delta M)^2 \quad (6)$$

Differentiëren we (6) naar de tijd, dan krijgen we:

$$\begin{aligned} \dot{\Delta S} &= \dot{\Delta U} \left\{ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Delta U + \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial M} \Delta M \right\} + \dot{\Delta M} \left\{ \frac{\partial^2 S}{\partial M^2} \Delta M + \frac{\partial^2 S}{\partial M \partial U} \Delta U \right\} \\ &= \dot{\Delta U} \cdot \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) + \dot{\Delta M} \cdot \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right) \end{aligned}$$

Volgens (5) geldt

bij constant volume dat $TdS = dU - \mu dM$ zodat $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ en $\frac{\partial S}{\partial M} = -\frac{\mu}{T}$, zodat we krijgen:

$$\begin{aligned} \dot{\Delta S} &= \dot{\Delta U} \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right) - \dot{\Delta M} \cdot \Delta \left(\frac{\mu}{T} \right) \\ &= J_U \cdot X_U + J_M \cdot X_M \end{aligned} \quad (7)$$

De entropieproductie is dus de som van de producten van de geconjugeerde "fluxen" en "krachten", precies als bij de bekende Joulse warmte-ontwikkeling.

Het is de thermodynamica voor irreversibele processen die het mogelijk maakt de drijvende "krachten" nader te specificeren. Met behulp van het bovenstaande zullen we nu Fick's eerste transportvergelijking vervangen door een veel algemenere.

II.3 Formulering voor materiaaltransport

Beperken we ons tot diffusie in materialen, waarbij noch een temperatuurgradiënt, noch elektrische of mechanische spanningen zijn aangelegd, dan worden de enige drijvende "krachten" gevormd door gradiënten van de chemische potentialen van de diverse componenten.

Voor kleine gradiënten mogen we voor de fluxen een lineaire combinatie van de drijvende krachten schrijven.

Beschouwen we de diffusie via vacatures in A-B legeringen, dan volgt voor de stroomvergelijkingen:

$$J_A = - L_{AA} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_A}{T} \right) - L_{AB} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_B}{T} \right) - L_{AV} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_V}{T} \right)$$

$$J_B = - L_{BA} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_A}{T} \right) - L_{BB} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_B}{T} \right) - L_{BV} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_V}{T} \right)$$

$$J_V = - L_{VA} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_A}{T} \right) - L_{VB} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_B}{T} \right) - L_{VV} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_V}{T} \right)$$

Bedenken we dat $J_A + J_B = J_V$ moet zijn en dat door Onsager is afgeleid dat $L_{ik} = L_{ki}$ dan kunnen we de vergelijkingen nog iets vereenvoudigen.

$$J_A = - \frac{L_{AA}}{T} \text{grad.} (\mu_A - \mu_V) - \frac{L_{AB}}{T} \text{grad.} (\mu_B - \mu_V) \quad (8)$$

$$J_B = - \frac{L_{AB}}{T} \text{grad.} (\mu_A - \mu_V) - \frac{L_{BB}}{T} \text{grad.} (\mu_B - \mu_V)$$

Hemen we met Bardeen ⁴⁾ aan dat de vacatures in thermisch evenwicht verkeren, dat er met andere woorden door de thermische agitatie van het rooster evenveel vacatures verdwijnen als er nieuwe ontstaan, dan is nog $\mu_V = \frac{\partial G}{\partial n_V} = 0$

Aangezien de vergelijkingen (8) natuurlijk ook gelden voor het bijzondere geval van zelfdiffusie (zeer kleine concentraties traceratomen B), mogen we als in I.3a weer schrijven dat $\text{grad.} \mu_A = \frac{kT}{N_A} \cdot \text{grad.} N_A$ en $\text{grad.} \mu_B = \frac{kT}{N_B} \cdot \text{grad.} N_B$.

In plaats van de coëfficiënten L_{ij} mogen we dus diffusie-coëfficiënten D_{ij} schrijven, zodat de vgl (8) tenslotte de volgende vorm krijgt:

$$J_A = - \frac{D_{AA} \cdot N_A}{kT} \text{grad. } \mu_A^* - \frac{D_{AB} \cdot N_B}{kT} \cdot \text{grad. } \mu_B^* \quad (9)$$

$$J_B = - \frac{D_{AB} \cdot N_B}{kT} \text{grad. } \mu_A^* - \frac{D_{BB} \cdot N_B}{kT} \cdot \text{grad. } \mu_B^*$$

Het zij nog opgemerkt dat ook (9) slechts als een fenomenologische uitdrukking bezien mag worden, waarin de coëfficiënten geen constanten hoeven zijn ($\mu_A^* = \mu_A - \mu_V$).

Vanwege zijn zeer algemeen karakter verdient (9) echter sterk de voorkeur boven Fick's vergelijking.

Alvorens van bovenstaande vergelijkingen gebruik te maken, zullen we Einsteins interpretatie van Fick's 2e vergelijking nog nader beschouwen.

III Correlatiebegrip

III.1 Diffusiecoëfficiënt volgens A. Einstein¹⁾

Het mechanisme van de diffusie nog volkomen in het midden latend, is het alsnog mogelijk iets naders van de diffusiecoëfficiënt uit (2) te zeggen. Wel beperkt de schrijver zich tot diffusie van deeltjes die in een zódanig kleine concentratie aanwezig zijn, dat ze elkaar geenszins beïnvloeden.

Stelt hij

$f(x, t)$ = aantal deeltjes (ter plaatse x en ten tijde t) per volume eenheid

Δ = vergroting van de x -coördinaat van een deeltje gedurende de tijd τ

$\varphi(\Delta)$ = fractie der deeltjes met een x -toename gedurende τ tussen Δ en $\Delta + d\Delta$,

dan geldt voor de verdeling der deeltjes over x ten tijde $t + \tau$ dat

$$f(x, t + \tau) = \int_{\Delta=-\infty}^{+\infty} f(x - \Delta, t) \varphi(\Delta) d\Delta.$$

Hierin stelt dus $f(x - \Delta, t)$ onder het integraalteken het aantal deeltjes ten tijde t voor welke met de kans $\varphi(\Delta)$ na τ seconden de coördinaat x bereikt.

Ontwikkeling aan beide zijden van het gelijkteken geeft:

$$f(x, t) + \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} \cdot \tau = \int_{\Delta=-\infty}^{+\infty} \left\{ f(x, t) - \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \dots \right\} \varphi(\Delta) d\Delta$$

of

$$f + \tau \frac{\partial f}{\partial t} = f \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta - \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta$$

Omdat nu $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1$ en $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$, dit laatste alleen

voor chemisch homogene materialen, geldt:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta$$

Dit is dus Pick's vergelijking (2) aangevuld met een duidelijke interpretatie van de diffusiecoëfficiënt D_x .

$$D_x = \frac{1}{2\tau} \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \varphi(\Delta) d\Delta = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} \quad (10)$$

Ook Le Claire⁵⁾ vindt langs een iets andere weg ditzelfde resultaat.

De diffusiecoëfficiënt in de x-richting is het gemiddelde van het kwadraat van de toename van de x-coördinaat gedurende het tijdsverloop τ , gedeeld door 2τ . Dit middelen geschiedt over alle deeltjes van de betreffende soort. Voor isotrope media is dus

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2\tau} = \frac{\langle Y^2 \rangle}{2\tau} = \frac{\langle Z^2 \rangle}{2\tau} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau}.$$

Uitgaande van deze uitdrukking voor de diffusiecoëfficiënt nu, zal het voor deeltjes in zeer kleine concentratie mogelijk blijken uit de fenomenologie los te komen.

III.2 Correlatie voor zelfdiffusie

De diffusie van vacatures in een homogeen en voor diffusie isotroop medium (als de diamantstructuur en de drie kubische structuren) nemen we aan als te zijn volkomen random.

De door een vacature achtereenvolgens uitgevoerde sprongen, zijn hier in het geheel niet gecorreleerd.

Anders zal dit nu blijken te zijn voor de diffusie van de atomen zelf, die immers afhangt van de vacatureverdeling om de atomen.

In tegenstelling tot de vacature, die na elke sprong een volledig symmetrische omgeving behoudt, is de omgeving van een éénmaal gesprongen atoom asymmetrisch en is de kans dat de eerste sprong door de tweede wordt tenietgedaan groter dan de kans dat het atoom voor de tweede maal in dezelfde richting springt.

We zullen dit correlatie effect wiskundig formuleren en voor een eenvoudig geval exact berekenen.

We bepalen daartoe eerst de diffusiecoëfficiënt D_v voor een matrix van A-atomen waarover een kleine gradiënt van de vacatureconcentratie staat.

Aangezien de vacatures een zuiver brownse beweging zullen uitvoeren, is hier Einstein's interpretatie van Fick (III,1) volledig van kracht, zodat:

$J_{v_x} = - D_v \cdot \frac{\partial N_v}{\partial x}$, waarin volgens (10) de coëfficiënt

$$D_v = \frac{\langle x_v^2 \rangle}{2t_v} = \frac{\langle R_v^2 \rangle}{6t_v} = \frac{\nu \cdot t a^2}{6} = \frac{\nu a^2}{6}$$

(ν = vacaturesprongfrequentie en a = sprongafstand).

In ditzelfde voorbeeld mogen we echter ook volgens (9) te werk gaan

$$\begin{aligned}
 J_{A_x} &= - J_{V_x} = - \frac{D_A N_A}{kT} \cdot \text{grad}_x (\mu_A - \mu_V) \\
 &= - \frac{D_A N_A}{kT} \text{grad}_x kT (\ln N_A - \ln N_V) \\
 &= - \frac{D_A N_A}{N_V} \left(\frac{N_V}{N_A} \text{grad}_x N_A - \text{grad}_x N_V \right) \\
 &= - \frac{D_A N_A}{N_V} \cdot \frac{\partial N_A}{\partial x}
 \end{aligned}$$

Bedenken we dat $\frac{\partial N_A}{\partial x} = - \frac{\partial N_V}{\partial x}$ dan wordt dus

$$D_A = \frac{N_V}{N_A} \cdot D_V = \frac{N_V}{N} \cdot D_V = \frac{N_V}{N} \cdot \frac{\nu a^2}{6} \quad (11)$$

De coëfficiënt D_A mag in tegenstelling tot D_V niet volgens Einstein (10) geïnterpreteerd worden, omdat voor de A-atomen het materiaal inhomogeen is. De kans dat een A-atoom een afstand Δ aflegt is richtingafhankelijk zodat $\varphi(\Delta) \neq \varphi(-\Delta)$. Bij normale zelfdiffusie d.e.t. mogen we de diffusiecoëfficiënt D_A natuurlijk weer wel volgens Einstein interpreteren. Voor gemerkte atomen (A-tracers) geldt zodoende

$$D_A = \frac{\langle X_A^2 \rangle}{2t_A}$$

waarbij we de tijd t_A nu zo lang kiezen dat gemiddeld in deze tijd elk atoom evenveel sprongen maakt als een vacature in de tijd t_V . Dit tijdsverloop t_A bedraagt dan $\frac{N}{N_V} \cdot t_V$.

We vinden nu voor de verhouding van de diffusiecoëfficiënten

D_A en D_A de zogenaamde correlatiefactor f .

$$f = \frac{D_A}{D_A} = \frac{\langle X_A^2 \rangle / 2t_A}{\frac{N_V}{N} \cdot D_V} = \frac{\frac{N_V}{V} \langle X_A^2 \rangle / 2t_V}{\frac{N_V}{N} \cdot \langle X_V^2 \rangle / 2t_V}$$

$$= \frac{\langle X_A^2 \rangle \text{ n maal springend atoom}}{\langle X_V^2 \rangle \text{ n maal springende vacature}}$$

Beperken we ons voor het gemak tot de voor diffusie isotrope roosters dan mogen we in teller en noemer de verplaatsingen in de X-richting vervangen door de verplaatsingen \vec{R} in drie dimensies.

Vervolgens mogen we in plaats van de middeling over zeer vele tracers (resp. vacatures) uit te voeren, ook één enkele tracer (resp. vacature) beschouwen gedurende oneindig lange tijd ($n \rightarrow \infty$).

We krijgen dan Bardeen⁴⁾ en Compaan⁶⁾ volgend:

$$\begin{aligned}
 f &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3 \dots + \vec{r}_n)^2 \text{tracer}}{(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3 \dots + \vec{r}_n)^2 \text{vacature}} = \\
 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(nr^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-i} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j}) \text{tr}}{(nr^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n-i} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j}) \text{vac}} = \\
 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{nr^2 + 2n (\overline{\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+1}} + \overline{\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+2}} \dots) \text{tracer}}{nr^2}
 \end{aligned}$$

Verondersteld is hier dat voor tracers alleen voor eindige j en voor vacatures in het geheel geen correlatie bestaat tussen de opeenvolgende sprongen.

Schrijven we voor de inwendige producten in de teller cosinussen dan wordt f:

$$f = 1 + 2 (\overline{\cos \theta_{1,i+1}} + \overline{\cos \theta_{1,i+2}} + \dots)$$

Omdat voorts vanwege de symmetrie $\overline{\sin \theta_{i,i+j}} = 0$ geldt:

$$\begin{aligned}
 f &= 1 + 2 e^{i(\overline{\varphi_2 - \varphi_1})} + e^{i(\overline{\varphi_3 - \varphi_1})} + \dots \\
 &= 1 + 2 e^{i(\overline{\varphi_2 - \varphi_1})} + e^{i(\overline{\varphi_3 - \varphi_2})} \cdot e^{i(\overline{\varphi_2 - \varphi_1})} + \dots \\
 &= 1 + 2 e^{i(\overline{\varphi_2 - \varphi_1})} + e^{2i(\overline{\varphi_2 - \varphi_1})} + \dots \\
 &= 1 + 2 \left\{ \overline{\cos \theta_{i,i+1}} + (\overline{\cos \theta_{i,i+1}})^2 + (\overline{\cos \theta_{i,i+1}})^3 + \dots \right\} \\
 &= 1 + \frac{2 \overline{\cos \theta_{i,i+1}}}{1 - \overline{\cos \theta_{i,i+1}}} \\
 &= \frac{1 + \overline{\cos \theta_{1,2}}}{1 - \overline{\cos \theta_{1,2}}}
 \end{aligned}$$

* De correlatie is alléén een gevolg van het meerdere malen van plaats verwisselen van de tracer met een en dezelfde vacature. Uit symmetrie overwegingen volgt dat de correlatie tussen de 1e en 2e sprong gelijk is aan die tussen de 2e en 3e sprong.

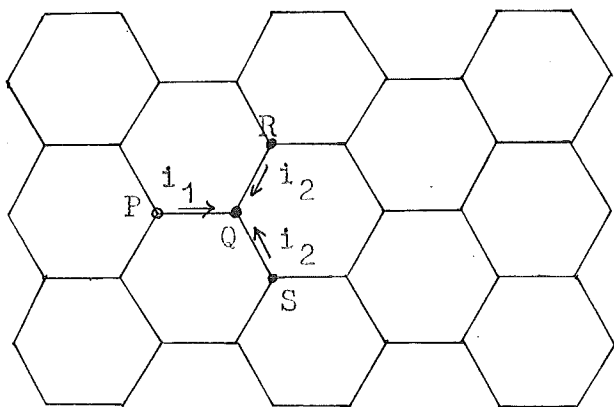
In de formule (12) stelt $\overline{\cos \theta_{1,2}}$ het gemiddelde voor van de cosinus van de hoek tussen de richting van de eerste sprong en die van de tweede sprong. Deze grootheid kan vaak exact worden uitgerekend; steeds kan echter ook heel eenvoudig een ruwe eerste benadering worden gegeven.

Deze eerste benadering berust hierop, dat alléén de kans in rekening wordt gebracht, dat de vacature waarmee de tracer eenmaal van plaats verwisselde direct daarna (dus zonder evt. tussensprongen) weer terugspringt. Deze kans is $1/Z$, als Z het aantal dichtstbijliggende buurplaatsen is; dit aantal is voor de diamantstructuur 4, voor de kubisch ruimtelijke 8 en voor de kubisch vlakkegecenterde 12. Formule (12) geeft dan de factor f . In onderstaande tabel zijn deze benaderingen vergeleken met de juiste waarden van K. Compaan en Y. Haven⁷⁾.

correlatiefactoren voor zelfdiffusie via vacatures		
diamantrooster	$f \approx \frac{1 - 1/4}{1 + 1/4} = 0,600$	$f = 0,500$
kubisch rooster	$f \approx \frac{1 - 1/6}{1 + 1/6} = 0,714$	$f = 0,653$
kub.g.rooster	$f \approx \frac{1 - 1/8}{1 + 1/8} = 0,778$	$f = 0,727$
kub.vl.g.rooster	$f \approx \frac{1 - 1/12}{1 + 1/12} = 0,846$	$f = 0,781$

Zoals uit de tabel is af te lezen, is voor zelfdiffusie de correctie als gevolg van het in rekening brengen van de correlatie nauwelijks van belang. Anders wordt dit voor de berekening van D voor opgeloste atomen, zoals door A.D. Le Claire⁸⁾ duidelijk wordt aangetoond en zoals dit ook reeds in I.2 bleek

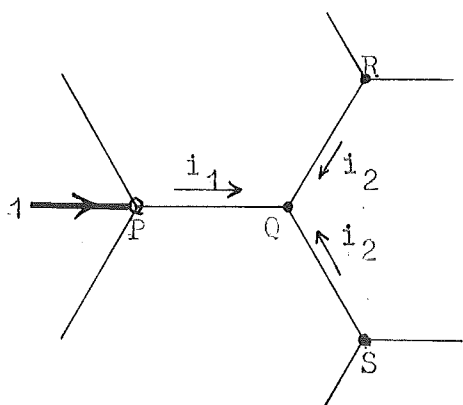
Met behulp van de formule (12) zal nu de correlatiefactor f , dit is dus de factor die corrigeert voor de meestal verwaarloosde correlatie tussen opeenvolgende sprongen, exact worden afgeleid voor het eenvoudigst denkbare rooster, te weten het 2-dimensionale honigraatrooster. Al is deze factor voor zelfdiffusie van weinig belang, daarom verliest de hier te schetsen methode (K. Compaan) nog niets aan betekenis, omdat deze terugkomt bij diffusie van andersoortige atomen.



In nevenstaande figuur heeft elk roosterpunt 3 burenen. Punt P stelt een vacature voor, punt Q is bezet door een traceratoom, alle andere roosterpunten zijn bezet door normale roosteratomen. We stellen ons

deze situatie voor als te zijn ontstaan na een eerste sprong van de tracer van P naar Q en we vragen ons af wat de kans is dat de in P gearriveerde vacature na meer of minder sprongen toch weer op de plaats Q terecht komt.

Zij i_1 de kans dat de vacature (direct of na andere tussensprongen) via P naar Q springt; i_2 de kans dat dit via de punten R of S geschiedt. Dan vinden we gemakkelijk de gemiddelde cosinus van de hoek tussen de eerste en de tweede tracersprong: $\overline{\cos \theta_{1,2}} = i_1 \cos \pi + 2 i_2 \cos \pi/3 = -i_1 + i_2 = -i$



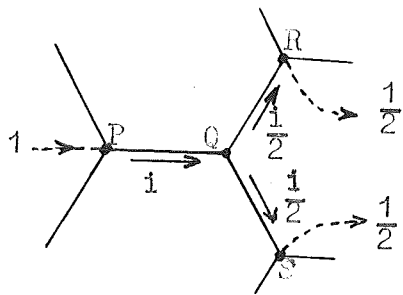
Om i te vinden, kunnen we ons het beste voorstellen dat in P een vacatureestroom = 1 wordt geïnjecteerd waarvan i_1 rechtstreeks en $2 \times i_2$ via het rooster naar Q lopen.

Injecteren we nu bovendien R en

Is een negatieve vacaturestroom $= \frac{1}{2}$, dan wordt de totale stroom $i_{PQ} = i$ en $i_{RQ} = i_{SQ} = -\frac{1}{2}$.

Vertalen we dit probleem in de veel rijkere elektrische taal, dan vinden we i als volgt.

We stellen ons een netwerk van allemaal gelijke weerstanden voor en kunnen ons i_{PQ} opgebouwd denken uit de som van een stroom als gevolg van de bij P geïnjecteerde stroom ($\frac{1}{3}$ deel hiervan loopt in de richting Q) en stromen t.g.v. de bij R en S geïnjecteerde stromen (hiervan loopt $\frac{1}{3}$ deel naar Q en vanuit Q $\frac{1}{6}$ deel naar P).



$$i_{PQ} = \frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\cos \theta_{1,2}}{\cos \theta_{1,2}} = -\frac{1}{2}$$

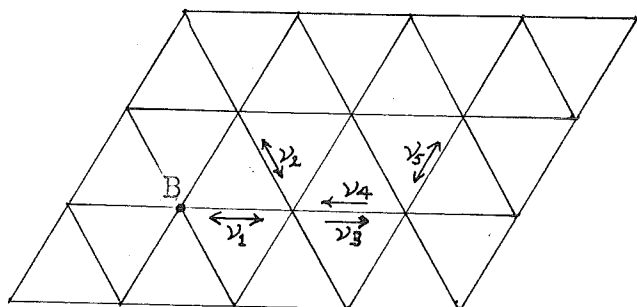
$$f = \frac{1 - \frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2}} = \frac{1}{3}$$

We zien dus dat voor de 2-dimensionale honingraatstructuur de correlatiefactor $\frac{1}{3}$ bedraagt.

III.3 Correlatie voor diffusie van B-atomen

Gezins reeds onder I.2 werd opgemerkt in: $D_B \neq C \cdot \frac{N_V}{N} \cdot \nu_B$ omdat D_B voor zeer grote ν_B niet groot behoeft te worden.

Al wisselt immers een B-aatoom nog zo snel van plaats met zijn naburige vacature dan hoeft dit noggeen effectieve verplaatsing te geven.

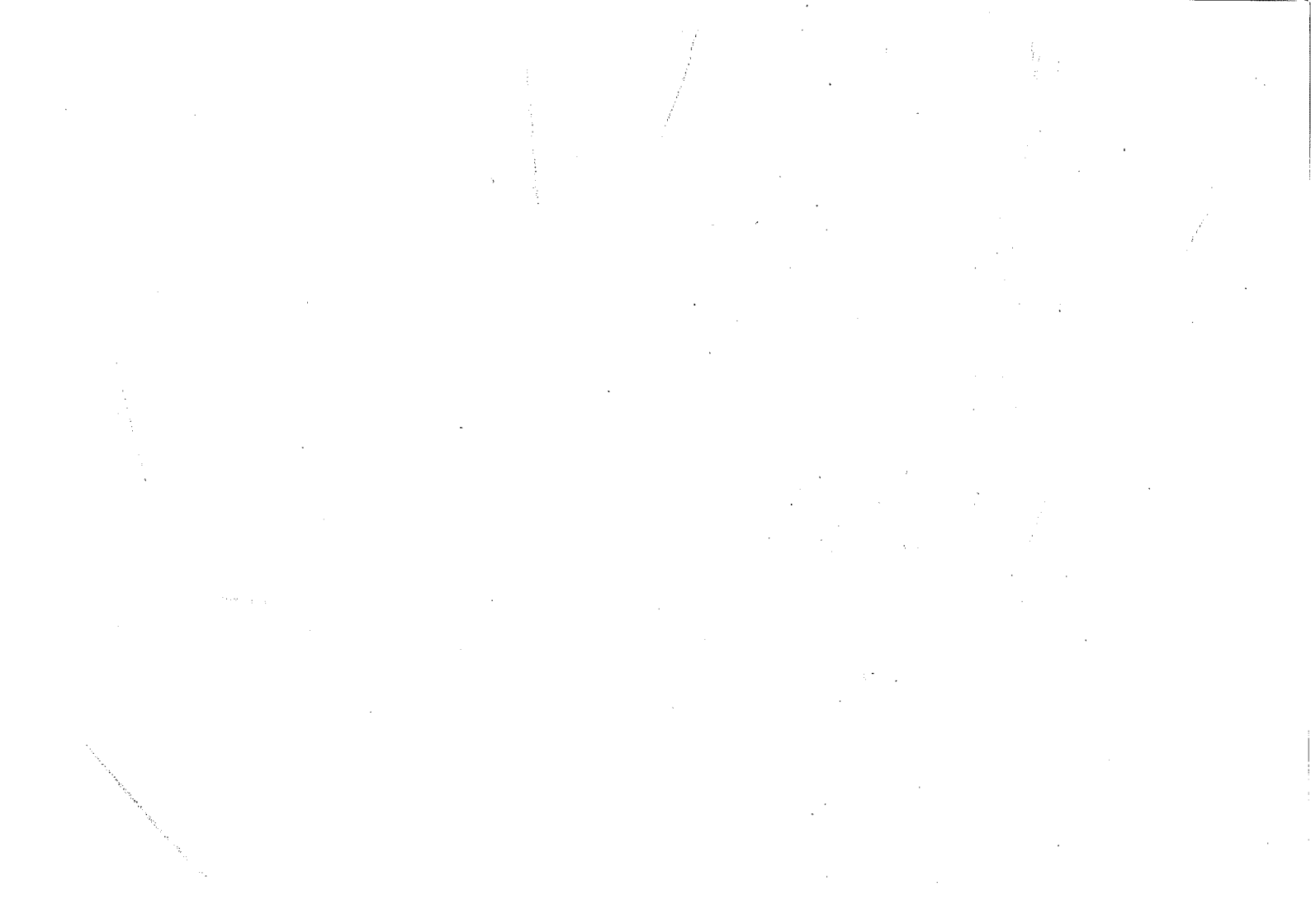


Beschouwen we het nevenstaande 2-dimensionale rooster van A-atomen dan blijkt de diffusie van B-atomen hierin niet met een enkele sprong-frequentie $\nu_1 = \nu_B$ afgedaan te kunnen worden. Het is immers ook

van belang met welke frequentie ν_2 een vacature van de ene buurplaats van B naar de andere buurplaats springt. Zo ook de frequenties ν_3 en ν_4 , waarmee vacatures een buurplaats verlaten of innemen. Tenslotte is nog van belang de frequentie $\nu_5 = \nu_A$ waarmee een vacature in het normale rooster springt.

De aandachtige lezer zal nu hebben begrepen dat al deze frequenties hun invloed zullen doen gelden in de correlatiefactor, die hierdoor in principe sterk in grootte variërende waarden kan aannemen.

Alvorens dit echter volgens de elegante manier van Compaan nader uit te werken (zie V) zullen we ons gaan bezig houden met het nog niet genoemde diffusie-beeld van Kikuchi. Het grote voordeel van dit beeld boven dat van Compaan c.s. is dat het niet zo sterk gebonden is aan de eis dat de concentratie van de opgeloste diffunderende B-atomen laag moet zijn, zodat iets gezegd kan worden over de concentratieafhankelijkheid van de correlatiefactor.



IV Diffusiebeeld van R. Kikuchi ⁹⁾

IV.1 Veronderstellingen

Analyseren we de diverse artikelen van Kikuchi dan blijkt zijn diffusiebeeld op de volgende veronderstellingen te berusten:

- a. Als massastroomvergelijkingen worden gebezigd de verg. (9), die ontstaan zijn uit de thermodynamica voor irreversibele processen.
- b. De hierin voorkomende chemische potentialen worden afgeleid uit de formule voor de vrije energie volgens Bethe, welke een eerste benadering inhoudt voor korte afstandordening. Opgemerkt zij dat een reeds bekende betere benadering voor de vrije energie ¹⁰⁾ bij het berekenen van de diffusiecoëfficiënt werd verworpen vanwege de daardoor te sterk toenemende omvang der berekeningen.
- c. Er is geen lange afstandordening, zodat alle roosterpunten aequivalent zijn.
- d. Het diffunderen is een vacature-proces; de vacature-concentratie op de directe buurplaatsen van B-verontreinigingen in de zuivere A-matrix wijkt met een boltzmannfactor af van de in de matrix heersende vacatureconcentratie. Deze factor is voor verdunde oplossingen uit de onder b genoemde vrije energie formule af te leiden.
- e. De sprongfrequentie van een B-atoom in een naburige vacature is ν_B mits alle omgevende atomen van het soort A zijn. Zo is de sprongfrequentie van een vacature in een zuivere A-omgeving ν_A . Voor het k.r.g.-rooster, waar een atoom slechts springt vanuit het middelpunt van een elementaire kubus naar een der hoekpunten, zijn op het springproces (zie figuur) van het beschouwde atoom 2 x 7 buuratomen van invloed. Stel bv. dat het springende atoom van het type A is en dat er geen enkel van de 14 burenen van het type B is, dan is

elke roosterplaats voor de vacature (punten 1,2,3,4) equivalent wat zijn energie betreft (sprongfrequentie = ν_A).

Stel nu dat in punt 6 van dezelfde figuur het enige B-atoom zit in de gehele omgeving, dan zal dus de sprongfrequentie voor een vacature vanaf punt 5 naar 6 gelijk ν_B zijn.

De niveaus 5 en 6 zijn van dezelfde hoogte omdat een vacature op 5 en een B-atoom op 6 energetisch identiek is met de verwisselde toestand waarbij de vacature op 6 en het B-atoom op 5 zit.

Met het B-atoom op 6 zal nu b.v. de vacature-sprongfrequentie van $4 \rightarrow 5$ kleiner en van $5 \rightarrow 4$ groter zijn dan ν_A .

Volgens Kikuchi zijn deze frequenties:

$$\nu_{4,5} = \nu_A \exp. (-\Delta/kT)$$

$$\nu_{5,4} = \nu_A \exp. (+\Delta/kT)$$

waarin Δ kan worden uitgedrukt in paarenergieën:

$$2\Delta = (E_{BV} - E_{AB}) - (E_{AV} - E_{AA})$$

Hier wordt dus impliciet aangenomen dat het vacatureniveau 5 (op één atoomafstand van de verontreiniging) 2Δ is opgetild, terwijl niveau 4 op zijn plaats blijft en het maximum tussen 4 en 5 Δ hoger wordt.

Indien nu de plaats 6 slechts met een kans β door een B-atoom bezet wordt, dan zal de frequentie tussen 4 en 5 ook slechts voor deze fractie worden beïnvloed zodat dan geldt:

$$\nu_{4,5} = \nu_A [\beta \exp. (-\Delta/kT) + 1 - \beta]$$

$$\nu_{5,4} = \nu_A [\beta \exp. (+\Delta/kT) + 1 - \beta]$$

f. Zoals we onder e de invloed op de sprongfrequentie zagen van één afwijkend buuratom, zo wordt de invloed van alle 14 burens van het springende paar (vacature en atoom) in rekening gebracht

door te veronderstellen dat elke buurplaats met een kans β door een opgelost B-atoom en met de kans $1 - \beta$ door een A-atoom wordt bezet (waarbij β nog afhangt van de plaats).

Elk der 14 buren levert zodoende (onafhankelijk van elkaar) een factor op, waarmee de desbetreffende sprongfrequentie moet worden vermenigvuldigd.

Het is duidelijk dat deze rekenwijze voor minder kleine concentraties B een verregaande simplificatie wordt. Voor grotere concentraties B zou het daarom de voorkeur verdienen de sprongfrequentie buiten de invloed van de hier genoemde factoren om nog afhankelijk te stellen van de gemiddelde omgeving van het springende paar.

IV.2 Diffusiecoëfficiënt

De wat omslachtige invoering in ⁹⁾ art. II (p.33) door Kikuchi voor het berekenen van zijn diffusiecoëfficiënt in k.r.g.metalen is eenvoudig te omzeilen door een meer voor de hand liggende aanpak, die overigens tot dezelfde resultaten voert. Door Kikuchi werd slechts de diffusiecoëfficiënt berekend voor zelfdiffusie en voor diffusie van zeer verdund substitutioneel opgeloste atomen. In principe is het echter mogelijk deze berekeningen uit te breiden tot willekeurige (binaire) legeringen. Het is om deze reden dat we wat uitvoeriger op deze rekenwijze ingaan.

Voor de in Kikuchi's terminologie ingewijde lezer verwijs ik nog naar de appendix, waar in het kort de vergelijkingen worden gegeven, die tot nu toe slechts voor zeer speciale gevallen werden opgelost en daarvoor dezelfde resultaten opleverden als Kikuchi zelf vond.

Bij de eigenlijke berekeningen van de massastromen J_A en J_B wordt uitgegaan van stationariteit, die middels denkbeeldige randvoorwaarden in stand wordt gehouden.

Onder gebruikmaking van de genoemde veronderstellingen a t/m f kunnen we de coëfficiënten D_B vinden uit de volgende vergelijkingen.

$$1. J_A = Y_{AV} \cdot \nu_{AV} - Y_{VA} \cdot \nu_{VA},$$

de massastroom van A-atomen door een bepaald vlak is de kans op een A-V paar maal de gemiddelde sprongfrequentie hiervan verminderd met de kans op een V-A paar vermenigvuldigd met zijn gemiddelde frequentie.

Hetzelfde geldt mutatis mutandis voor de B-atomen.

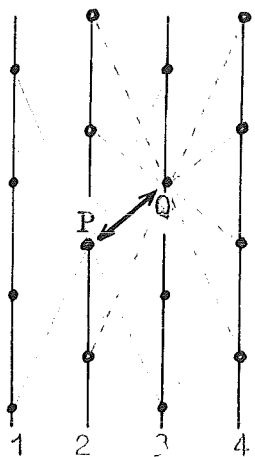
$$2. J_B = Y_{BV} \cdot \nu_{BV} - Y_{VB} \cdot \nu_{VB}$$

3. $Y_{AB} = \text{constant}$ of $Y_{AB} = 0$ of $f_3(Y_{AB}, Y_{AV}, Y_{VB}) = 0$
4. $Y_{AV} = \text{constant}$ of $Y_{AV} = 0$ of $f_4(Y_{AB}, Y_{AV}, Y_{VA}) = 0$
5. $Y_{BV} = \text{constant}$ of $Y_{BV} = 0$ of $f_5(Y_{BA}, Y_{BV}, Y_{VB}) = 0$

Vergelijking 3. ontstaat door alle mogelijkheden (elk met hun eigen frequentie) in rekening te brengen waarop een bepaald paar aanvankelijk niet van het type A-B is en een tijdje τ later wel omgekeerd.

Voor k.r.g.-metalen (zie nevenstaande figuur, waarin 4 opeenvolgende 1.0.0.vlakken getekend zijn) wordt 3. als volgt uitgewerkt.

- De kans dat de combinatie PQ van het type AB wordt = Som van
- 4x kans dat een vacature op P wisselt met een A-atoom op buurplaats in vlak 1
 - 3x kans dat een vacature op P wisselt met een A-atoom op buurplaats in vlak 3
 - 4x kans dat een vacature op Q wisselt met een B-atoom op buurplaats in vlak 4
 - 3x kans dat een vacature op Q wisselt met een B-atoom op buurplaats in vlak 2



Trekken we hiervan af de kansen dat de combinatie PQ niet langer van het type A-B blijft, dan krijgen we $\Delta Y_{AB} = 0$. In de evenwichtstoestand, waar $J_A = J_B = 0$ is $Y_{AV_0} = Y_{VA_0}$, $Y_{BV_0} = Y_{VB_0}$ en $Y_{AB_0} = Y_{BA_0}$. Voor afwijkingen van deze toestand zal steeds gelden dat

$$Y_{AV} + Y_{VA} = Y_{AV_0} + Y_{VA_0} = 2Y_{AV_0}, \text{ zodat } (Y_{AV} - Y_{AV_0}) =$$

$-(Y_{VA} - Y_{VA_0})$. Ook voor Y_{AB} en Y_{BV} is de afwijking van de evenwichtstoestand tegengesteld aan die van Y_{BA} en Y_{VB} .

De vergelijkingen 3 t/m 5 stellen ons dus in staat de voor

de stroomvergelijkingen 1 en 2 zo belangrijke afwijkingen van de evenwichtstoestand $Y_{AV} - Y_{VA}$ resp. $Y_{BV} - Y_{VB}$ te vinden.

Het verschil tussen de hier beschreven rekenwijze en die van Kikuchi zelf is dat hij in plaats van 4. en 5. te gebruiken de voor 1. en 2. benodigde gegevens put uit beschouwingen van de vrije toestandsenergie.

Willen we thans de correlatie bekijken die in deze rekenmethode verwerkt zit, dat kunnen we dat het beste doen voor diffusie van zeer verdunde oplossingen van B-atomen.

Stel een B-atoom krijgt op zeker moment een vacature als rechterbuur: er ontstaat een B-V-paar. De formules brengen nu een springkans ν_B in rekening voor het wisselen van deze vacature met het B-atoom en $\nu_A^* = \nu_A \exp. (\Delta/kT)$ voor het springen van de vacature naar zijn overige 7 buurplaatsen (zie IVe).

Wisselt de vacature met B dan ontstaat daardoor een V-B-paar dat nu op zijn beurt een zekere kans geeft dat het naar rechts gesprongen B-atoom weer terugspringt, hetgeen alles in de nevenvoorwaarde verwerkt is.

Dit levert de voornaamste bijdrage tot de correlatie. De correlatiebijdrage van de vacature die een buurplaats van B verlaat en zodoende toch ook een inhomogene vacatureverdeling om het B-atoom veroorzaakt, wordt niet in rekening gebracht door de formules omdat daarin nl. wordt uitgegaan van een constante vacaturedichtheid op deze roosterplaatsen.

Aldus wordt voor de diffusiecoëfficiënten van verdund substitutioneel opgeloste B-atomen in k.r.g. roosters gevonden dat:

$$D_B = \frac{28\nu_A \nu_B e^{-E/kT}}{7\nu_A + 2\nu_B e^{-E/2kT}} \cdot X_{V_0} \cdot a^2/3 \quad (13)$$

Hierin is

ν_A = sprongfrequentie van een A-V paar in zuivere A-omgeving

ν_B = sprongfrequentie van een B-V paar in zuivere A-omgeving.

$E = E_{BV} - E_{AB} - E_{AV} + E_{AA} = -$ bindingsenergie van een vacature aan een B-atoom.

X_{V_0} = fractie lege roosterplaatsen in zuivere A-omgeving.

a = kleinste afstand (sprongafstand) tussen 2 roosterplaatsen.

Wanneer we (als in I.2) geen correlatie in rekening zouden hebben gebracht, dan zouden we hebben gevonden:

$$D_{B_0} = 4 \nu_B \cdot X_{VB} \cdot a^2 / 3,$$

waarin X_{VB} de fractie onbezette buurplaatsen van B-atomen voorstelt:

deze $X_{VB} = X_{V_0} \cdot \exp. (-E/kT)$.

Voor de correlatiefactor vinden we dus het quotiënt van deze twee diffusieconstanten.

$$f_B = \frac{D_B}{D_{B_0}} = \frac{7\nu_A}{7\nu_A + 2\nu_B e^{-E/2kT}} = \frac{7\nu_A e^{+E/2kT}}{7\nu_A e^{+E/2kT} + 2\nu_B} = \frac{7\nu_A^{**}}{7\nu_A^{**} + 2\nu_B} \quad (14)$$

In bovenstaande formule is volgens IV.1 de frequentie ν_A^{**} de frequentie waarmee een vacature een buurplaats van een B-atoom verlaat (in een overigens zuivere A-omgeving).

Het doel waartoe we de vergelijkingen 1 t/m 5 hebben opgesteld, nl. de correlatiefactor te vinden als functie van de concentratie, hebben we tot nu toe niet bereikt omdat het uitwerken van de vergelijkingen in zijn meest algemene gedaante te tijdrovend bleek. Voor zelfdiffusie d.e.t. was het oplossen van de vergelijkingen (zie eventueel appendix) eenvoudig. De gevonden transportvergelijkingen voor willekeurige verhoudingen tussen het aantal normale atomen A en traceratomen A^{**} luiden als volgt:

$$J_A = -N_A D_A \left(1 - \frac{2}{9} X_A^*\right) \text{grad } \mu_A / kT - \frac{2}{9} N_A X_A^* D_A \text{grad } \mu_A^* / kT$$

$$J_A^* = -\frac{2}{9} N_A X_A^* D_A \text{grad } \mu_A / kT - N_A^* D_A \left(1 - \frac{2}{9} X_A\right) \text{grad } \mu_A^* / kT$$

(15)

Hierin is D_A gedefinieerd volgens (11) door middel van de diffusiecoëfficiënt D_V in een zuivere A-matrix waarover een kleine vacaturegradiënt staat. Voorts stelt $N_A = X_A N$ het aantal A-atomen per volume-eenheid voor.

Volgens de "klassieke" rekenwijze zouden we i.p.v. (15) gevonden hebben

$$J_{A_0} = -N_A D_A \text{grad } \mu_A / kT = -D_A \text{grad } N_A$$

$$J_{A_0}^* = -N_A^* D_A \text{grad } \mu_A^* / kT = -D_A \text{grad } N_A^*$$

(16)

Kikuchi concludeert in zijn artikel ⁹⁾ op pagina 31 uit vrijwel precies dezelfde formules als (15), door een m.i. foutieve interpretatie van Bardeen en Herring, dat de correlatiefactor voor de traceratomen nu bedraagt

$$f = \frac{7}{7 + 2X_A} = \frac{7}{9 - 2X_A^*} = \frac{7}{9} \cdot \frac{1}{1 - \frac{2}{9} X_A^*}$$

De enig juiste interpretatie van de correlatiefactor, die uit (15) en (16) gevonden kan worden, moet echter wel zijn

$$f = \frac{J_A^*}{J_{A_0}^*},$$

aangezien alle termen met de factor 2/9 in (15) zonder uitzondering een gevolg zijn van correlatie. Aldus vinden we $f = \frac{7}{9}$ onafhankelijk van de concentratie, zowel voor de A-atomen als voor de tracers. Dit is dus precies de eerste benadering die we ook in III.2 voor de correlatiefactor in k.r.g. roosters vonden

nl.

$$f = \frac{1 - \frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2}} = \frac{1 - \frac{1}{8}}{1 + \frac{1}{8}} = \frac{7}{9}$$

Een nadere discussie van de correlatie voor vreemde atomen

volgt nog onder hoofdstuk VI, alsook een eerste benadering voor de concentratieafhankelijkheid in hoofdstuk VII.

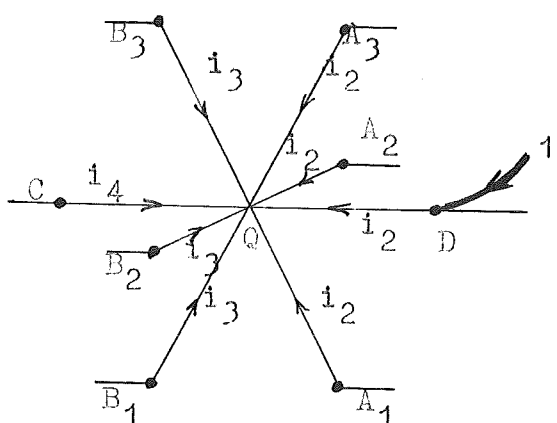
V Correlatieberekening voor zeer verdunde oplossingen volgens Compaan ¹¹⁾

V.1 Correlatiefactor voor k.r.g. roosters

Zoals we reeds in III.2 zagen voor zelfdiffusie is het ook voor diffusie van vreemde atomen handig de correlatiefactor te berekenen aan de hand van een electrisch analogon. De grootte van de effectieve sprongfrequentie wordt weer gezien als geleidingsvermogen voor electrische stroom.

Het is nu echter niet langer zo, dat de electrische weerstand tussen elke 2 roosterpunten gelijk is, terwijl deze bovendien voor beide richtingen verschillend kan worden.

Voor k.r.g. roosters (zie figuren) hadden we aangenomen dat een vacature slechts kan springen naar de 8 hoekpunten van de kubus, in het centrum waarvan de vacature zit.



Stel dat in een zuivere A-matrix één B-atoom aanwezig is en dat dit voor de eerste keer vanuit punt D naar een vacante plaats in Q is gesprongen. De aldus in D gearriveerde vacature kan nu via elk der 8 atoomplaatsen die het B-

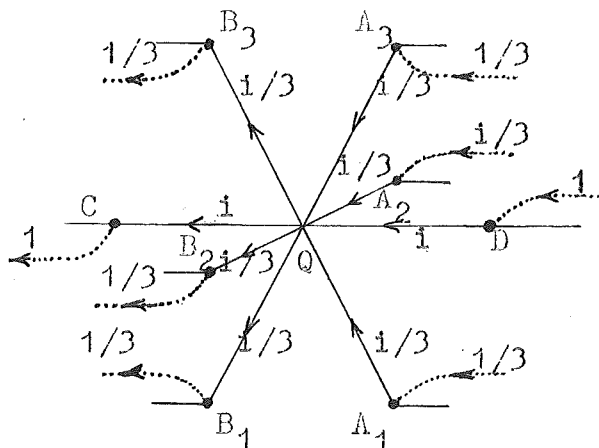
atoom in Q omgeven met een zekere waarschijnlijkheid terugkeren. Uit symmetrie-overwegingen zijn de kansen voor de vacature om via $A_{1,2,3}$ terug te springen gelijk (i_2), evenzo die om via $B_{1,2,3}$ terug te springen (i_3).

Om vanuit D weer het punt Q te bereiken, is de kans i_1 , en zo is deze voor punt C gelijk aan i_4 .

De gemiddelde cosinus van de hoek tussen de 1e en 2e sprong van het B-atoom stellen we weer $\overline{\cos \theta_{1,2}}$ en vinden dan (zie figuur):

$$\begin{aligned} \cos \theta_{1,2} &= i_1 \cos \pi + 3 i_2 \cos \angle(AQD) + 3 i_3 \cos \angle(BQD) + i_4 \cos 2\pi \\ &= -i_1 + i_2 - i_3 + i_4 = -i. \end{aligned}$$

Het is weer de grootte van i die gezocht wordt. Geheel naar analogie van het honigraatrooster onder III.2 voeren we bij het elektrische analogon niet slechts in punt D een stroom = 1 aan, maar ook in de punten A een stroom = $\frac{1}{3}$, in de punten B een stroom = $-\frac{1}{3}$ en in punt C een stroom = -1.



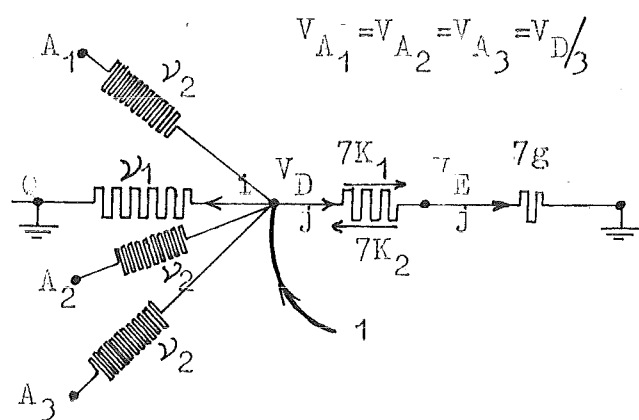
$$i = i_1 - i_2 + i_3 - i_4$$

(zie ook fig. op pag. 31)

Elk van deze stromen geeft weer in elk der 8 takken die naar Q voeren een zeker stroompje.

Superponeren we al deze stroompjes dan blijkt de stroom in alle takken een eenvoudig uit te drukken fractie van i te zijn.

Stellen we de potentiaal in punt Q en in het oneindige gelijk nul dan vormen de potentiaalverdelingen t.o.v. Q elkaars spiegelbeeld. Het rechter gedeelte in de figuur zullen we nu nader uitwerken.



Indien de potentiaal in punt D gelijk is aan V_D dan is hij in de punten A gelijk $V_D/3$, hetgeen direct volgt uit de grootte van de stromen vanuit de punten A en D naar Q (zie figuur).

Ofschoon de kans klein is dat een vacature vanuit D een der punten A bereikt, (de vacature moet daartoe minstens twee maal springen), werd deze toch apart in rekening gebracht door het invoeren van de effectieve sprongfrequentie γ_2 die

dus veel kleiner is dan ν_1 .

De rest van de bij D ingevoerde stroom moet het oneindige kristal invloeden en wel via 7 in hoge benadering identiek te veronderstellen wegen. Naar analogie van Kikuchi's beeld wordt de frequentie waarmee een vacature van een buurtplaats van een B-atoom naar een niet-buurplaats springt verschillend verondersteld van die in omgekeerde richting (K_1 resp. K_2).

Verder is het "geleidingsvermogen" vanuit elk der 7 eerste niet-buurplaatsen van B naar het oneindige rooster g genoemd; deze g is geen onafhankelijke grootheid maar hangt af van de andere voorkomende frequenties en wel voornamelijk van de sprongfrequentie in het zuivere rooster.

Het is tenslotte eenvoudig rekenwerk de waarde i te vinden:

$$j = 7k_1 V_D - 7k_2 V_E$$

$$j = 7 \cdot 3 V_E$$

Eliminatie van V_E geeft voor j :

$$j = 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g} \cdot V_D$$

Voorts is $i = \nu_B \cdot V_D$

Sommatie van alle stromen vanuit D geeft 1 zodat geldt:

$$\nu_B \cdot V_D + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g} + 3 \nu_2 (V_D - \frac{1}{3} V_D) = 1$$

$$\nu_B \cdot V_D = i$$

Elimineren we hieruit V_D dan volgt voor i :

$$i = \frac{\nu_B}{\nu_B + 2\nu_2 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}}$$

Voor de correlatiefactor vinden we dus:

$$f_B = \frac{1 - i}{1 + i} = \frac{2\nu_2 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}}{2\nu_B + 2\nu_2 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}}$$

waarin ν_B = sprongfrequentie van vacature-B-paar in zuivere
A-omgeving

k_1 = sprongfrequentie van een A-atoom van een niet-buur-
plaats naar een buurplaats van het B-atoom.

k_2 = sprongfrequentie van een A-atoom van een buurplaats
naar een niet-buurplaats van B.

k_2 en g zijn afhankelijk van de andere sprongfrequenties
voornamelijk van ν_A

ν_A = vacature-sprongfrequentie in zuivere A-omgeving.

V.2 Diffusiecoëfficiënt voor zeer verdunde oplossingen

In III.1 werd voor de diffusiecoëfficiënt in chemisch (vrijwel) homogene stoffen reeds gevonden $D_B = \frac{\langle R_B^2 \rangle}{6t}$, waarbij zonder correlatie $\langle R_B^2 \rangle = \text{aantal sprongen gedurende de tijd } t \text{ maal de sprongafstand in het kwadraat} = \nu_B' \cdot t \cdot a^2$.

Mét correlatie is $\langle R_B^2 \rangle = f_B \cdot \nu_B' \cdot t \cdot a^2$, dus de diffusiecoëfficiënt is dan

$$D = f_B \cdot \frac{\nu_B' a^2}{6}$$

De gemiddelde frequentie ν_B' , waarmee een B-atoom springt is gelijk aan het product van de gemiddelde frequentie ν_B waarmee een B-atoom in een naburige vacature springt en de kans dat het atoom een vacature als buur heeft.

Deze kans is thermodynamisch afgeleid door A.B. Lidiard¹²⁾.

In de zuivere matrix vindt hij voor het aantal vacatures

$$n_V = N_S \exp. (-g_V/kT), \text{ als}$$

n_V = aantal vacatures

N_S = aantal roosterplaatsen

g_V = Gibbs vrije energie voor vacature vorming.

In de matrix met een kleine fractie C opgeloste B-atomen, vindt Lidiard in k.r.g. voor het aantal vrije vacatures

$$n_V = (1 - 8c) N_S \exp. -g_V/kT \text{ en voor het aantal gebonden}$$

$$\text{vacatures } n_g = 8c N_S \exp. - (g_V + \Delta g)/kT .$$

We vinden zo voor de diffusiecoëfficiënt:

$$D_B = f_B \frac{\nu_B' a^2}{6} = \frac{z}{6} a^2 \nu_B f_B \exp. \left(- \frac{g_V + \Delta g}{kT} \right) \quad (17)$$

met

$$f_B = \frac{2 \nu_2 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}}{2 \nu_B + 2 \nu_2 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}}$$

en $z = 8$

Voorbeeld 1

Indien de frequentie waarmee het B-atoom gemiddeld in een naburige vacature springt zeer groot is ten opzichte van de frequenties waarmee A-atomen in vacatures springen dan is

$f_B = (2\nu_2 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}) / 2 \nu_B$ en ν_B verdwijnt dus uit de formule (17) voor D_B .

Zonder correlatiefactor zou hier D_B met ν_1 ten onrechte voor zeer groot gehouden worden: de correlatiefactor is hier allesbepalend.

Of zich in de praktijk sterk verschillende sprongfrequenties kunnen voordoen, is nog zeer de vraag (zie hiervoor VII.3).

Voorbeeld 2

Indien ν_B zeer klein is t.o.v. de andere sprongfrequenties dan is $f_B = 1$ en vervalt dus de functie van de correlatiefactor totaal.

VI Vergelijking der diffusiebeelden van Kikuchi en Compaan
(Lidiard)

Thans zullen we de mate van overeenkomst onderzoeken tussen de resultaten van Kikuchi (IV) en die van Compaan (V). Met (13) en (14) vonden we naar Kikuchi's theorie dat:

$$D_B = \frac{4}{3} a^2 \nu_B \cdot f_B \cdot x_{v_0} \cdot \exp. (-E/kT), \text{ waarin } f_B = \frac{7\nu_A^*}{7\nu_A^* + 2\nu_B}$$

Met (17) vonden we volgens Lidiard (Compaan) dat:

$$D_B = \frac{4}{3} a^2 \nu_B \cdot f_B \exp \left(- \frac{\xi_v + \Delta g}{kT} \right), \text{ waarin } f_B = \frac{2\nu_2 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}}{2\nu_B + 2\nu_2 + \frac{k_1 g}{k_2 + g}}$$

Aangezien zowel met $x_{v_0} \cdot \exp (-E/kT)$ als met $\exp. \left(- \frac{\xi_v + \Delta g}{kT} \right)$ bedoeld wordt de fractie vacante buurplaats van B-atomen, stemmen beide formules volledig overeen met uitzondering van de uitdrukking voor f_B .

We zullen deze daarom liever apart vergelijken.

Bedenken we dat Kikuchi bij zijn veronderstellingen impliciet aanneemt dat $\nu_2 = 0$ en $g = \infty$, hetgeen fysisch wil zeggen dat alleen het direct terugspringen van de vacature naar de plaats waar hij vandaan komt in rekening wordt gebracht, dan blijkt f_{kik} een eerste benadering voor f_{comp} .

Immers

$$\lim_{\substack{\nu_2=0 \\ g=\infty}} (f_{comp}) = \frac{7k_1}{7k_1 + 2\nu_B} = \frac{7\nu_A^*}{7\nu_A^* + 2\nu_B}$$

De $\lim (f_{comp})$ blijkt inderdaad identiek te zijn met f_{kik} , omdat zowel met k_1 als met ν_A^* wordt bedoeld de frequentie waarmee een vacature naast een B-atoom springt naar een niet-buurplaats van B.

Uit nevenstaande figuur moge blijken wat Kikuchi's formule voor de correlatiefactor van zeer verdund substitutioneel opgeloste B-atomen fysisch betekent.

Stel dat de eerste sprong van het B-atoom heeft plaatsgevonden vanuit punt Q naar punt B; de vacature in punt Q kan nu of terugspringen naar punt B (frequentie ν_B) of uitwijken naar

eén van de 7 andere hoekpunten A van de kubus (frequentie k_1)
De kans i dat de eerste sprong ongedaan gemaakt wordt door de
tweede bedraagt dus $i = \frac{\nu_B}{\nu_B + 7k_1}$, waaruit volgens (12) volgt
dat

$$f = \frac{1 - i}{1 + i} = \frac{7k_1}{7k_1 + 2\nu_B}$$

Doch al wordt voor de correlatie door Kikuchi slechts een zeer
simpele eerste benadering doorgevoerd, het grote voordeel van
zijn methode blijft dat zijn berekeningen in principe goed zijn
uit te breiden tot grotere concentraties van de opgeloste stof.

VII. Het nut van de correlatiefactor

VII.1 Eerste benadering voor de concentratie-afhankelijkheid van de correlatie-factor voor substitutioneel opgeloste atomen in chemisch (vrijwel) homogene k.r.g. metalen

Zoals we reeds in hoofdstuk IV opmerkten, bleek het erg lastig de vergelijkingen, waardoor in Kikuchi's beeld de correlatie-factor is bepaald, in hun algemene gedaante op te lossen.

Het is wel mogelijk naar analogie van het vorige hoofdstuk een eerste benadering van de kans i en daarmee van f te geven. Immers de kans i , dit is de kans dat een met een B-atoom van plaats verwisselde vacature terugspringt naar zijn oorspronkelijke plaats, kan worden uitgedrukt in de frequenties waarmee deze vacature naar elk van zijn 8 buurplaatsen kan uitwijken.

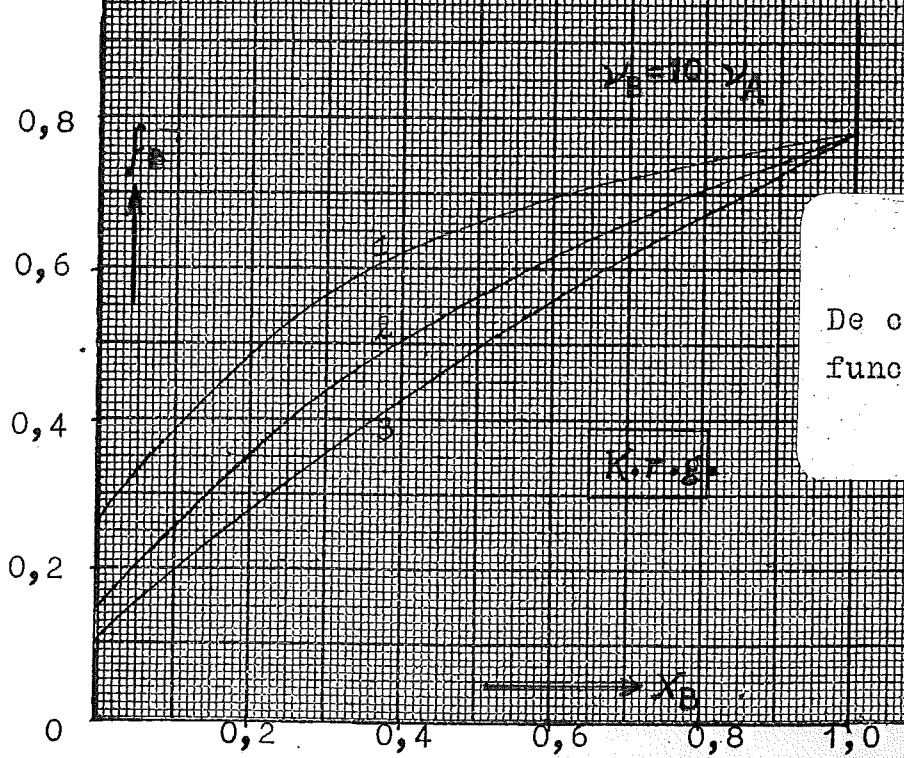
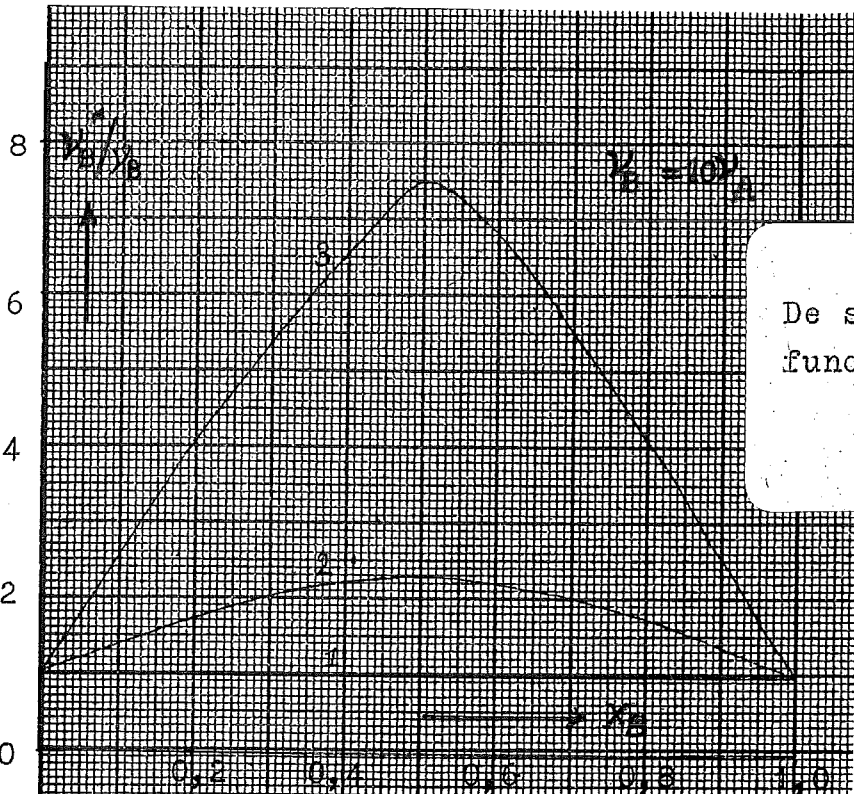
$$i = \frac{\nu_B^*}{\nu_B^* + 7\nu_R} \quad (18)$$

indien ν_B^* = frequentie B-V-paar in omgeving, die voor de fractie X_B door B-atomen is bezet.

ν_R = gemiddelde frequentie, waarmee een vacature naast een B-atoom naar een der 7 andere buurplaatsen springt, welke weer voor een fractie X_B door een B-atoom bezet zijn.

Volgens IVe.f wordt de frequentie ν_B^* beïnvloed door 14 burens en wel zo dat 7 burens deze ν_B^* met een factor $\exp. (\Delta'/kT)$ doen toenemen (dit zijn de burens welke de vacature verliest) en 7 burens (dit zijn de nieuwe burens van de vacature) hem doen afnemen met dezelfde factor, mits deze buurplaatsen door een B-atoom bezet zijn.

Ze zijn slechts voor een zekere fractie door een B-atoom bezet, zodat de factoren ook slechts voor deze fractie in rekening gebracht mogen worden (stel deze fractie = concentratie der B-atomen X_B).



Dan is in (18):

$$\nu_B^* = \nu_B (X_B e^{\Delta'/kT} + X_A)^7 \cdot (X_B e^{-\Delta'/kT} + X_A)^7$$

waarbij

ν_B = sprongfrequentie van B in zuivere A-omgeving

$$2\Delta' = (E_{BV} - E_{BB}) - (E_{AV} - E_{AB})$$

Soortgelijk wordt ook ν_R door 14 buren beïnvloed.

Het verschil met het voorgaande is echter dat er bij ν_R zowel van een A- als van een B-sprong sprake kan zijn, terwijl bovendien een der 14 buren met zekerheid een B-atoom is.

De kans dat de vacature met een A-atoom resp. met een B-atoom wisselt, stellen we gelijk aan de concentratie X_A resp. X_B .

We vinden zo voor de gemiddelde ν_R :

$$\begin{aligned} \nu_R = & X_B \nu_B e^{\Delta'/kT} (X_B e^{\Delta'/kT} + X_A)^6 (X_B e^{-\Delta'/kT} + X_A)^7 + \\ & + X_A \nu_A e^{\Delta/kT} (X_B e^{\Delta/kT} + X_A)^6 (X_B e^{-\Delta/kT} + X_A)^7 \end{aligned}$$

met ν_A = sprongfrequentie van A in zuivere A-omgeving

$$2\Delta = (E_{BV} - E_{AB}) - (E_{AV} - E_{AA})$$

Stellen we tenslotte voor het gemakkelijker rekenen $\Delta = \Delta'$

dan wordt de correlatie-factor:

$$f_B = \frac{1 - i}{1 + i} = \frac{7\nu_R}{7\nu_R + 2\nu_B^*} = \frac{7(X_B\nu_B + X_A\nu_A)}{7X_A\nu_A + 9X_B\nu_B + 2X_A\nu_B e^{-\Delta/kT}} \quad (19)$$

Voor $X_B \rightarrow 0$ ontstaat de eerder afgeleide formule (14) voor zeer kleine concentraties; voor zelfdiffusie, dus voor $\nu_A = \nu_B$ en $\Delta = 0$ vinden we zoals verwacht 7/9, onafhankelijk van de concentratie.

Ter illustratie zullen we deze correlatiefactor grafisch voorstellen voor het geval $\nu_B = 10\nu_A$, met als parameter $\exp. (-\Delta/kT) = 1,2$ resp. 3 (zie grafiek)

Tevens wordt nog ν_B^* uitgezet voor ditzelfde geval. Hiernede zijn nu voor chemisch homogene legeringen in eerste benadering

2 van de 3 concentratieafhankelijke factoren van de diffusiecoëfficiënt bekend: de correlatiefactor f_B en de gemiddelde frequentie ν_B^* waarmee een B-atoom in een naburige vacante plaats springt. De wellicht voornaamste echter, de vacatureconcentratie, is tot op heden, wat zijn concentratieafhankelijkheid betreft, slecht bekend.

Kikuchi's beeld van de concentratieafhankelijkheid van ν_B^* is overigens de naam "eerste benadering" niet ten volle waard; in feite was dit beeld nl. slechts bedoeld voor kleine concentraties. De correctie voor de diffusiecoëfficiënt als gevolg van de correlatie zal in werkelijkheid, vooral bij hogere temperaturen, nooit veel meer bedragen dan een factor 5. Deze factor neemt voor groter wordende concentratie af naar de waarde voor zelfdiffusie, welke steeds in de buurt van 1 ligt.

VII.2 Vertaling der gevonden resultaten van het k.r.g. rooster in het k.v.g.

Was het in k.r.g. metalen zo dat een vacature na eerst met een bepaald atoom van plaats gewisseld te hebben òfwel terugspringt, òfwel naar een van de 7 niet-buurplaatsen van het atoom springt, bij k.v.g. metalen daarentegen heeft de vacature buitendien nog 4 uitwijkmogelijkheden waarbij de vacature buur van het genoemde atoom blijft.

Hiermee rekening houdende vindt Compaan (geheel naar analogie van V.1 voor de correlatiefactor van zeer verdund substitutieel opgeloste atomen:

$$f = \frac{2\nu_1 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}}{2\nu_B + 2\nu_1 + 7 \frac{k_1 g}{k_2 + g}} \xrightarrow{\text{voor } g = \infty} = \frac{2\nu_1 + 7k_1}{2\nu_B + 2\nu_1 + 7k_1} \quad (20),$$

waarin ν_1 = vacaturesprongfrequentie van de ene buurplaats van een B-atoom naar een andere,

ν_B = sprongfrequentie van een B-atoom in een vacante buurplaats als bij ν_1 in overigens zuivere A-omgeving.

k_1 = vacaturesprongfrequentie van een buurplaats van B naar een niet-buurplaats.

g en k_2 zijn gedefinieerd als bij V.1

Volgens Kikuchi's veronderstellingen is $g = \infty$, zodat evenals bij k.r.g. metalen alleen het terugspringen vanuit directe buurplaatsen in rekening wordt gebracht bij het berekenen van de correlatie.

Als onder VII.1 wordt (20) voor grotere concentraties B-atomen toegepast door de erin voorkomende frequenties uit te schrijven volgens Kikuchi's model.

We moeten de correlatiefactor

$$f = \frac{2\nu_1^{\frac{c}{1-c}} + 7k_1^{\frac{c}{1-c}}}{2\nu_B^{\frac{c}{1-c}} + 2\nu_1^{\frac{c}{1-c}} + 7k_1^{\frac{c}{1-c}}} \quad (21)$$

dus zo interpreteren dat daarin:

ν_1^* = gemiddelde vacaturesprongfrequentie tussen 2 buurplaatsen van een B-atoom, waarbij alle plaatsen om het B-atoom voor een fractie X_A door A-atomen en voor een fractie X_B door B-atomen bezet zijn.

K_1^* = gemiddelde vacaturesprongfrequentie van een buurplaats van een B-atoom naar een niet-buurplaats in de zojuist genoemde omgeving.

ν_B^* = gemiddelde frequentie waarmee een B-V-paar wisselt in deze omgeving.

Volgens IV.e.f is dan weer de invloed van de bezetting der buurplaatsen op deze 3 frequenties te bepalen.

Het verschil met k.r.g. roosters is dat bij elke sprong 4 buren buur blijven, zodat volgens Kikuchi's model alleen de resterende (2 x 7) buren de frequentie beïnvloeden. De gemiddelde frequenties waarmee A resp. B-atomen nu springen worden aldus:

$$\nu_A^* = \nu_A (X_B e^{\Delta/kT} + X_A)^7 (X_B e^{-\Delta/kT} + X_A)^7 \quad \text{en}$$

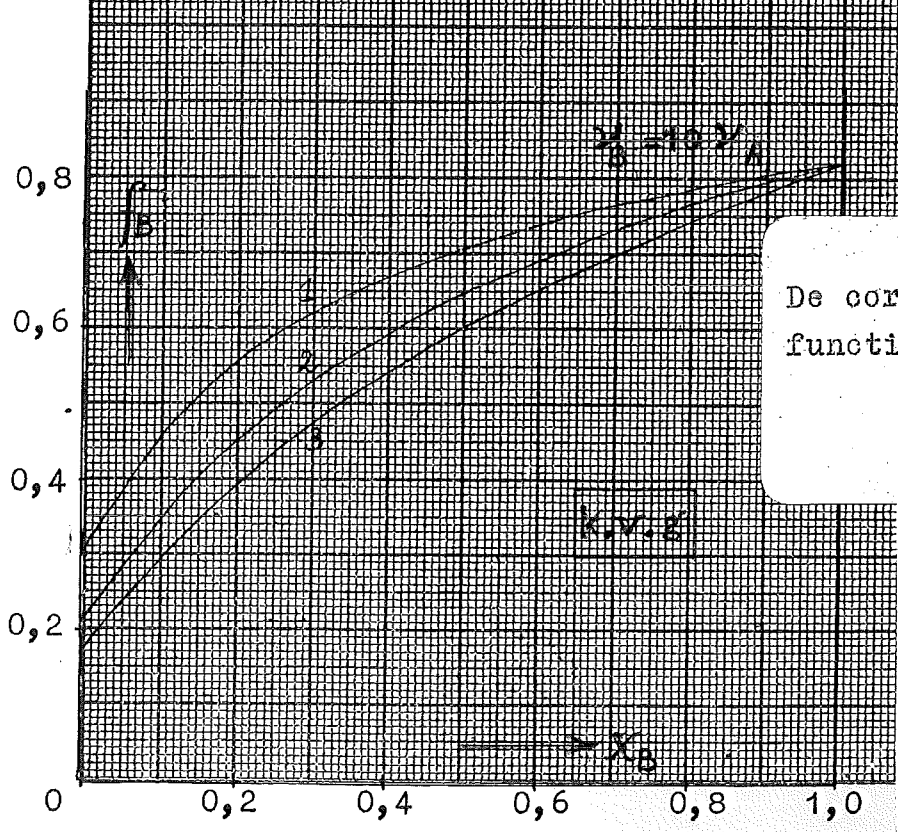
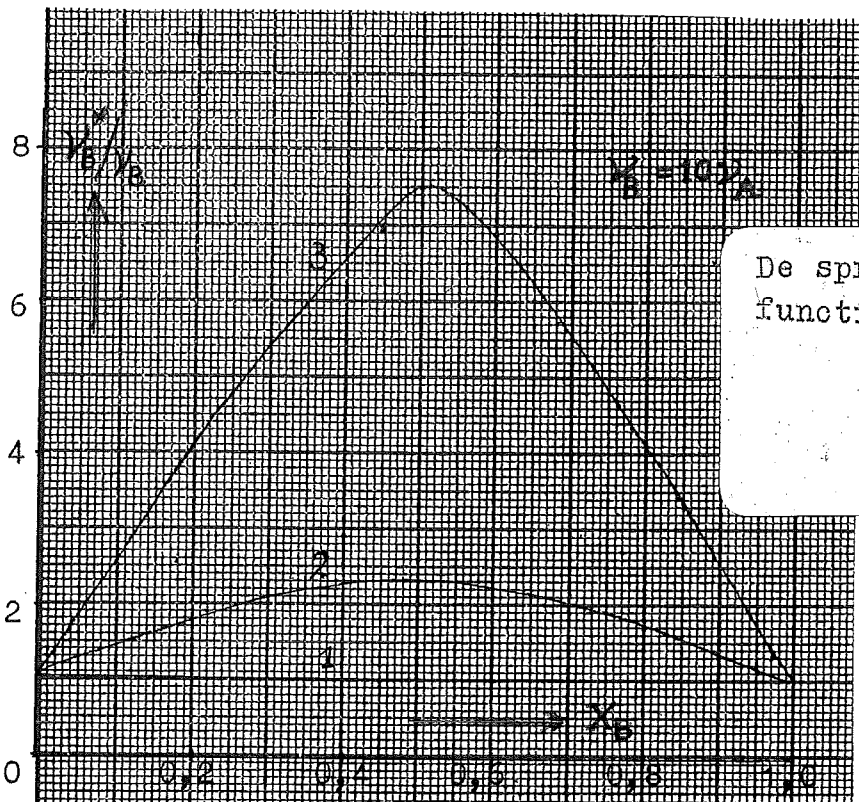
$$\nu_B^* = \nu_B (X_B e^{\Delta'/kT} + X_A)^7 (X_B e^{-\Delta'/kT} + X_A)^7$$

Zo wordt de correlatiefactor als we weer $\Delta = \Delta'$ stellen:

$$f_B = \frac{2 (X_A \nu_A^* + X_B \nu_B^*) + 7 (X_A \nu_A^* + X_B \nu_B^*) \frac{e^{\Delta/kT}}{X_B e^{\Delta/kT} + X_A}}{2 \nu_B^* + 2 (X_A \nu_A^* + X_B \nu_B^*) + 7 (X_A \nu_A^* + X_B \nu_B^*) \frac{e^{\Delta/kT}}{X_B e^{\Delta/kT} + X_A}}$$

$$= \frac{(X_A \nu_A + X_B \nu_B)(2X_A + 7e^{\Delta/kT} + 2X_B e^{\Delta/kT})}{2\nu_B(X_B e^{\Delta/kT} + X_A) + (X_A \nu_A + X_B \nu_B)(2X_A + 7e^{\Delta/kT} + 2X_B e^{\Delta/kT})} \quad (22)$$

Voor enkele bijzondere gevallen zullen we deze f_B uitrekenen:



- a. Voor zelfdiffusie wordt $\nu_A = \nu_B$ en $\Delta = 0 \rightarrow \underline{f_B = 9/11}$,
- b. Voor zeer grote concentratie B, dus voor $x_B = 1 \rightarrow \underline{f_B = 9/11}$, hetgeen precies de waarde voor zelfdiffusie is en ook moet zijn daar we dan de diffusie van B-atomen beschouwen in zuivere B-omgeving.
- c. Voor zeer kleine concentratie B, dus voor $x_B \rightarrow 0$ en $x_A = 1$ vinden we

$$f_B = \frac{2\nu_A + 7\nu_A e^{\Delta/kT}}{2\nu_A + 2\nu_B + 7\nu_A e^{\Delta/kT}} = \frac{2\nu_A + 7\nu_A}{2\nu_A + 2\nu_B + 7\nu_A},$$

waarin dus ν_A en ν_B de sprongfrequenties zijn van A resp. B atomen in zuivere A-omgeving, terwijl ν_A de frequentie is waarmee een vacature van een buurplaats van een B-atoom naar een niet-buurplaats springt.

- d. Voor het geval $\nu_B = 10 \nu_A$ met als parameter $e^{-\Delta/kT} = 1, 2, 3$:

$$f_B = \frac{(2-2x_B)(1+9x_B) + (7+2x_B)(1+9x_B) e^{\Delta/kT}}{(2-2x_B)(1+9x_B) + (7+2x_B)(1+9x_B) e^{\Delta/kT} + 20(x_B e^{\Delta/kT} + 1 - x_B)}$$

Voor $e^{-\Delta/kT} = 2$ wordt de correlatiefactor f_B als functie van de concentratie x_B bijgevolg:

$$f_B = \frac{(1+9x_B)(11-2x_B)}{(1+9x_B)(11-2x_B) + 40 - 20x_B}$$

In nevenstaande figuur wordt f_B grafisch voorgesteld voor de genoemde parameterwaarden. De voor de diffusie-coëfficiënt zeker zo belangrijke waarde van ν_B^* wordt er eveneens als functie van de concentratie afgebeeld. Zoals ook al bij de berekeningen voor k.r.g. metalen werd opgemerkt, blijft het hierboven gevonden resultaat slechts een eerste benadering, vooral bij grotere concentraties x_B .

VII.3 Beschouwing der resultaten

Uitgaande van Kikuchi's beeld van de diverse sprongfrequenties voor vacatures werd in het voorgaande zowel voor k.r.g. als voor k.v.g. substitutie-mengkristallen een uitdrukking gevonden voor de correlatiefactor en de gemiddelde sprongfrequentie. De concentratieafhankelijkheid hiervan werd voor het geval $\nu_B = 10\nu_A$ grafisch voorgesteld voor enige waarden van de vacaturebinding aan de opgeloste B-atomen.

Het spreekt voor zich dat het belang van de correlatie voor kleinere verschillen in de sprongfrequenties ν_A en ν_B kleiner en voor grotere verschillen groter is.

Dat in de praktijk de frequenties waarmee A resp. B-atomen in een naburige vacature springen slechts bij hoge uitzondering grote verschillen zullen vertonen, wordt duidelijk wanneer men bedenkt dat de sprongfrequentie niet alleen bepaald wordt door de hoogte van de te passeren energiebarrière, maar ook door de frequentie waarmee het atoom vibreert.

Wanneer nu de hoogte van deze barrière voor een A-atoom groter is dan voor een B-atoom, dan is het hoogst waarschijnlijk dat ook de kromming van de potentiaalkuil waaruit het A-atoom moet komen sterker is dan die voor het B-atoom.

Volgens A.D. LeClaire¹³⁾ mag het kwadraat van de trilfrequentie evenredig gesteld worden met de tweede afgeleide van de potentiaalkromme, zodat ruwweg een grotere kromming van de potentiaalkuil met een hogere trilfrequentie correspondeert.

We zien dus dat de beide factoren welke de sprongfrequentie bepalen tegen elkaar in werken: wordt de trilfrequentie hoger, dan zal ook de barrière hoger en de kans dat deze barrière te passeren kleiner worden.

Aan de hand van berekeningen aan electrostatische modellen (waarin een vacature door een negatieve puntlading wordt voorgesteld en een opgelost atoom door een puntlading die van de

valentie afhangt) wordt dit effect door LeClaire bevestigd. Bij lagere temperaturen wordt de invloed van verschillen in de barrièrehoogte veel groter, terwijl de trilfrequentie nauwelijks van de temperatuur afhangt. De sprongfrequenties verschillen dan weliswaar veel meer en bijgevolg zal ook de correlatiefactor dan belangrijker worden, maar in de literatuur worden normaliter slechts de resultaten van diffusie-experimenten gegeven voor temperaturen waarbij de diffusie zich binnen redelijke tijden kan afspelen.

Onder normale omstandigheden zal daarom de correlatiefactor nooit kleiner dan $1/5$ zijn (LeClaire berekent correlatiefactoren variërend van $f = 0,25$ voor Sb in Cu tot $f = 0,95$ voor Ni in Cu.

De volgens Einstein(10)gedefinieerde diffusiecoëfficiënt geeft, zoals reeds eerder opgemerkt, met de wetten van Fick slechts dan een correct diffusiebeeld wanneer er sprake is van chemische homogeniteit.

Strikt genomen is hieraan alleen voldaan bij normale zelfdiffusie en bij zelfdiffusie in legeringen, ook voor zeer kleine concentratiegradiënten van de componenten echter mag nog met deze formuleringen gewerkt worden.

Voor grotere concentratiegradiënten, zoals die bijvoorbeeld bij de meeste experimenten aan het Kirkendall-effect voorkomen, moeten Fick's vergelijkingen radicaal verworpen worden en vervangen door de thermodynamisch afgeleide vgl. (9) of door de minder fenomenologische formulering van A. LeClaire⁵⁾.

Deze laatste formulering wordt gemakkelijk gevonden uit een iets algemener opzet dan die van Einstein (pag. 13). De deeltjes voeren dan niet langer een gecorreleerde brownse beweging uit als boven, maar bewegen zich bovendien nog met een gemiddelde snelheid in een bepaalde richting. De door Einstein gedefinieerde diffusiecoëfficiënt en daarmee de correlatiefactor

en de gemiddelde sprongfrequentie blijven ook dan dus nog
bruikbaar.

Appendix

In zijn artikel II leidt Kikuchi voor de massastromen de volgende vergelijkingen af:

$$\begin{aligned} \bullet \quad J_A/Y_{56e} &= -\dot{\alpha}_A + 2 \delta \ln y^5 \frac{\Lambda_1}{\Gamma_1} \\ \bullet \quad J_B/Y_{76e} &= -\dot{\alpha}_B + 2 \delta \ln y^7 \frac{\Lambda_3}{\Gamma_3} \end{aligned} \quad (6.17)$$

Bovendien vindt hij voor de nevenvoorwaarde $\Delta y_{AB} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{Y_{56e}}{\Lambda_{1e}} \left[7 \delta \ln \frac{y^5}{y^{2y7}} - 5 \delta \ln \frac{y^5 \Lambda_1}{\Gamma_1} - \dot{\alpha}_A \right] + \\ \bullet \quad \frac{Y_{76e}}{\Lambda_{3e}} \left[7 \delta \ln \frac{y^5}{y^{2y7}} + 5 \delta \ln \frac{y^7 \Lambda_3}{\Gamma_3} + \dot{\alpha}_B \right] = 0 \end{aligned} \quad (6.21)$$

Op geheel analoge wijze kunnen nu nog 2 andere nevenvoorwaarden worden afgeleid nl. $\Delta y_{AV} = 0$ en $\Delta y_{BV} = 0$:

$$\frac{K_A^{-1} Y_{56e}}{\Gamma_{1e}} \left[5 \delta \ln \frac{y^5 \Lambda_1}{\Gamma_1} + \dot{\alpha}_A \right] + \frac{J_A}{y^5} + \quad (\Delta y_{AV} = 0)$$

$$\frac{K_M^{-1} Y_{76e}}{\Gamma_{3e}} \left[7 \delta \ln \frac{y^5}{y^{2y7}} + 5 \delta \ln \frac{y^5 \Lambda_3}{\Gamma_3} + \dot{\alpha}_B \right] = 0$$

$$\frac{K_M^{-1} Y_{56e}}{\Gamma_{1e}} \left[-7 \delta \ln \frac{y^5}{y^{2y7}} + 5 \delta \ln \frac{y^5 \Lambda_1}{\Gamma_1} + \dot{\alpha}_A \right] + \quad (\Delta y_{BV} = 0)$$

$$\frac{K_B^{-1} Y_{76e}}{\Gamma_{3e}} \left[5 \delta \ln \frac{y^7 \Lambda_3}{\Gamma_3} + \dot{\alpha}_B \right] + \frac{J_B}{y^7} = 0$$

Alleen de grootheden waarvoor een δ staat zijn onbekend, dit zijn afwijkingen van de evenwichtstoestand.

De laatste 3 vergelijkingen bevatten nu 3 onbekenden; 2 hiervan hebben we nodig voor het berekenen van J_A en J_B

We kunnen deze 3 vergelijkingen na enig gereken vereenvoudigen tot de volgende vorm.

$$\left. \begin{aligned} & - \frac{1}{\Lambda_1} X + \frac{1}{\Lambda_3} \cdot Y + a R = 0 \\ & \left(\frac{1}{\Gamma_1} + \frac{2K_A}{5y_5} \right) X + \frac{K_A}{K_M \Gamma_3} \cdot Y + b R = \frac{7}{5} \frac{K_A}{y_5} \dot{V}_A \\ & \frac{K_B}{K_M \Gamma_1} \cdot X + \left(\frac{1}{\Gamma_3} + \frac{2K_B}{5y_7} \right) \cdot Y - c R = \frac{7}{5} \frac{K_B}{y_7} \dot{V}_B \end{aligned} \right\}$$

waarin $X = Y_{56e} \left(\dot{\alpha}_A + 5 \delta \ln \frac{y_5 \Lambda_1}{\Gamma_1} \right)$

$$Y = Y_{76e} \left(\dot{\alpha}_B + 5 \delta \ln \frac{y_7 \Lambda_3}{\Gamma_3} \right)$$

$$R \sim \delta \ln \frac{y_5}{y_2 y_7}$$

$$a = \frac{Y_{56e}}{\Lambda_{1e}} + \frac{Y_{76e}}{\Lambda_{3e}}$$

$$b = \frac{K_A}{K_M} \cdot \frac{Y_{76e}}{\Gamma_{3e}}$$

$$c = \frac{K_B}{K_M} \cdot \frac{Y_{56e}}{\Gamma_{1e}}$$

$$\dot{V}_A = Y_{56e} \cdot \dot{\alpha}_A$$

$$\dot{V}_B = Y_{76e} \cdot \dot{\alpha}_B$$

Voor de betekenis der overige symbolen zie het artikel s.v.p.

Voor zelfdiffusie van A* in A-materiaal worden de 3 vergelijkingen veel eenvoudiger (we schrijven voor A* toch maar B):

$$\left. \begin{aligned} \bullet & -\frac{1}{x_A} \cdot X + \frac{1}{x_B} \cdot Y + 2 x_V R = 0 \\ \bullet & \left(1 + \frac{2}{5x_A}\right) X + Y + x_B x_V R = \frac{7}{5} \frac{\dot{V}_A}{x_A} \\ \bullet & X + \left(1 + \frac{2}{5x_B}\right) Y - x_A x_V R = \frac{7}{5} \frac{\dot{V}_B}{x_B} \end{aligned} \right\}$$

Na eliminatie van R vinden we voor X en Y:

$$X = \left(x_A + \frac{14}{9} x_B\right) \dot{V}_A - \frac{5}{9} x_A \dot{V}_B$$

$$Y = \left(\frac{14}{9} x_A + x_B\right) \dot{V}_B - \frac{5}{9} x_B \dot{V}_A$$

Substitutie in de stroomvergelijkingen geeft tenslotte:

$$J_A = -\left(1 - \frac{2}{9} x_B\right) \dot{V}_A - \frac{2}{9} x_A \dot{V}_B = -\frac{7}{9} \dot{V}_A$$

$$J_B = -\frac{2}{9} x_B \dot{V}_A - \left(1 - \frac{2}{9} x_A\right) \dot{V}_B = -\frac{7}{9} \dot{V}_B$$

Hieruit volgt rechtstreeks dat voor deze zelfdiffusie de correlatiefactor = $\frac{7}{9}$ onafhankelijk van de concentratie.

L i t e r a t u u r l i j s t

1. A. Einstein - Annalen der Physik 17 (1905) 549, 558
2. H. Schottky - Thermodynamik
3. S.R. de Groot - Thermodynamics of irreversible processes (A'dam 1952)
4. J. Bardeen en C. Herring - Atom movements, Soc. for Metals (1951) 91, 103
5. A.D. LeClaire - La diffusion dans les métaux p. 3, C.R. du colloque tenu à Eindhoven (sept. 1956)
6. K. Compaan en Y. Haven - Transactions of the Faraday Soc. 52 (1956) 786 - 801
7. K. Compaan en Y. Haven - La diffusion dans les métaux, p. 19 - 22 (Eindhoven 1956)
8. K. Compaan en Y. Haven - Transactions of the Faraday Soc. 54 (1958) 1498
9. A.D. LeClaire - Phil. Mag. 7 (1962) 141
10. R. Kikuchi, - Annals of Physics 10 (1960) 127 en 11 (1960) 306 (I)
11. R. Kikuchi - J. Phys.Chem.Solids 20 (1961) 17 (II)
12. R. Kikuchi - Phys. Rev. 81 (1951) 988
13. K. Compaan - Niet gepubliceerde correspondentie aan A. Liétiard
14. A.B. Liétiard - Phil. Mag. 5 (1960) 1171
15. A.D. LeClaire - Phil. Mag. 7 (1962) 141