

II. GRUNDLEGENDES ÜBER PUNKTFEHLSTELLEN UND TRANSPORT-VORGÄNGE

II.1. Kristallfehlordnung

II.1.1. Allgemeines

In binären Ionenkristallen, wie den später behandelten Kobalt-, Eisen- und Nickeloxiden, sind bei eingestelltem thermodynamischen Gleichgewicht die Konzentrationen der Punktfehlstellen durch die Angabe von drei voneinander unabhängigen thermodynamischen Variablen eindeutig festgelegt. Als Variable werden zweckmäßigerweise der hydrostatische Druck (P), die Temperatur (T) und das chemische Potential des Sauerstoffs (μ_{O_2}) oder dessen Aktivität (a_{O_2}) verwendet.

Mögliche Punktfehlstellen sind a) unbesetzte Plätze (Leerstellen) des Kationen- und des Anionenteilgitters, b) Ionen auf Positionen abweichend von ihren regulären Gitterplätzen 1. im Zwischengitter (Zwischengitterionen) sowie 2. auf regulären Gitterplätzen der jeweils anderen Ionensorte und zusätzlich c) Elektronen und Defektelektronen als elektronische Punktfehler. Diese Punktfehler sind in der Regel elektrisch geladene Strukturelemente des Kristalls, die elektrostatisch miteinander wechselwirken. Diese Wechselwirkung kann bei hohen Fehlstellenkonzentrationen dazu führen, daß zwischen entgegengesetzt geladenen Punktfehlern Assoziate gebildet werden oder daß sogar größere Fehlstellenaggregate, sogenannte Cluster, entstehen. Solche Cluster gelten mit Sicherheit als nachgewiesen für das hier nicht näher behandelte Eisenoxid Wüstit ("FeO") (vgl. [3—9]), während es für ihre Existenz in den hier interessierenden Oxiden Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CoO , Co_3O_4 und NiO keine experimentellen Nachweise gibt. Beim CoO und beim NiO deuten dagegen einige Befunde daraufhin, daß hier im thermodynamischen Gleichgewicht neben

isolierten Punktdefekten auch Punktfehlstellenassoziate, bestehend aus einer (zweifach negativ geladenen) Kationenleerstelle und einem bzw. auch zwei Defekt-elektronen auftreten.

In binären Oxiden wird definitionsgemäß zwischen zwei verschiedenen Möglichkeiten der Fehlordnung unterschieden:

Einmal tritt eine meßbare, von Temperatur, Druck und Sauerstoffpotential abhängige Abweichung von der Stöchiometrie auf und im anderen Falle nicht. Die Größe der auftretenden Nichtstöchiometrie hängt davon ab, mit welchem Energieaufwand Kationen und/oder Anionen in eine vom Fall des stöchiometrisch zusammengesetzten Kristalls abweichende Oxidationsstufe gebracht werden können. Bestimmen die mit der Nichtstöchiometrie verbundenen Punktfehlstellen die fehlordnungsbedingten Eigenschaften eines Kristalls, so liegt eine komponentenaktivitätsabhängige Fehlordnung vor. Ist im anderen Fall die Nichtstöchiometrie dagegen sehr klein, so werden die fehlordnungsbedingten Eigenschaften von Kristallen von solchen Punktfehlstellen bestimmt, die auf allein thermischem Wege entstehen. Man spricht hier von thermischer Fehlordnung.

Prinzipiell sind drei verschiedene Typen thermischer Fehlordnung möglich: a) Leerstellen in einem Teilgitter und die entsprechenden Ionen auf Zwischengitterpositionen (Frenkel-Typ), b) Leerstellen sowohl im Anionen- als auch im Kationenteilgitter (Schottky-Typ) und c) Kationen auf Anionenplätzen und umgekehrt (Substitutionsfehlordnung).

Sowohl bei thermischer als auch bei komponentenaktivitätsabhängiger Punktfehlordnung werden die bezüglich ihrer Konzentration dominierenden Punktfehlstellen als Majoritätsfehlordnungszentren bezeichnet. Sie sind charakteristisch für die im Kristall herrschende Majoritätsfehlordnung, oder mit anderen Worten für den dominieren-

den Fehlordnungstyp. Dieser Fehlordnungstyp kann sich als Funktion der thermodynamischen Variablen ändern und damit die Art der Majoritätsfehlstellen.

Wie bereits angeführt, hängen bestimmte Kristalleigenschaften, wie z.B. der Ladungs- und Stofftransport, von den im Kristall vorhandenen Punktfehlstellen ab. Die hierfür dominierenden Punktfehler müssen aber nicht unbedingt mit den eben diskutierten Majoritätsfehlstellen identisch sein; es können auch Minoritätsfehlstellen, d.h. andere, nur in geringer Konzentration vorhandene Punktfehler, hierfür von entscheidender Bedeutung sein. Um zu einem quantitativen Verständnis der Zusammenhänge zwischen der Punktfehlordnung und fehlordnungsbedingten Eigenschaften von Oxiden gelangen zu können, ist es daher notwendig, eine umfassende Analyse unter Einbeziehung sowohl von Majoritäts- als auch von Minoritätsfehlordnungszentren durchzuführen.

II.1.2. Bestimmung von Art und Konzentrationen von Punktfehlstellen

Prinzipiell sind drei Wege denkbar, um zu Informationen über Art und Konzentration von Punktfehlstellen in Kristallen zu gelangen: 1) direkt durch die Anwendung spektroskopischer Methoden, 2) durch theoretische Rechnungen und 3) indirekt durch die experimentelle Untersuchung fehlordnungsbedingter Kristalleigenschaften und die Analyse der dabei erhaltenen Ergebnisse unter Anwendung des Konzeptes der Punktfehlstellenthermodynamik. Um eindeutige Ergebnisse erhalten zu können ist es dabei unbedingt notwendig, daß alle experimentellen Untersuchungen bei genau definierten Werten der thermodynamischen Variablen durchgeführt werden. Resultate von Untersuchungen zur Punktfehlordnung unter Verwendung abgeschreckter, vorher unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen ausgelagerten Proben, können in diesem Zusammenhang nur

sehr beschränkt von Nutzen sein, da abhängig vom Abkühlvorgang und der Geschwindigkeit der Transportvorgänge im Kristall eine Veränderung sowohl der Art als auch der Anordnung von Punktfehlstellen erfolgen kann.

Soweit bekannt ist, wurde zur Untersuchung der Punktfehlordnung im thermodynamischen Gleichgewicht der in dieser Arbeit behandelten Oxide bislang keine Arbeit unter Verwendung spektroskopischer Methoden durchgeführt. Neben dem mit steigender Temperatur immer unschärferen Informationsgehalt der dabei erhältlichen experimentellen Daten dürften die Ursachen hierfür hauptsächlich rein technischer Natur sein. Die durch die verschiedenen spektroskopischen Methoden bedingten meßspezifischen Anforderungen befinden sich praktisch immer im Gegensatz zu den Erfordernissen der notwendigen Probenhalterung unter genau definierten thermodynamischen Bedingungen.

Es sind jedoch Anstrengungen unternommen worden, um auf theoretischem Wege Daten zur Punktfehlordnung in binären Ionenkristallen und insbesondere auch in Oxiden abzuleiten. Dazu wird versucht, einen Defekt und seine nähere Kristallumgebung atomistisch zu simulieren und dann eine Kopplung mit dem äußeren, als Kontinuum betrachteten Restkristall vorzunehmen. Die bekanntesten und wohl auch wichtigsten Rechnungen dieser Art sind in Harwell unter Verwendung des sogenannten HADES-Programms durchgeführt worden. HADES bedeutet Harwell Automatic Defect Evaluation System. Wichtige Arbeiten in diesem Zusammenhang sind [6,10—16] und [17]. Von diesen beschäftigen sich die unter [12—14] und [17] zitierten theoretischen Untersuchungen unter anderem auch mit den in dieser Arbeit interessierenden Oxiden CoO und NiO. Zur Punktfehlordnung der anderen hier behandelten Oxide Co_3O_4 , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 existieren bislang noch keine theoretischen Rechnungen.

In die in Harwell durchgeführten Berechnungen zur Defekt-

struktur binärer Ionenkristalle gehen unter anderem Annahmen über die Paarpotentiale für die Wechselwirkung zwischen Ionen ein, sowie aus makroskopischen Kristalldaten abgeleitete Parameter, wie z.B. die Dielektrizitätskonstante. Die bei den Rechnungen verwendeten Potentialansätze berücksichtigen keine kovalenten Bindungsanteile und Einflüsse von Ligandenfeldern, wie sie bei Übergangsmetalloxiden auftreten. Implizit sind diese jedoch in den Potentialparametern enthalten, die so gewählt werden, daß Meßdaten, z.B. elastische Konstanten, die unter bestimmten Bedingungen erhalten worden sind, richtig wiedergegeben werden. Problematisch für quantitative Rechnungen ist, daß die zugrundeliegenden Meßdaten und weitere benötigte Parameter nicht als Funktion der Temperatur bekannt sind, sondern z.B. nur für Raumtemperatur.

Um nun angeben zu können, welche Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht in welchen Konzentrationen auftreten, ist die Kenntnis ihrer freien Bildungsenthalpie notwendig, d.h. es kommt nicht allein auf die Energien von Fehlstellen an, sondern auch auf deren Entropiebeitrag und die Fehlstellenbildungsvolumina. In allen bislang zur Fehlordnung von Oxiden durchgeführten theoretischen Rechnungen wurden jedoch stets nur Fehlstellenenergien betrachtet. Erste Ansätze auch Entropien zu berechnen existieren seit kurzem; sie wurden bisher aber nur auf Alkali- und Erdalkalihalogenide angewendet [16].

Werden nun durch theoretische Berechnungen abgeleitete Fehlstellenenergien unter Vernachlässigung des Entropiebeitrags der Fehlstellen und der bei den Rechnungen verwendeten Näherungen benutzt, um Aussagen bezüglich der Fehlordnung in Übergangsmetalloxiden abzuleiten, so ist nicht unbedingt zu erwarten, daß sich diese mit den (richtig gemessenen) fehlordnungsbedingten Eigenschaften der betrachteten Oxide in Einklang befinden. So wird in [17] z.B. angegeben, daß bereits bei relativ niedrigen

Punktfehlstellenkonzentrationen im NiO und CoO Cluster vorhanden sein sollen. Diese Aussage widerspricht jedoch praktisch allen bekannten Daten zur Punktfehlordnung in diesen Oxiden und ist daher sehr umstritten.

Mehr indirekt ist der dritte und in dieser Arbeit beschrittene Weg um Informationen zur Punktfehlordnung in binären Oxiden zu erhalten. Er besteht in der experimentellen Untersuchung ihrer fehlordnungsbedingten Eigenschaften als Funktion der thermodynamischen Variablen und der anschließenden Analyse der dabei erhaltenen Daten mit Hilfe der Punktfehlstellenthermodynamik.

Fehlordnungsbedingte Eigenschaften von Oxiden, die in diesem Zusammenhang oft ausgemessen werden, sind deren Nichtstöchiometrie, die Tracerdiffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen und die elektrische Leitfähigkeit. Ihr jeweiliger Zusammenhang mit der Punktfehlordnung wird später ausführlich besprochen. Weiterhin können auch aus Meßdaten zum Hall-Effekt und zum Seebeck-Effekt Informationen für Aussagen zur Fehlordnung abgeleitet werden. Dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit und soll daher im folgenden nicht weiter diskutiert werden. Wesentlicher Grundpfeiler der Analyse fehlordnungsbedingter Eigenschaften von Ionenkristallen ist die thermodynamische Behandlung der im thermodynamischen Gleichgewicht im Kristall eingestellten Punktfehlstellengleichgewichte. Hierzu dient die Punktfehlstellenthermodynamik, die sich ausgehend von der 1931 veröffentlichten klassischen Arbeit von Wagner und Schottky mit dem Titel "Thermodynamik geordneter Mischphasen" [18] entwickelt hat. Die Punktfehlstellenthermodynamik ist die Theorie über den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandenen Punktfehlstellen und den unabhängigen thermodynamischen Variablen. Die in der Punktfehlstellenthermodynamik verwendeten Begriffe und Definitionen sowie nützliche und notwendige

Informationen zum tieferen Verständnis und zur praktischen Anwendung dieses Konzepts sind u.a. in [1] und [19] angegeben.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Einführung von Strukturelementen in Kristallen. Solche Strukturelemente werden durch die Angabe von Stoffart, Ladung und kristallographischem Platz gekennzeichnet; dazu wird in der Regel eine Symbolik der Form S_P^L benutzt. Als Stoff sind die vorhandenen Teilchen (Atome, Kationen und Anionen) oder Quasiteilchen (Leerstellen) zu verstehen. Die Angabe der Ladung erfolgt nicht absolut, sondern relativ zum normal besetzten Gitter- oder Zwischengitterplatz. Bei der praktischen Durchführung der Punktfehlstellen-thermodynamik werden den verschiedenen Strukturelementen des Kristalls chemische Potentiale zugeordnet, die in Ionenkristallen naturgemäß (zumindest teilweise) nicht unabhängig voneinander meßbar sind in Analogie zu den chemischen Potentialen von Ionen in wäßrigen Lösungen [19]. Dennoch ist die Verwendung solcher Potentiale zweckmäßig, denn zur Beantwortung praktischer Fragestellungen, wie z.B. nach der Sauerstoffpotentialabhängigkeit der Konzentration einer Fehlstellenart, werden am Ende immer (direkt meßbare) Kombinationen dieser Einzelpotentiale erhalten, vorausgesetzt, daß bei den vorausgegangenen Rechnungen strikt auf die Einhaltung der Stoff-, Ladungs- und Platzbilanzen geachtet wurde. Die chemischen Potentiale der Strukturelemente von Kristallen werden bei Analysen mit Hilfe der Punktfehlstellenthermodynamik häufig, wie auch in dieser Arbeit, nicht explizit als solche formuliert, sondern nur implizit durch die Verwendung von Gleichgewichtskonstanten für Punktfehlstellenbildungsreaktionen.

Um thermodynamische Betrachtungen zur Punktfehlordnung vorzunehmen, werden zunächst alle prinzipiell möglichen, voneinander unabhängigen Punktfehlstellengleichgewichte formuliert. Treten im Anionen- und/oder Kationenteil-

gitter verschiedene Untergitter auf, so sind diese mit einzubeziehen. Dann erfolgt die Anwendung des Konzepts der Punktfehlstellenthermodynamik auf diese Gleichgewichte, wobei am Ende schließlich Beziehungen für die Abhängigkeit der Konzentrationen der verschiedenen Punktfehlstellen von den thermodynamischen Variablen erhalten werden, die dann mit den entsprechenden Abhängigkeiten fehlordnungsbedingter Kristalleigenschaften verglichen werden können. Damit sind dann Aussagen möglich, welche Fehlstellenarten für weiche Kristalleigenschaften bestimmend sind.

Wird als Kristalleigenschaft die Nichtstöchiometrie betrachtet, so ergibt sich bei einem solchen Vergleich, welche Fehlstellen bezüglich ihrer Konzentration dominierend sind, d.h. die Majoritätsfehlsordnung bestimmen, während aus der Analyse anderer Kristalleigenschaften auch Aussagen über die Minoritätsfehlsordnung erhalten werden können. Vorausgesetzt wird bei allen diesen Analysen stets, daß die betrachteten Kristalle genügend rein sind und daß keine anderen, äußeren Faktoren vorhanden sind, die die Punktfehlstellengleichgewichte im Kristall beeinflussen, denn nur dann wird die Punktfehlordnung binärer Oxide allein durch die Variablen Druck, Temperatur und Sauerstoffpotential bestimmt.

Durch (absichtliches oder unabsichtliches) Dotieren, d.h. das Einbringen von Fremdionen, können die Punktfehlstellengleichgewichte in Ionenkristallen entscheidend beeinflußt werden, besonders dann, wenn es sich bei den Verunreinigungen um höher- oder niederwertigere Ionen im Vergleich zu denen der Kristallkomponenten handelt. Zum einen ist dies bedingt durch die notwendige Aufrechterhaltung der Platz- und Ladungsbilanz, zum anderen manchmal auch zusätzlich durch Assoziatbildungen zwischen Dotierungionen und Punktfehlstellen. Weiterhin können auch bei Einstrahlung z.B. von Licht- oder γ -Quanten

Punktfehler entstehen, die nach Ende der Einstrahlung (mit einer bestimmten Verzögerung) wieder verschwinden.

In der Literatur werden zur Kennzeichnung der Fehlordnung von Kristallen oft auch die aus der Halbleiterphysik stammenden Begriffe "intrinsisch" und "extrinsisch" verwendet. Hierbei ist zu beachten, daß diesen Begriffen teilweise verschiedene Definitionen zugrundegelegt werden. Häufig wird die Fehlordnung eines Kristalls als "intrinsisch" bezeichnet, wenn sie allein durch Druck, Temperatur und die Aktivitäten der Kristallkomponenten bestimmt wird. Hierbei ergeben sich z.B. beim Auftreten von Dotierungen begriffliche Probleme. Werden diese Dotierungen als Kristallkomponenten behandelt, so ist von intrinsischer Fehlordnung zu sprechen, werden sie dagegen als Verunreinigungen angesehen, so ist die Fehlordnung als extrinsisch zu bezeichnen. Zweckmäßiger, jedoch nicht sehr verbreitet, ist es daher, nur den Fall der allein von Druck und Temperatur abhängigen Fehlordnung stöchiometrisch zusammengesetzter Kristalle als "intrinsische" Fehlordnung zu bezeichnen und in allen anderen Fällen von einer extrinsischen Fehlordnung zu sprechen [1].

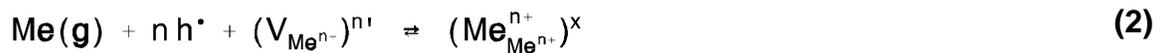
II.1.3. Punktfehlstellengleichgewichte und ihre thermodynamische Behandlung

Im folgenden sollen nun die bei der thermodynamischen Analyse zu berücksichtigenden Gleichgewichte im einzelnen angesprochen werden.

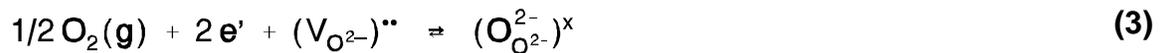
Zwischen einem festen binären Oxid und seinen Komponenten in der Gasphase besteht folgendes (virtuelle) Gleichgewicht:



Treten im festen Oxid keine sehr großen Stöchiometrieabweichungen auf, so kann dessen Aktivität für die späteren thermodynamischen Rechnungen näherungsweise gleich eins gesetzt werden. Zwischen den Kristallkomponenten in der Gasphase und den Strukturelementen in den Teilgittern des festen Kristalls sind für die Bildung von Leerstellen und Defektelektronen bzw. von Elektronen folgende Gleichgewichte zu formulieren:



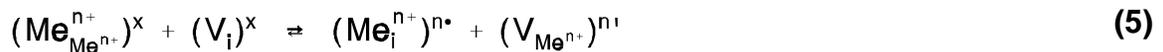
und



Existieren im Kationen- und/oder Anionenteilgitter mehrere Untergitter (d.h. Plätze verschiedener Koordination), so sind für jedes dieser Untergitter derartige Gleichgewichte zu formulieren. Zwischengitterionen werden nach folgenden Reaktionsgleichungen gebildet:



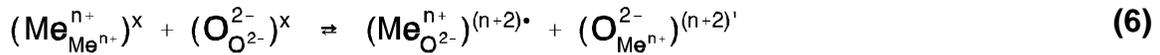
bzw.



Diese Reaktionen sind wieder für alle vorkommenden kristallographisch verschiedenen Zwischengitterplätze hinzuschreiben.

Auch die Substitution von Kationen durch Anionen und umgekehrt ist prinzipiell als mögliche Punktfehlstellen-

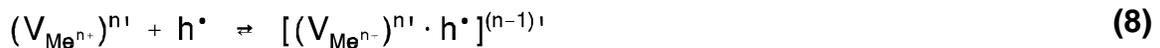
bildungsreaktion zu betrachten; auch wenn das Auftreten der dabei gebildeten Punktfehler nicht sehr wahrscheinlich ist:



Weiterhin ist das Rekombinationsgleichgewicht zwischen Elektronen und Defektelektronen zu berücksichtigen:



Treten in Ionenkristallen, wie den Spinellen Co_3O_4 und Fe_3O_4 , verschieden geladene Kationen auf verschiedenen Untergittern (Oktaeder- und Tetraederlücken) auf, so ist weiterhin noch die temperaturabhängige Verteilung dieser Ionen auf die verschiedenen Untergitter bei der thermodynamischen Analyse zur Punktfehlordnung zu berücksichtigen. Eine weitere Komplikation kann sich, besonders bei höheren Punktfehlstellenkonzentrationen, dadurch ergeben, daß infolge von Wechselwirkungskräften zwischen Punktfehlern Assoziate gebildet werden, z.B. zwischen negativ geladenen Kationenleerstellen und Defektelektronen:



Da die thermische Unordnung der Bildung solcher Assoziate entgegenwirkt, nimmt bei konstanter Kristallzusammensetzung der Anteil von assoziierten Punktfehlern mit steigender Temperatur ab. Die direkte Identifizierung von Assoziaten, besonders bei hohen Temperaturen, ist

schwierig. In der Regel kann nur aus den Komponentenaktivitätsabhängigkeiten fehlordnungsbedingter Eigenschaften auf ihre Existenz geschlossen werden. Im Prinzip wären auch noch größere Fehlstellenaggregate, Cluster, in die thermodynamischen Betrachtungen mit einzubeziehen. Dies entfällt jedoch, da es für die in dieser Arbeit behandelten Oxide keine gesicherten experimentellen Hinweise auf die Existenz von Clustern gibt.

Für die Reaktionen (1)—(8) lassen sich unter Anwendung des Konzeptes der Punktfehlstellenthermodynamik Gleichgewichtskonstanten hinschreiben:

$$K_1 = \frac{a_{\text{MeO}_{n/2}(\text{g})}}{a_{\text{Me}(\text{g})} \cdot a_{\text{O}_2}^{n/4}} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{a_{(\text{Me}_{\text{Me}^{n+}}^{n+})^x}}{a_{\text{Me}(\text{g})} \cdot a_{\text{h}}^n \cdot a_{(\text{V}_{\text{Me}^{n+}})^{n_1}}}$$

(10)

$$K_3 = \frac{a_{(\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x}}{a_{\text{O}_2(\text{g})}^{1/2} \cdot a_{\text{e}'}^2 \cdot a_{(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{n_2}}}$$

(11)

$$K_4 = \frac{a_{(\text{O}_i^{2-})^{n_1}} \cdot a_{(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{n_2}}}{a_{(\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x} \cdot a_{(\text{V}_i)^x}}$$

(12)

$$K_5 = \frac{a_{(\text{Me}_i^{n+})^{n_1}} \cdot a_{(\text{V}_{\text{Me}^{n+}})^{n_1}}}{a_{(\text{Me}_{\text{Me}^{n+}}^{n+})^x} \cdot a_{(\text{V}_i)^x}}$$

(13)

$$K_6 = \frac{a_{(\text{Me}_{\text{O}^{2-}}^{\text{n}+})^{(n+2)}} \cdot a_{(\text{O}_{\text{Me}^{\text{n}+}}^{2-})^{(n+2)}}}{a_{(\text{Me}_{\text{Me}^{\text{n}-}}^{\text{n}-})^x} \cdot a_{(\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{2-})^x}} \quad (14)$$

$$K_7 = a_{\text{h} \cdot} \cdot a_{\text{e} \cdot} \quad (15)$$

$$K_8 = \frac{a_{[(\text{V}_{\text{Me}^{\text{n}+}}^{\text{n}+} \cdot \text{h} \cdot)^{(n-1)}]}{a_{(\text{V}_{\text{Me}^{\text{n}+}}^{\text{n}+})^{\text{n}+}} \cdot a_{\text{h} \cdot}} \quad (16)$$

Wesentlich für das weitere Vorgehen ist nun, daß Kristalle nach außen hin elektrisch neutral sind. Diesem trägt die Formulierung der Elektroneutralitätsbedingung Rechnung: die Summen der Ladungen aller positiv und aller negativ geladenen Fehlstellen müssen gleich groß sein:

$$\sum_n n \cdot [(\text{Def.})^{\text{n}+}] = \sum_m m \cdot [(\text{Def.})^{\text{m}-}] \quad (17)$$

Hierin bedeuten [] Konzentrationen bezogen auf das Gittermolekül des betrachteten Kristalls. In allen o.a. Formulierungen von Gleichgewichtskonstanten sind Aktivitäten von Punktfehlstellen enthalten und damit verbunden Aktivitätskoeffizienten, die die Wechselwirkung zwischen den Punktfehlern berücksichtigen (und ggf. auch die Entartung der elektronischen Fehlstellen bei höheren Konzentrationen im Falle einer Bandleitung). Elastische Wechselwirkung tritt auf infolge von Gitterverzerrungen und elektrische (im wesentlichen Coulomb-) Wechselwirkung als Resultat der lokalisierten elektrischen Ladungen von Punktfehlern in Ionenkristallen. Die auftretenden Wechselwirkungen werden praktisch bedeutungslos, wenn nur sehr kleine Konzentrationen geladener Punktfehler vorliegen

und/oder in Sonderfällen bedingt durch den Kristallaufbau, eine Abschirmung von (hauptsächlich elektrostatischen) Wechselwirkungskräften stattfindet. Dann können für alle Strukturelemente des Kristalls anstelle von Aktivitäten Konzentrationen (zweckmäßigerweise auf das Gittermolekül bezogen) eingesetzt werden. In Ionenkristallen sind naturgemäß individuelle Aktivitätskoeffizienten von geladenen Punktfehlstellen nicht direkt meßbar in Analogie zu denen von Ionen in wässrigen Lösungen. Daher ist es zweckmäßig, hier mittlere Aktivitätskoeffizienten einzuführen. Direkte Messungen solcher Aktivitätskoeffizienten in Ionenkristallen sind bislang nicht bekannt. Daher ist auch versucht worden, diese durch theoretische Berechnungen zu ermitteln, allerdings für den Fall lokalisierter elektronischer Ladungen ohne praktisch anwendbaren Erfolg. Näheres dazu später bei der Besprechung der Punktfehlordnung des Kobalt(II)oxids im Kapitel IV.1.2. Tritt beim Vorliegen einer Bandleitung eine Entartung von Elektronen oder Defektelektronen auf, so ändern sich infolge dieser Entartung die Aktivitätskoeffizienten der elektronischen Defekte. Um in einem solchen Falle Aktivitätskoeffizienten zu berechnen, ist der Formalismus der Fermi-Dirac-Statistik anzuwenden [10,19]; dies ist jedoch, soweit bekannt, bei keinem der in dieser Arbeit behandelten Oxide notwendig. Gängige Praxis bei der thermodynamischen Behandlung der Fehlordnung aller der hier behandelten Oxide ist es, die Wechselwirkung zwischen den Punktfehlern insofern zu vernachlässigen, als deren Aktivitätskoeffizienten sämtlich gleich eins gesetzt werden; ihr wird nur durch die Berücksichtigung infolge von Wechselwirkung nach Gl. (8) gebildeter Punktfehlstellenassoziate Rechnung getragen. Dieses Vorgehen wird dadurch gerechtfertigt, daß auf diesem Wege eine relativ gute phänomenologische Beschreibung fehlordnungsbedingter Kristalleigenschaften erhalten werden kann, obwohl es physikalisch betrachtet nicht völlig korrekt ist. Können nun entweder die Aktivitätskoeffizienten auf geeignete Weise

ermittelt oder näherungsweise gleich eins gesetzt werden, so lassen sich mit Hilfe der Punktfehlstellenthermodynamik quantitative Berechnungen durchführen, u.a. auch zur praktisch wichtigen Frage nach der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Konzentrationen der verschiedenen Punktfehlstellen in Oxiden. Hierzu sind alle möglichen verschiedenen Grenzfälle der Fehlordnung zu betrachten, da die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten der Konzentrationen einzelner Punktfehlstellenarten von der Art der Majoritätsfehlordnung bestimmt werden. Dazu sind die Gleichungen (9) bis (16) und die Elektroneutralitätsbedingung (17) zu kombinieren. Abhängig von der jeweils zugrundegelegten Majoritätsfehlordnung werden so verschiedene Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten für die Konzentration der verschiedenen Punktfehler ermittelt. Schließlich kann dann im Prinzip durch den Vergleich zwischen den berechneten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten und denen experimentell bestimmter, fehlordnungsbedingter Kristalleigenschaften der Fehlordnungstyp des betrachteten Oxids ermittelt werden.

II.1.4. Nichtstöchiometrie

Eine fehlordnungsbedingte Eigenschaft von Ionenkristallen ist deren Nichtstöchiometrie. Sie ist durch das Auftreten von Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen bedingt. Alle in dieser Arbeit behandelten Übergangsmetalloxide besitzen eine solche von T , P und μ_{O_2} abhängige Nichtstöchiometrie, die später noch ausführlich diskutiert wird. Besteht die Majoritätsfehlordnung im Kationenteilgitter, so ist die physikalisch sinnvolle Schreibweise für die Summenformel eines Oxids $\text{Me}_{x-\delta}\text{O}_y$. Liegt die Majoritätsfehlordnung dagegen im Anionenteilgitter vor, so sollte die Schreibweise $\text{Me}_x\text{O}_{y-\Delta}$ verwendet werden. Positive Werte von δ bzw. Δ bedeuten dann einen Unterschuß von Kationen bzw. von Anionen verbunden mit Leerstellen als Majoritätsfehlordnungszentren in den je-

weiligen Untergittern. δ bzw. Δ wird dagegen negativ, wenn Kationen bzw. Anionen im Zwischengitter als Majoritätsfehlstellen vorliegen. Mit [] als Konzentrationsangaben bezogen auf das Gittermolekül ergeben sich für δ bzw. Δ folgende Beziehungen:

$$\delta = \frac{x \cdot \{[(\text{O}_i^{2-})'] - [(\text{V}_{\text{O}^2})'']\} + y \cdot \{[(\text{V}_{\text{Me}^{n+}})^{n'}] - [(\text{Me}_i^{n+})^{n*}]\}}{y + [(\text{O}_i^{2-})'] - [(\text{V}_{\text{O}^2})'']} \quad (18)$$

bzw.

$$\Delta = \frac{x \cdot \{[(\text{V}_{\text{O}^2})''] - [(\text{O}_i^{2-})']\} + y \cdot \{[(\text{Me}_i^{n+})^{n*}] - [(\text{V}_{\text{Me}^{n+}})^{n'}]\}}{x + [(\text{Me}_i^{n+})^{n*}] - [(\text{V}_{\text{Me}^{n+}})^{n'}]} \quad (19)$$

Treten Punktfehlstellen gleicher Art, jedoch unterschiedlicher Ladung und/oder Koordination auf, so sind in den o.a. Gleichungen stets die Summen der Konzentrationen dieser Fehlstellen einzusetzen. Sind die Konzentrationen aller vorkommenden Defekte klein, so besteht zwischen δ und Δ formal der einfache Zusammenhang:

$$\delta = -\frac{x}{y} \cdot \Delta \quad (20)$$

Durch das Einsetzen der sauerstoffaktivitätsabhängigen Konzentrationen der verschiedenen Punktfehler in Gl. (18) bzw. (19) ergibt sich am Ende schließlich die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Nichtstöchiometrie, die mit dem Experiment zur Bestimmung des Fehlordnungstyps verglichen werden kann.

II.2. Diffusion von Punktfehlstellen und Ionen

II.2.1. Allgemeines

Bei Abwesenheit von Potentialgradienten ist unter dem Begriff Diffusion im Falle von Ionenkristallen eine ungerichtete Bewegung von geladenen und ungeladenen Teilchen zu verstehen, die durch Schwankungserscheinungen bestimmt wird. Daß eine solche Bewegung tatsächlich stattfindet, läßt sich experimentell unter Verwendung markierter Isotope demonstrieren. Werden von außen Potentialgradienten erzeugt, so führt dies zu einem gerichteten Materietransport, der als chemische Diffusion bezeichnet wird. Grundsätzliche Ausführungen zum Thema Diffusion, speziell in Festkörpern, und den dafür entwickelten Theorien befinden sich z.B. in [1,21—28].

Zur Analyse und zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen sind zwei grundsätzlich verschiedene Theorien, eine phänomenologische und eine atomistische, entwickelt worden, die beide, nebeneinander und auch miteinander verknüpft angewendet, für das tiefere Verständnis von Diffusionsprozessen wichtig sind. Die phänomenologische Theorie faßt den Kristall als Kontinuum auf und beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen den auftretenden Materieflüssen und den sie treibenden Kräften. Sie ist daher besonders wichtig für die Analyse von Transportvorgängen in Anwesenheit von Potentialgradienten, wie z.B. bei der Gleichgewichtseinstellung in Ionenkristallen, bei der Interdiffusion und bei Festkörperreaktionen. Die atomistische Theorie modelliert ausgehend von der Kristallstruktur zunächst bei Abwesenheit äußerer Potentialgradienten den Ablauf von Diffusionsvorgängen auf atomarer Ebene. Sie ist daher besonders zur Analyse und Beschreibung von Transportvorgängen bei Abwesenheit von Potentialgradienten geeignet, wie z.B. bei der Tracerdiffusion, und ermöglicht oftmals auch, aus Diffusionsmessungen Aussagen

zum Diffusionsmechanismus abzuleiten. Zur Anwendung auf den gerichteten Materietransport in Anwesenheit von Potentialgradienten sind die bei Abwesenheit von Potentialgradienten entwickelten Modelle ebenfalls, allerdings in modifizierter Form, anwendbar. Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgesehene Diskussion der Zusammenhänge zwischen atomarer Fehlordnung und Transporteigenschaften ist naturgemäß eine atomistische Betrachtungsweise bedeutsamer als eine phänomenologische und wird daher einen breiten Raum einnehmen.

In Festkörpern erfolgt jeglicher Materietransport mit Hilfe von null-, ein- oder mehrdimensionalen Gitterbaufehlern. Diese Arbeit soll sich auf solche Diffusionsvorgänge in einigen Übergangsmetalloxiden beschränken, die mit Hilfe von null-dimensionalen Punktfehlstellen ablaufen, deren Konzentrationen von den Werten der thermodynamischen Variablen bestimmt werden. Solche Fehlstellen sind Leerstellen und Zwischengitterionen. Bei der Behandlung aller Diffusionsvorgänge wird weiterhin stets vorausgesetzt, daß die betrachteten Kristalle frei von inneren und äußeren Spannungen sind, die sich z.B. durch Änderungen der Gitterparameter und der treibenden Kräfte bemerkbar machen [29,30]. Innere Spannungen, die infolge von Gradienten in der Stöchiometrieabweichung auftreten, sind nach Abschätzungen von O'Keefe [29] nur dann von Bedeutung, wenn sehr große Stöchiometrieabweichungen, wie z.B. beim Eisenoxid Wüstit "FeO", auftreten.

Bedingt durch den Kristallaufbau sind für die Bewegung von Fehlstellen und Ionen in Ionenkristallen bestimmte Wege energetisch günstiger als andere. Im allgemeinen bewirkt dies, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von der Richtung im Kristall abhängig wird. Nur in Kristallen mit kubischer Symmetrie erfolgt aufgrund der Gleichheit des Kristallaufbaus entlang den drei senkrecht aufeinanderstehenden, gleichwertigen Symmetrieachsen die Diffusion von Ionen und Fehlstellen quasi isotrop [23]. Für die theoretische

und praktische Behandlung von Diffusionsvorgängen folgt daraus, daß für den Fall kubischer Kristalle im Prinzip eine eindimensionale Betrachtungsweise genügt, während bei allen nicht kubischen Kristallen ein dreidimensionales Vorgehen notwendig ist. Da es in den folgenden Abschnitten nur darauf ankommt, die Prinzipien der theoretischen Behandlung von Diffusionsvorgängen vorzustellen, soll dies zur Vereinfachung nur für den Fall kubischer Symmetrie geschehen. Weiterhin ist dieses Vorgehen sinnvoll, da im Rahmen dieser Arbeit mit Ausnahme des hexagonalen Hämatits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ohnehin ausschließlich Übergangsmetalloxide mit kubischer Struktur behandelt werden sollen, und zur Richtungsabhängigkeit von Diffusionsvorgängen im $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ noch keine Daten verfügbar sind.

Zur Beschreibung des Materietransports durch Diffusion werden Diffusionskoeffizienten verwendet. Sie charakterisieren die Bewegung von Teilchen relativ zu einem Bezugssystem und besitzen als Dimension z.B. cm^2/s . Abhängig von der Wahl des Bezugssystems ist dies entweder starr oder bewegt sich mit einer von der Art des Systems abhängigen Geschwindigkeit. Gebräuchliche Bezugssysteme sind das Kristallgitter selbst, das Teilchen- und das sogenannte Ficksche Referenzsystem [1]. Die Anwendung des Kristallgitters als Referenzsystem ist stets dann problematisch, wenn Gitterplätze erzeugt werden oder verschwinden, wie dies z.B. beim Auftreten des Kirkendalleffektes der Fall ist. Diese Schwierigkeit wird bei den anderen angegebenen Referenzsystemen vermieden. Da die Bedeutung von Diffusionskoeffizienten entscheidend von der Art des zugrundegelegten Referenzsystems abhängt, ist dies bei der Analyse und Angabe von Diffusionsdaten unbedingt zu beachten. Für die Diskussion des Materietransports in Übergangsmetalloxiden in dieser Arbeit wird als Bezugssystem stets das Kristallgitter benutzt.

Zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen in Abwesenheit von Potentialgradienten wird unterschieden zwischen

a) dem Selbstdiffusionskoeffizienten, b) dem Komponentendiffusionskoeffizienten und c) dem Tracerdiffusionskoeffizienten und im Falle der Anwesenheit von Potentialgradienten d) zwischen individuellen chemischen Diffusionskoeffizienten und e) dem chemischen Diffusionskoeffizienten. Zu diesen Größen in Ionenkristallen im folgenden einige Bemerkungen:

Selbstdiffusionskoeffizient, Komponentendiffusionskoeffizient D_i :

— Diese Größen geben den Betrag der mittleren Verschiebung bei der Diffusion von Ionen und Punktfehlstellen in Kristallen bei Abwesenheit von Potentialgradienten an. Hierbei ist zwischen zwei grundsätzlich voneinander verschiedenen Fällen zu unterscheiden:

- a) In einfachen Kristallen, in denen nur eine Ionensorte mit Hilfe von Punktfehlstellen beweglich ist und in denen im dazugehörigen Kationen- oder Anionenteilgitter keine Ionen einer anderen Sorte vorhanden sind, ist die mittlere Verschiebung von Ionen und Punktfehlstellen das Ergebnis einer korrelationsfreien Bewegung.
- b) In Kristallen, in denen verschiedene Ionen in einem Untergitter mit Hilfe einer Fehlstellenart gleichzeitig beweglich sind, ist die mittlere Verschiebung dagegen in der Regel sowohl für Ionen als auch für Punktfehlstellen das Ergebnis einer korrelierten Bewegung.

In der Literatur wird meistens nicht zwischen diesen beiden Fällen unterschieden und einheitlich der Begriff "Selbstdiffusionskoeffizient" benutzt. Einem auf C. Wagner zurückgehenden und in [1] diskutierten Vorschlag zufolge, sollte der Klarheit wegen im Falle b) jedoch besser der Begriff "Komponentendiffusionskoeffizient" verwendet werden.

Tracerdiffusionskoeffizient D_i^* :

— Er beschreibt die korrelierte Diffusion markierter Ionen in beliebigen Ionenkristallen und ist auf einfachem Wege direkt meßbar. Aus Tracerdiffusionskoeffizienten können

bei bekannten Korrelationseffekten D_i -Werte abgeleitet werden.

Individueller chemischer Diffusionskoeffizient, \tilde{D}_i ,

— auch partieller chemischer Diffusionskoeffizient genannt, gibt den Beitrag der Diffusion der Ionen i zu Ausgleichsvorgängen in Anwesenheit von Potentialgradienten an und ist eng mit dem Komponentendiffusionskoeffizienten D_i verknüpft. Für binäre Systeme werden im Fickschen Referenzsystem die individuellen chemischen Diffusionskoeffizienten identisch mit dem chemischen Diffusionskoeffizienten.

Chemischer Diffusionskoeffizient \tilde{D} ,

— auch Interdiffusionskoeffizient genannt, ist eine experimentell direkt bestimmbare Größe, die z.B. mit Hilfe der Boltzmann-Matano-Analyse aus Interdiffusionsprofilen abgeleitet wird. Wegen der Kopplung der Diffusion der verschiedenen Komponenten ist er eine aus den individuellen chemischen Diffusionskoeffizienten zusammengesetzte Größe. Die Art der Kopplung ist von der Art des gewählten Referenzsystems abhängig und führt zu Beziehungen vom Typ der Darken- oder Nernst-Planck-Gleichung.

II.2.2. Atomistische Behandlung von Diffusionsvorgängen in Ionenkristallen

Unabdingbare Voraussetzung zur atomistischen Behandlung der Diffusion von Ionen und Fehlstellen im Festkörper ist die Kenntnis seines strukturellen Aufbaus. Atome und Ionen sind in idealen Kristallen an bestimmte Punktlagen gebunden, so daß die Bewegung von Teilchen und Quasiteilchen (z.B. Leerstellen), von der Art des Diffusionsmechanismus abhängig, in einem Raster bestimmter Punktlagen erfolgt. Mögliche Diffusionsmechanismen werden im folgenden Abschnitt besprochen.

II.2.2.1. Mögliche Diffusionsmechanismen in Ionenkristallen

Eine ausführliche Darstellung möglicher Transportmechanismen in Kristallen, die frei von ein- und mehrdimensionalen Fehlstellen sind, wird von Manning [23] gegeben. Demzufolge ist zu unterscheiden zwischen einem Transport mit Hilfe von Punktfehlstellen, die im Vergleich zur Dauer eines Elementarschrittes bei der Diffusion langlebig sind, und Transportprozessen ohne die Mitwirkung solcher Fehler. Transport ohne die Mitwirkung von Punktfehlstellen ist prinzipiell möglich durch einen direkten Platzwechsel zwischen zwei oder mehreren Ionen gleichzeitig. Energetisch betrachtet ist ein solcher kooperativer Mechanismus jedoch relativ ungünstig und daher nur in sehr lose gepackten Kristallen, nicht aber in dicht gepackten Ionenkristallen, zu erwarten.

Die für die Ionendiffusion in Ionenkristallen wichtigen Punktfehlstellen sind Leerstellen sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter und Ionen auf Zwischengitterpositionen.

Zunächst sei der Transport von Ionen mit Hilfe von Zwischengitterionen erläutert. Der einfachste denkbare Mechanismus hierfür ist ein direkter Zwischengitter-Mechanismus (interstitial), bei dem sich Ionen sprungweise von einer Zwischengitterposition zur anderen bewegen. Komplizierter ist dagegen die Diffusion nach einem indirekten Zwischengittermechanismus, Zwischengitterstoßmechanismus genannt. Ein derartiger Mechanismus wurde erstmals durch Koch und Wagner [31] vorgeschlagen und wird zurückgehend auf Seitz [32] auch als "interstitialcy"-Mechanismus bezeichnet. Hierbei findet eine kooperative Bewegung von einem Zwischengitterion und einem Ion, das sich auf einem benachbarten, regulären Gitterplatz befindet, statt. Um ein bestimmtes Ion von einem Gitterplatz zu einer benachbarten, gleichwertigen Position zu transportieren,

ist der Ablauf von zwei Elementarschritten notwendig. Je nachdem, ob sich beide an einem Elementarschritt beteiligten Ionen in gleicher oder in verschiedener Richtung bewegen, spricht man von einem kollinearen oder einem nicht kollinearen Zwischengitterstoßmechanismus. Prinzipiell denkbar sind weiterhin auch noch kooperative Transportprozesse mit Hilfe von Zwischengitterionen, an denen mehr als zwei Teilchen beteiligt sind. Diese sind für Ionenkristalle jedoch vollkommen bedeutungslos und werden hier daher nicht weiter diskutiert.

Sind unbesetzte normale Gitterplätze, also Leerstellen, am Transport von Ionen beteiligt, so spricht man von einem Leerstellendifusionsmechanismus. Der Elementarschritt hierbei besteht aus einem Platztausch zwischen einer Leerstelle und einem benachbarten Ion.

Wesentlich komplizierter wird es, wenn in Ionenkristallen Fehlstellenaggregate, Cluster genannt, auftreten. Diese können aus energetischen Gründen nur durch kooperative Transportvorgänge, durch teilweise Dissoziation und anschließende Neubildung oder einen entsprechenden inversen Vorgang, verschoben werden. Wie ein solcher Transport von Clustern wirklich abläuft, ist bislang noch weitgehend ungeklärt. Experimentelle Untersuchungen, aus deren Ergebnissen Informationen zu solchen Mechanismen erhältlich wären, sind unbekannt. Erste grobe theoretische Modell-Rechnungen sind zwar versucht worden [14], jedoch gestatten sie wegen der dabei benutzten Näherungen noch keine eindeutigen Schlüsse.

II.2.2.2. Diffusionskoeffizient und mittleres Verschiebungsquadrat

Die Verschiebung von Ionen in Ionenkristallen durch Diffusion wird durch die Angabe von Diffusionskoeffizienten charakterisiert. Zwischen der Größe Diffusionskoeffizient

und der Bewegung von Teilchen auf atomarer Ebene besteht ein enger Zusammenhang. Dieser läßt sich durch die Modellierung der Verschiebung von Teilchen im Kristallgitter anschaulich herstellen. Die möglichen Sprungrichtungen und Sprunglängen für die Elementarschritte bei einer solchen Verschiebung sind durch das Kristallgitter vorgegeben. In welche der möglichen Sprungrichtungen die einzelnen Elementarschritte stattfinden, ist in einfachen Ionenkristallen zufallsbedingt, solange keine Potentialgradienten auftreten. Die Aneinanderreihung zufallsbedingter Elementarschritte führt dazu, daß sich ein bestimmtes Teilchen i nach n Sprüngen je nach den zufälligen Richtungen der erfolgten Elementarschritte an einer Vielzahl von Gitterpositionen aufhalten kann, die unterschiedlich weit vom Ursprung ($n = 0$) entfernt sind. Die Frage, wie weit ein bestimmtes Teilchen i nach n Sprüngen (bzw. nach einer bestimmten Zeit t) gekommen ist, läßt sich daher allgemein nicht beantworten und kann auch experimentell nicht beantwortet werden, da es nicht möglich ist, ein bestimmtes Teilchen meßtechnisch zu verfolgen. Experimentell läßt sich jedoch feststellen, wie weit sich eine große Zahl von Teilchen i im Mittel nach bestimmter Zeit bewegt hat, z.B. unter Verwendung radioaktiver Tracer. Um eine solche mittlere Verschiebung mathematisch zu behandeln, werden statistische Methoden angewandt. Dabei werden die Diffusionswege einer großen Zahl von Teilchen über einen genügend großen Zeitraum verfolgt und dann über die für die einzelnen Teilchen gefundenen Verschiebungen in geeigneter Weise gemittelt. Da die mittlere Verschiebung aller Teilchen i relativ zum Ursprungsort bei ungerichteten Diffusionsvorgängen null ist, werden hierzu zweckmäßigerweise Verschiebungsquadrate betrachtet.

Im folgenden wird aufgezeigt, wie sich in anschaulicher Weise der Zusammenhang zwischen der Größe Diffusionskoeffizient und dem mittleren Verschiebungsquadrat herstellen läßt. Zunächst wird dazu die Bewegung nur eines Teilchens i betrachtet. Nach n Sprüngen befindet sich dieses Teil-

chen in einer Position, die durch die Summe der einzelnen Sprungvektoren gekennzeichnet ist:

$$\vec{R}_n = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (21)$$

Durch Quadrieren ergibt sich daraus das Verschiebungsquadrat, das aus skalaren Produkten zusammengesetzt ist:

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{n-1} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j} \quad (22)$$

Die einzelnen skalaren Produkte lassen sich umschreiben zu

$$\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{i+j} = r_i \cdot r_{i+j} \cdot \cos \theta_{i,i+j} \quad (23)$$

Damit läßt sich Gl. (22) umschreiben zu:

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i \cdot r_{i+j} \cdot \cos \theta_{i,i+j} \quad (24a)$$

Dieser Ansatz gilt allgemein für die Sprungbewegung eines beliebigen Teilchens unabhängig von der Art des Kristallgitters. Zur Vereinfachung soll im folgenden nur noch die Diffusion in kubischen Gittern im einzelnen besprochen werden. Unter der Voraussetzung, daß alle Sprünge eines Teilchens i nach dem gleichen Elementarmechanismus erfolgen, sind aufgrund der Symmetrie kubischer Kristalle die Beträge aller Sprungvektoren r für die Bewegung der Teilchen i gleich groß. Zur Ermittlung des mittleren Verschiebungsquadrates werden die Verschiebungsquadrate

aller Teilchen i nach jeweils n Sprüngen addiert und durch die Teilchenzahl dividiert. Das Resultat ist dann:

$$\overline{R_{n(\text{eff})}^2} = n \cdot r^2 \cdot \left[1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \Theta_{i,i+j} \right] \quad (24b)$$

Der Grenzwert des mittleren Verschiebungsquadrates für unendlich viele Elementarschritte, bezogen auf eine Raumrichtung und die Zeit, definiert die Größe Diffusionskoeffizient:

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{R_{n(\text{eff})}^2}}{6t} \quad \left(= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{\Delta x^2}}{2t} \right) \quad (25)$$

Diese Beziehung wurde bereits 1905, allerdings von einem anderen Ausgangspunkt her, von Einstein [33] abgeleitet. Oftmals wird auch die in der Klammer von Gl. (25) angegebene Definition verwendet. Sie resultiert aus einer ein-dimensionalen Betrachtungsweise bei der Ableitung und enthält zur Normalisierung auf eine Raumrichtung den Teiler 2 anstelle von 6 bei dreidimensionaler Betrachtungsweise. Aufgrund der vorausgegangenen Ableitungen setzt sich die Größe Diffusionskoeffizient multiplikativ aus einem geometrischen Faktor g_i , dem Quadrat einer elementaren Sprunglänge a_i und einer effektiven Sprungfrequenz $\Gamma_{i(\text{eff})}$ zusammen:

$$D_i = g_i \cdot a_i^2 \cdot \Gamma_{i(\text{eff})} \quad (26)$$

Der geometrische Faktor zählt die Zahl der Sprungmöglichkeiten bezogen auf die 6 Raumrichtungen und beträgt im NaCl-Gitter z.B. 12/6, wenn die Frequenz $\Gamma_{i(\text{eff})}$ als Zahl der pro Zeiteinheit zu einem bestimmten benachbarten Gitterplatz stattfindenden Sprünge definiert wird.

Er beträgt jedoch $1/6$, wenn $\Gamma_{i(\text{eff})}$ als Zahl der pro Zeiteinheit zu allen benachbarten Gitterplätzen stattfindenden Sprünge betrachtet wird. Da in der Literatur beide Definitionen verwendet werden, ist dies bei Vergleichen von Frequenzangaben zu beachten. Die Sprunglänge a_i ist proportional zum Gitterparameter a :

$$a_i = \gamma_i \cdot a \quad (27)$$

Der Wert des Proportionalitätsfaktors γ_i lässt sich mit Hilfe geometrischer Überlegungen aus der Kristallstruktur ableiten. Die Frequenz $\Gamma_{i(\text{eff})}$ setzt sich, unabhängig davon, wie sie definiert ist, multiplikativ aus einer elementaren Frequenz Γ_i , einem Faktor β_i und dem Korrelationsfaktor f_i zusammen.

$$\Gamma_{i(\text{eff})} = \Gamma_i \cdot \beta_i \cdot f_i \quad (28)$$

Die elementare Frequenz Γ_i zählt, abhängig von ihrer Definition, die Zahl der Sprünge zu einer oder allen der benachbarten möglichen Sprungpositionen pro Zeiteinheit, sofern diese für einen Sprung zur Verfügung stehen. β_i gibt den Anteil der möglichen Sprungpositionen an, der tatsächlich zur Verfügung steht. Bei einem Leerstellendifusionsmechanismus ist dies z.B. der Teil der mit Leerstellen besetzten möglichen Sprungpositionen. Der Korrelationsfaktor gibt an, welcher Anteil aller stattfindenden Sprünge im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrats transportwirksam ist. Sein Wert wird durch den Klammerterm in Gl. (24b) festgelegt:

$$f_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \Theta_{i,i+j} \right] \quad (29)$$

Im Falle gedächtnisloser Elementarschritte, wie sie bei der Selbstdiffusion in einfachen Ionenkristallen vorliegen, wird $f_i = 1$. Bei der Diffusion von Tracerionen dagegen wird $f_i < 1$. Ausführliche Erläuterungen hierzu und Hinweise zur Berechnung von Korrelationsfaktoren erfolgen in Abschnitt II.2.2.5..

II.2.2.3. Temperaturabhängigkeit der elementaren Sprungfrequenz Γ

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion, insbesondere der in Gleichung (28) enthaltenen elementaren Sprungfrequenz ist in einer Reihe von Arbeiten, teilweise etwas kontrovers, diskutiert worden [34—42]. Der Realität recht nahe kommt wohl die im folgenden dargestellte und heute weitgehend akzeptierte Betrachtungsweise, die im wesentlichen auf Wert und Zener [36—38] zurückgeht.

Bei hohen Temperaturen schwingen die Kristallbausteine um ihre Gleichgewichtslage. Die dabei bevorzugten Bewegungsrichtungen und die Beweglichkeit der Teilchen in den verschiedenen Richtungen hängen vom Potentialverlauf im Kristall ab. Dieser Potentialverlauf entspricht einer komplizierten Fläche im dreidimensionalen Raum. In der Regel sind bestimmte Wege auf dieser Potentialfläche energetisch bevorzugt und bestimmen den elementaren Ablauf von Diffusionsvorgängen in Kristallen. Um ein Ion auf einen Sattelpunkt zu heben, wie dies für einen Materietransport erforderlich ist, ist eine genügend große thermische Energie notwendig. Diese steht, bedingt durch thermische Fluktuationen, lokal zeitweise zur Verfügung. Da ein sich bewegendes Teilchen und der Restkristall auch während eines Sprungvorganges miteinander wechselwirken, findet, abhängig von der Stärke dieser Wechselwirkung, eine Aufteilung der vorhandenen, zum Sprung notwendigen Aktivierungsenergie statt. In der Regel verbleibt der Hauptteil dieser Energie während des Sprungs beim

sich bewegenden Teilchen, während ein geringerer Teil durch Relaxation vom Gitter aufgenommen wird. Daher kann die zum Sprung erforderliche Aktivierungsenergie durchaus von der der Sattelpunkthöhe vor Beginn des Teilchensprunges entsprechenden Energie verschieden sein.

Sind, bedingt durch die Anwesenheit von Punktfehlstellen Sprungmöglichkeiten zu benachbarten Gitterplätzen eines Teilchens vorhanden, so hängt bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die Zahl der pro Zeiteinheit stattfindenden Sprünge zum einen von der Schwingungsfrequenz ν des Teilchens im Potentialfeld in der Sprungrichtung und zum anderen von der Wahrscheinlichkeit ab, daß dieses Teilchen durch thermische Fluktuation die zum Sprung notwendige Aktivierungsenergie besitzt. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch einen Boltzmann-Faktor angegeben. Da bei einem Sprung nicht nur lokale Energie-, sondern auch Entropieänderungen auftreten, besitzt die Aktivierungsenergie den Charakter einer Gibbs-Energie. Für die elementare Sprungfrequenz Γ ergibt sich dann folgender Ansatz:

$$\Gamma = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k \cdot T}\right) \quad (30)$$

Unter Δg_m ist nach Howard und Lidiard [42] ein geeignetes Mittel für die "Höhe" aller für einen betrachteten Sprung zu berücksichtigenden Sattelpunktkonfigurationen zu verstehen. Diese Gibbs-Energie Δg_m setzt sich aus einem Entropie- und einem Enthalpieterm zusammen, so daß für Γ ebenfalls gilt:

$$\Gamma = \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta s_m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{k \cdot T}\right) \quad (31)$$

ist der Entropieterm temperaturunabhängig, so folgt

schließlich für die elementare Sprungfrequenz Γ der Ausdruck vom Arrhenius-Typ:

$$\Gamma = \Gamma^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{k \cdot T}\right) \quad (32)$$

II.2.2.4. Zusammenhänge zwischen Ionendiffusion und Fehlordnung

Im folgenden Abschnitt sollen, ausgehend von den Gleichungen (26)—(28), für einfache kubische Oxide vom Typ A_xO die Zusammenhänge zwischen der Diffusion von Ionen und der Kristallfehlordnung für folgende Mechanismen besprochen werden: a) Leerstellenmechanismus, b) Zwischengittermechanismus und c) Zwischengitterstoßmechanismus: In den meisten Fällen, z.B. bedingt durch die Wechselwirkung mit Phononen, erfolgt die Fehlstellendiffusion, unabhängig von der Art des elementaren Diffusionsmechanismus, unkorreliert, d.h. gedächtnislos. f_i in Gl. (28) ist hierfür daher gleich eins. β_i ist ebenfalls gleich eins, da für Fehlstellen stets alle möglichen benachbarten Sprungpositionen erreichbar sind. Die Selbstdiffusion der Punktfehlstellen wird dann charakterisiert durch:

$$D_{\text{def}} = \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \quad (33)$$

Γ_{def} bedeutet hier die Zahl der Sprünge pro Zeiteinheit von einer Fehlstellenposition zu allen benachbarten möglichen Fehlstellenpositionen einer Art. a_{def} ist die bei einem Elementarprozeß zurückgelegte Weglänge, die nur bei nicht kooperativen Prozessen mit der Sprunglänge bestimmter einzelner Teilchen identisch ist.

Auch die Selbstdiffusion einer Ionenart in Oxiden vom Typ A_xO entspricht einer unkorrelierten Bewegung: f_i in Gl. (28)

ist daher auch hierfür gleich eins. Ist nur eine Fehlstellenart für diese Ionendiffusion von Bedeutung, dann gilt die Bilanzgleichung

$$D_{\text{ion}} \cdot c_{\text{ion}} = D_{\text{def}} \cdot c_{\text{def}} \quad (34)$$

D_{ion} ist der Selbstdiffusionskoeffizient der betrachteten Ionen und c_{ion} bzw. c_{def} sind die Konzentrationen von Ionen und der am Ionentransport beteiligten Fehlstellen. Einsetzen von Gl. (33) in Gl. (34) führt dann zu:

$$D_{\text{ion}} = \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot \frac{c_{\text{def}}}{c_{\text{ion}}} \approx \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot x_{\text{def}} \quad (35)$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen Ionendiffusion und Fehlordnung hergestellt. x_{def} bedeutet den Molenbruch der am Transport beteiligten Fehlstellen bezogen auf das Untergitter der transportierten Ionen. Wie aus dem Abschnitt II.1. hervorgeht, folgt aus der Punktfehlstellenthermodynamik, daß im Falle einer komponentenaktivitätsabhängigen Fehlordnung die Fehlstellenkonzentration wie folgt von der Sauerstoffaktivität abhängt:

$$x_{\text{def}} = K_{\text{def}} \cdot a_{\text{O}_2}^{m_{\text{def}}} \quad (36)$$

Der Exponent m_{def} besitzt einen für den dominierenden Fehlordnungstyp charakteristischen, temperaturunabhängigen Wert; K_{def} entspricht einer temperaturabhängigen Massenwirkungskonstante. Damit folgt für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit von D_{ion} , solange Sprungfrequenz, Sprunglänge und Massenwirkungskonstante unabhängig von der Fehlstellenkonzentration sind:

$$D_{\text{ion}} = \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot K_{\text{def}} \cdot a_{\text{O}_2}^{m_{\text{def}}} \quad (37a)$$

bzw.

$$\frac{d \log D_{\text{ion}}}{d \log a_{\text{O}_2}} = m_{\text{def}} \quad (37b)$$

Messungen zur Verschiebung von Ionen in Kristallen werden häufig unter Verwendung geeigneter stabiler oder radioaktiver Isotope durchgeführt. Dabei wird als Meßgröße ein Tracerdiffusionskoeffizient D_{ion}^* erhalten, der nur in Ausnahmefällen mit dem in Gl. (35) angegebenen Selbstdiffusionskoeffizienten identisch ist. Für die Größe des Tracerdiffusionskoeffizienten gilt:

$$D_{\text{ion}}^* = \frac{1}{6} \cdot a_{\text{ion}}^{*2} \cdot z \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot x_{\text{def}} \cdot f^* \quad (38)$$

a_{ion}^* gibt den von einem Tracerion bei einem Elementarschritt zurückgelegten Weg an und ist bei kooperativen Prozessen wegen der Unterscheidbarkeit zwischen normalen und Tracerionen verschieden von der Sprunglänge der Defekte a_{def} . z ist die Zahl der pro Elementarprozeß um die Länge a_{ion}^* transportierten Ionen und f^* ist der Korrelationsfaktor, der die Zahl der infolge der Unterscheidbarkeit zwischen Tracer- und normalen Ionen transportunwirksamen Sprünge im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates berücksichtigt. Der Wert von f^* hängt bei gegebener Kristallstruktur nur von der Art des Diffusionsmechanismus ab und liegt zwischen null und eins. Einige Bemerkungen zur Ermittlung von Werten für f^* erfolgen im Abschnitt II.2.2.5.. In der Literatur findet sich teilweise auch eine von Gl. (38) verschiedene Notation für den Tracerdiffusionskoeffizienten, die die Sprung-

länge a_{def} enthält. Hierzu gelangt man unter Einführung des partiellen Korrelationsfaktors f_a :

$$f_a = \left[\frac{a_{\text{def}}}{a_{\text{ion}}^*} \right]^2 \quad (39)$$

Mit dem Korrelationsfaktor

$$f_{[\text{def}]} = \frac{z \cdot f^*}{f_a} \quad (= H_R) \quad (40)$$

ergibt sich für D_{ion}^* :

$$D_{\text{ion}}^* = \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot X_{\text{def}} \cdot f_{[\text{def}]} \quad (41)$$

Von Le Claire [27,43,44] wurde darauf hingewiesen, daß in der Literatur oftmals nicht genügend zwischen den Größen f^* und $f_{[\text{def}]}$ unterschieden wird. Während Le Claire [27,43,44] nur die Größe f^* als Korrelationsfaktor bezeichnet, wird von Compaan und Haven [45] $f_{[\text{def}]}$ als Korrelationsfaktor definiert. Dies ist bei der Verwendung von Literaturangaben unbedingt zu beachten. Zur besseren Unterscheidung wird der Korrelationsfaktor $f_{[\text{def}]}$ auch als Haven-Verhältnis H_R bezeichnet.

Dominiert nicht nur eine Art von Fehlstellen im Kristall für die Ionendiffusion, d.h. daß verschiedene Elementarprozesse am Ionentransport beteiligt sind, so ist die Bilanzgleichung (34) wie folgt zu modifizieren:

$$D_{\text{ion}} \cdot c_{\text{ion}} = \sum_{\text{def}} D_{\text{def}} \cdot c_{\text{def}} \quad (42)$$

Es wird hier über alle am Transport einer Ionensorte beteiligten Defekte und die verschiedenen Elementarprozesse summiert. Gl. (42) lässt sich umschreiben zu:

$$D_{\text{ion}} = \sum_{\text{def}} D_{\text{def}} \cdot \frac{c_{\text{def}}}{c_{\text{ion}}} \approx \sum_{\text{def}} D_{\text{def}} \cdot X_{\text{def}} \quad (43)$$

Für die recht komplizierte Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des Ionenselbstdiffusionskoeffizienten ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} D_{\text{ion}} &= \sum_{\text{def}} \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot X_{\text{def}} \\ &= \sum_{\text{def}} \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot K_{\text{def}} \cdot a_{\text{O}_2}^{m_{\text{def}}} \end{aligned} \quad (44)$$

In Analogie zu Gl. (41) ergibt sich dann für den Tracerdiffusionskoeffizienten D_{ion}^* :

$$D_{\text{ion}}^* = \bar{f} \cdot \sum_{\text{def}} \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot K_{\text{def}} \cdot a_{\text{O}_2}^{m_{\text{def}}} \quad (45)$$

wobei der Korrelationsfaktor \bar{f} eine kompliziert zusammengesetzte Größe vom Typ des in Gl. (40) definierten Korrelationsfaktors $f_{[\text{def}]}$ ist. Er hängt sowohl von der Kristallstruktur als auch vom Anteil der verschiedenen Elementarprozesse und von der Länge der Sequenzen dieser Prozesse ab. Nur bei genügend langen Sprungsequenzen kann \bar{f} in einfacher Weise durch die Korrelationsfaktoren für die einzelnen Elementarprozesse ersetzt werden. Dann gilt:

$$D_{\text{ion}}^* = \sum_{\text{def}} \frac{1}{6} \cdot a_{\text{def}}^2 \cdot \Gamma_{\text{def}} \cdot K_{\text{def}} \cdot a_{\text{O}_2}^{m_{\text{def}}} \cdot f_{[\text{def}]} \quad (46)$$

Im folgenden sollen nun die im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Diffusionsmechanismen im einzelnen kurz angesprochen und die für die verschiedenen Fälle resultierenden Fehlstellen-, Ionen- und Tracerdiffusionskoeffizienten explizit angegeben werden.

a) Leerstellendiffusionsmechanismus:

— Dies ist ein Einteilchenmechanismus ($z = 1$), bei dem alle Sprunglängen gleich groß sind ($f_a = 1$). Während Leerstellen- und Ionendiffusion unkorreliert stattfinden, erfolgt die Tracerdiffusion korreliert ($f^* < 1$). Die Diffusionskoeffizienten sind dann:

$$D_V = \frac{1}{6} \cdot a_V^2 \cdot \Gamma_V \quad (47)$$

$$D_{\text{ion}} = \frac{1}{6} \cdot a_V^2 \cdot \Gamma_V \cdot x_V = \frac{1}{6} \cdot a_V^2 \cdot \Gamma_V \cdot K_V \cdot a_{O_2}^{m_V} \quad (48)$$

$$D_{\text{ion}}^* = \frac{1}{6} \cdot a_V^2 \cdot \Gamma_V \cdot x_V \cdot f^* = \frac{1}{6} \cdot a_V^2 \cdot \Gamma_V \cdot K_V \cdot a_{O_2}^{m_V} \cdot f^* \quad (49)$$

b) Zwischengittermechanismus:

— Der (direkte) Zwischengittermechanismus ist ebenfalls ein Einteilchen-Prozeß ($z = 1$), bei dem alle Sprunglängen gleich groß sind. Sowohl Fehlstellen-, als auch Ionen- und Tracerdiffusion erfolgen unkorreliert ($f^* = 1$). Die Diffusionskoeffizienten sind hier:

$$D_I = \frac{1}{6} \cdot a_I^2 \cdot \Gamma_I \quad (50)$$

$$D_{\text{ion}} = D_{\text{ion}}^* = \frac{1}{6} \cdot a_I^2 \cdot \Gamma_I \cdot x_I = \frac{1}{6} \cdot a_I^2 \cdot \Gamma_I \cdot K_I \cdot a_{O_2}^{m_I} \quad (51)$$

c) Zwischengitterstoßmechanismus:

— Der (indirekte) Zwischengitterstoßmechanismus ist ein kooperativer Mehrteilchenprozeß. Hier soll nun der einfache Fall behandelt werden, bei dem zwei Teilchen ($z = 2$) am Elementarprozeß beteiligt sind. Die Sprunglängen von Fehlstellen und normalen Ionen auf der einen Seite und von Tracerionen auf der anderen sind in der Regel verschieden groß ($f_a \geq 1$). Die Tracerdiffusion erfolgt in jedem Falle korreliert ($f^* < 1$). Die Gleichungen für die Diffusionskoeffizienten sind hier:

$$D_{IY} = \frac{1}{6} \cdot a_{IY}^2 \cdot \Gamma_{IY} \quad (52)$$

$$D_{ion} = \frac{1}{6} \cdot a_{IY}^2 \cdot \Gamma_{IY} \cdot x_{IY} = \frac{1}{6} \cdot a_{IY}^2 \cdot \Gamma_I \cdot K_{IY} \cdot a_{O_2}^{m_{IY}} \quad (53)$$

$$D_{ion}^* = \frac{1}{6} \cdot a_{IY}^2 \cdot \Gamma_{IY} \cdot x_{IY} \cdot f_{[IY]} = \frac{1}{6} \cdot a_{IY}^2 \cdot \Gamma_{IY} \cdot K_{IY} \cdot a_{O_2}^{m_{IY}} \cdot f_{[IY]} \quad (54)$$

Der im Korrelationsfaktor $f_{[IY]}$ nach Gl. (40) enthaltene Faktor f_a läßt sich für einen vorgegebenen Zwischengitterstoßmechanismus auf einfache Art durch geometrische Überlegungen ermitteln. Wie aus Bild 1 hervorgeht, folgt für das in f_a nach Gl. (39) enthaltene Verhältnis a_l/a^* :

$$\frac{a_l}{a^*} = 2 \cos \frac{\alpha}{2} \quad (55)$$

Für f_a ergibt sich dann:

$$f_a = 2 \cdot (1 + \cos \alpha) \quad (56)$$

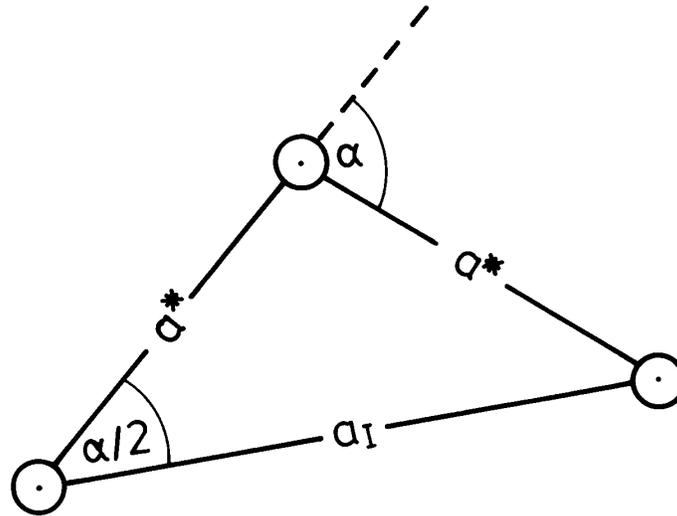


Fig. 1: Zur Ermittlung von f_a für die Zwischengitterstoßdiffusion.

Im Falle einer kollinearen Zwischengitterdiffusion ($\alpha = 0$) ergibt sich für f_a ein Wert von 4 und im Falle einer nicht kollinearen Diffusion zwischen 0 und 4.

II.2.2.5. Diffusionskorrelation und Korrelationsfaktoren

Wie in den vorausgegangenen Abschnitten bereits festgestellt worden ist, sind bei der quantitativen Analyse von Diffusionsvorgängen oftmals Korrelationseffekte zu berücksichtigen. Die unkorrelierte (Selbst-)Diffusion ist ein Grenzfall. Voraussetzung für das Auftreten dieses Grenzfalles ist, daß die Relaxation der Umgebung eines Teilchens (oder Quasiteilchens) sehr schnell erfolgt im Vergleich zu der Zeit, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen liegt. Eine unkorrelierte Bewegung (random walk) liegt dann vor, wenn jeder Sprung, unabhängig von vorausgegangenen, mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jede geometrisch mögliche, gleichwertige Po-

sition erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so spricht man von einer korrelierten Bewegung (correlated walk). Ausführliche Darlegungen zur Diffusionskorrelation und zu ihrer quantitativen Behandlung finden sich z.B. in einer Monografie von Manning [23], Übersichtsartikeln von Le Claire [27,43,44] und in einer Monografie von Murch [30].

Was sind nun bei einem einfachen kubischen Kristall vom Typ A_xO die Ursachen für eine Diffusionskorrelation? Wenn angenommen wird, daß die o.a. Umgebungsrelaxation nach einem Sprung tatsächlich genügend schnell erfolgt, daß der Kristall genügend rein ist und daß die Fehlstellenkonzentrationen klein sind, so kann eine Diffusionskorrelation hier nur durch die Unterscheidbarkeit von Teilchen hervorgerufen werden. Dies ist bei der Tracerdiffusion, vom Masseneffekt einmal abgesehen, der Fall. Die Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Elementarschritten hängt hier bei gegebenem Diffusionsmechanismus nur von der Kristallstruktur ab. Eine solche Korrelation wird als geometrische Korrelation bezeichnet, während alle weiteren, im folgenden angesprochenen Korrelationseffekte mit dem Begriff physikalische Korrelation gekennzeichnet werden [46].

Bei höheren Fehlstellenkonzentrationen wird die Korrelation auch durch benachbarte Fehlstellen beeinflusst. Im Falle einer Diffusion nach einem Leerstellenmechanismus ist zu erwarten, daß die Korrelation mit steigender Leerstellenkonzentration abnimmt. Dies ist in einer Reihe von Arbeiten [47—52] für Kristalle mit kubischer Symmetrie theoretisch untersucht worden. Nach der neuesten dieser Arbeiten von Wolf [52] ist dieser Einfluß auf die Korrelation bis zu Leerstellenkonzentrationen von etwa 10 % jedoch so gering, daß er bei Analysen experimenteller Daten vernachlässigt werden kann. Bei Zwischengitterstoßmechanismen nimmt die Korrelation mit steigender Zwischengitterionenkonzentration zu [30]. Dies ist von De Bruin und Murch [47,53] (allerdings nicht für

kubische Gitter) theoretisch untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen, daß auch bei hohen Fehlstellenkonzentrationen nur sehr geringe Veränderungen der Diffusionskorrelation auftreten. In allen im Rahmen dieser Arbeit behandelten Oxiden sind die Fehlstellenkonzentrationen so klein, daß Korrelationseffekte dieser Art vernachlässigbar gering sind und im folgenden daher nicht weiter diskutiert werden müssen.

In nicht genügend reinen Kristallen sind grundsätzlich auch Korrelationseffekte denkbar, die durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. Besitzen die im Kristall A_xO vorhandenen Verunreinigungen bei einem Leerstellendiffusionsmechanismus z.B. eine höhere Frequenz für den Platztausch mit Leerstellen als die vergleichbaren Ionen des Kristalls, so vermindert sich die Korrelation für die Bewegung von Tracerionen A^* bzw. O^* ; im Falle einer niedrigeren Austauschfrequenz nimmt die Diffusionskorrelation dann zu. Das Ausmaß dieser physikalischen Korrelationseffekte ist jedoch vernachlässigbar gering, solange die Konzentrationen der vorhandenen Verunreinigungen klein sind. Bei größeren Konzentrationen, d.h. in Mischkristallen, werden sie jedoch deutlich merkbar. Dies ist ausgehend von der ursprünglich für Legierungen entwickelten Korrelationstheorie von Manning [23,54] für Ionenkristalle in einer Reihe von Arbeiten gezeigt worden [55—60].

Weiterhin können in Ionenkristallen elektrostatische Wechselwirkungen und bei hohen Fehlstellenkonzentrationen auch Ordnungserscheinungen von Fehlstellen die Ursache für Korrelationseffekte sein. Ihr Ausmaß wird wesentlich von der Geschwindigkeit der Umgebungsrelaxation nach einem Elementarschritt bestimmt. Korrelationseffekte dieser Art wurden von Schmalzried [61] für den Fall von dotiertem Zirkondioxid diskutiert. Eine eingehendere Betrachtung solcher (physikalischen) Korrelationseffekte erübrigt sich hier, da keine Hinweise bekannt sind, nach

denen sie für die hier behandelten Oxide eine Rolle spielen könnten.

Werden, wie im folgenden, nur saubere Ionenkristalle vom Typ A_xO betrachtet, in denen ungeordnete, isolierte Fehlstellen vorliegen, so ist für die Analyse von Diffusionsvorgängen nur die geometrische Korrelation von Bedeutung. Unabhängig von der Art des dominierenden Diffusionsmechanismus erfolgt die Diffusion der im Kristall vorhandenen Ionen und Fehlstellen unkorreliert. Dies gilt auch für die Tracerdiffusion im Falle eines (direkten) Zwischengittermechanismus. Korreliert ist dagegen die Tracerdiffusion bei Leerstellen- und Zwischengitterstoßmechanismen.

Ein Maß für den Einfluß der Diffusionskorrelation auf die mittlere Verschiebung ist der Korrelationsfaktor f^* . Dieser wurde bereits mit Gleichung (38) eingeführt und definiert. Er zählt den Anteil aller Sprünge, die für Tracerionen im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates transportwirksam sind. Werte für Korrelationsfaktoren können durch theoretische Rechnungen für die verschiedenen Diffusionsmechanismen ausgehend von der Kristallstruktur ermittelt werden. Auf experimentellem Wege lassen sich Korrelationsfaktoren nur indirekt bestimmen.

Zunächst einige Bemerkungen zur Berechnung von Korrelationsfaktoren. Einem Übersichtsartikel von Le Claire [44] zufolge ist hierbei zwischen drei verschiedenen Arten von Methoden zu unterscheiden. Diese sind: a) Random-Walk-Methoden, b) Simulationsmethoden und c) sogenannte Netto-Fluß-Methoden.

a) Random-Walk-Methoden:

— Hier werden ausgehend von Beziehungen analog zu Gleichung (29) durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen Korrelationsfaktoren abgeleitet. Die genaue Formulierung

solcher Beziehungen hängt von der Art des betrachteten Kristallgitters ab. Für diese Ableitungen wurde oft angenommen, daß sich eine Fehlstelle mit unendlich langer Lebensdauer nach einem random-walk, d.h. unkorreliert, im Kristall bewegt. Dann läßt sich die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der ein Sprung eines Tracers wieder rückgängig gemacht wird und damit auch der Anteil der Sprünge des Tracers, der im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates transportwirksam ist, bestimmen. Rechnungen dieser Art wurden erstmals von Bardeen und Herring [62] durchgeführt, später auch von Compaan und Haven [63,64]. Letztere Autoren haben zur Simulation der Diffusionskorrelation auch Analogiemessungen an Widerstandsnetzwerken durchgeführt. Weitere theoretische Behandlungen der Diffusion nach Random-Walk-Methoden erfolgten z.B. durch Mullen [65], Manning [66], Montroll und Weiss [67], Howard [68] und Montet [69]. Das allen diesen Arbeiten zugrundeliegende Bild ist physikalisch gesehen jedoch nicht ganz korrekt: Fehlstellen besitzen nur eine begrenzte Lebensdauer und ihre Konzentration ist nicht unendlich klein. Damit besteht die Bewegung eines Tracers nicht aus einer einzigen korrelierten Sprungsequenz, sondern aus kürzeren, ebenfalls korrelierten Teilsequenzen, die untereinander jedoch nicht korreliert sind. Dies wurde bereits früh in der NMR-Literatur, z.B. in [70,71] diskutiert. Die Länge solcher Teilsequenzen, die auch als "encounter" bezeichnet werden, wird durch die Angabe der mittleren Zahl der Platzwechselforgänge zwischen einem Teilchen und einer bestimmten Fehlstelle gekennzeichnet. Für die mittlere Länge von Teilsequenzen wurden Werte in der Größenordnung von 1,3 angegeben [70,71]. Um diesem, mehr realistischen Bild der Diffusion zu genügen, sind modifizierte Mittelungsverfahren notwendig, wie sie z.B. von Kidson [72,73], Koiwa [74,75], Ishioka und Koiwa [76], Sholl [77] und von Wolf [52] diskutiert worden sind. Diese erlauben dann auch Rückschlüsse

auf die bereits vorher angesprochene Abhängigkeit der Diffusionskorrelation von der Fehlstellenkonzentration. Mit wachsender Komplexität des Kristallaufbaus wird die Berechnung von Korrelationsfaktoren enorm erschwert. Um den Rechenaufwand auf ein vertretbares Maß zu reduzieren wurde kürzlich von Wegener [78—80] ein vereinfachtes Rechenverfahren entwickelt, daß Berechnungen auch für komplizierte Gitter erlaubt.

b) Simulations-Methoden:

- Diese werden auch als Monte-Carlo-Methoden bezeichnet. Monte-Carlo steht für den Zufall, wie er beim Roulette in Monte-Carlo von entscheidender Bedeutung ist. Bei solchen Verfahren werden Diffusionsvorgänge in Kristallen unter Verwendung von Großrechenanlagen simuliert und daraus dann durch geeignete Mittelung Werte für Korrelationsfaktoren abgeleitet, sowie auch die mittlere Länge der auftretenden Sprungsequenzen. Die Anwendung von Simulations-Methoden wurde bereits 1951 von King [81] vorgeschlagen, in der Folgezeit wegen fehlender geeigneter Rechenanlagen zunächst jedoch nicht verwirklicht. Die erste Monte-Carlo-Rechnung entsprechend einer Festkörperdiffusion erfolgte 1961 durch Flynn und McManus [82]; erste Ergebnisse zur Diffusionskorrelation wurden jedoch erst rund 10 Jahre später erhalten. Resultate solcher Monte-Carlo-Rechnungen sind in einer Reihe von Arbeiten niedergelegt, z.B. in [47,48,52,71,83—89]; weitere Zitate finden sich in der Monografie von Murch [30] und in den vorher zitierten Arbeiten.

c) Netto-Fluß-Methoden:

- Bei diesen Methoden wird unter Anwendung der irreversiblen Thermodynamik der Fluß von Tracerionen oder -atomen in einem Tracerkonzentrationsgradienten im stationären Zustand berechnet und dabei der Anteil der im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates transportwirksamen Sprünge und damit auch der Korrelations-

faktor ermittelt. Sie sind besonders gut geeignet, um physikalisch bedingte Korrelationseffekte zu behandeln. Ein derartiges Vorgehen wurde erstmals von Lidiard [90] vorgeschlagen und ist in der Folgezeit von Kikuchi und Sato [46,91—94] in einer Reihe von Arbeiten zur sogenannten Path-Probability-Methode weiter ausgearbeitet und verfeinert worden. Der grundlegende Unterschied zwischen Random-Walk- und Simulations-Methoden einerseits und Netto-Fluß-Methoden andererseits besteht darin, daß im ersten Falle eine Mittelung über die Zeit erfolgt und im zweiten Falle das Scharmittel genommen wird. Dies führt, wie Sato und Gschwend [95] gezeigt haben, dazu, daß abhängig von der Art der Mittelung im allgemeinen verschiedene Korrelationsfaktoren erhalten werden, und zwar bei der Ensemble-Mittelung etwas größere Werte. Ursache dafür ist, daß bei einer Zeitmittelung Korrelationseinflüsse von großer Reichweite stärker berücksichtigt werden.

Soweit aus der Literatur ersichtlich ist, unterscheiden sich für einen gegebenen Diffusionsmechanismus in einem bestimmten Kristall nach verschiedenen Verfahren berechnete Korrelationsfaktoren nur unwesentlich. Die erhaltenen Unterschiede sind z. Zt. nur für den Theoretiker von Wichtigkeit, denn sie sind so klein, daß sie bei der Analyse experimenteller Daten in Anbetracht der bisher noch vorhandenen Meßfehler ohne weiteres vernachlässigt werden können.

Eine direkte experimentelle Bestimmung von Korrelationsfaktoren (des Typs f^*) frei von Modellvorstellungen ist nicht möglich. Rückschlüsse erlauben jedoch a) experimentelle Daten zum Isotopeneffekt der Tracerdiffusion, b) die Kombination von Tracerdiffusions- und elektrischen Teilleitfähigkeitsdaten, und c) die Kombination von Tracerdiffusions- und Fehlstellendiffusionsdaten mit Fehlstellenkonzentrationen. Im Falle a) gibt das Experiment anstelle

des gesuchten Korrelationsfaktors f^* lediglich ein Produkt der Form $f^* \cdot \Delta K$, so daß Kenntnisse über den später noch genauer zu besprechenden Faktor ΔK notwendig sind, um auf f^* zu schießen. In den Fällen b) und c) wird das Haven-Verhältnis nach Gl. (40) erhalten. Der Vergleich der Ergebnisse für $f^* \cdot \Delta K$ mit theoretisch für verschiedene prinzipiell denkbare Mechanismen berechneten Werten von f^* und das Haven-Verhältnis H_R erlaubt eine (nicht in allen Fällen) eindeutige Bestimmung des dominierenden Diffusionsmechanismus.

Bei Tracerdiffusionsmessungen unter Verwendung von zwei Isotopen (α und β) des gleichen Elements ergibt sich ein Isotopeneffekt, der eng mit dem Wert des Korrelationsfaktors verknüpft ist. Eine ausführliche Übersicht über die Bestimmung von Korrelationsfaktoren aus diesem Isotopeneffekt ist von Peterson [96] veröffentlicht worden; weitere finden sich z.B. bei [23,27,30,44,97]. Für viele Diffusionsmechanismen kann der Isotopeneffekt in guter Näherung wie folgt ausgedrückt werden [98—100]:

$$\frac{\frac{D_\alpha^*}{D_\beta^*} - 1}{\frac{\Gamma_\alpha^*}{\Gamma_\beta^*} - 1} = f^* \quad (57)$$

Bei Einteilchenprozessen besteht nach Mullen [65,101] und Le Claire [102] zwischen den Sprungfrequenzen und den Massen von zwei Tracerionen oder -atomen des gleichen Elements, jedoch verschiedener Masse, die Beziehung

$$\frac{\Gamma_\alpha^*}{\Gamma_\beta^*} - 1 = \left[\sqrt{\frac{m_\beta}{m_\alpha}} - 1 \right] \cdot \Delta K \quad (58)$$

ΔK ist der Anteil der für einen Sprung erforderlichen Energie, der unmittelbar nach Passieren des Sattelpunktes

beim diffundierenden Ion oder Atom verbleibt. Der Wert von ΔK ist um so kleiner, je stärker die Relaxation zwischen dem sich bewegenden Teilchen und dem Gitter ist und liegt zwischen 0 und 1. Der aus einem Diffusionsexperiment direkt ableitbare Isotopeneffekt E ist

$$E = \frac{\frac{D_{\alpha}^*}{D_{\beta}^*} - 1}{\sqrt{\frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} - 1}} = f^* \cdot \Delta K \quad (59)$$

Im Falle eines Zwischengitterstoßmechanismus ist nach Vineyard [39] das Massenverhältnis in Gl. (59) zu modifizieren. Für den Isotopeneffekt ergibt sich in diesem Fall:

$$E = \frac{\frac{D_{\alpha}^*}{D_{\beta}^*} - 1}{\sqrt{\frac{(n-1) \cdot m + m_{\beta}}{(n-1) \cdot m + m_{\alpha}} - 1}} = f^* \cdot \Delta K \quad (60)$$

n ist die Zahl der Ionen oder Atome, die an einem Elementarschritt beteiligt sind und m die mittlere Masse der Nichttracerionen oder -atome. Wie in Arbeiten von Le Claire [43] und von Peterson, Barr und Le Claire [103] gezeigt wurde, ist anstelle von f^* in den Gleichungen (59) und (60) eigentlich eine vom Korrelationsfaktor, der Kristallstruktur und dem Diffusionsmechanismus abhängige Funktion enthalten, deren Zahlenwert sich jedoch bei Einteilchenprozessen und bei kollinearen Zwischengitterstoßmechanismen praktisch nicht von f^* unterscheidet und bei nicht-kollinearen Zwischengitterstoßmechanismen nur unwesentlich von f^* verschieden ist. Soll nun aus dem Isotopeneffekt ein Wert für den Korrelationsfaktor abgeleitet werden, so ist es notwendig, den Faktor ΔK zu kennen. Da dieser experimentell direkt nicht zugänglich ist, sind u.a. auch von Le Claire [103] Versuche unternommen worden, ΔK theoretisch abzuschätzen. Um so zu Zahlenwerten zu gelangen sind jedoch detaillierte Kenntnisse über den ablaufenden Mechanismus sowie

über Aktivierungsvolumen notwendig, die in der Regel fehlen. Als Folge davon kann manchmal nicht eindeutig festgelegt werden, welcher Diffusionsmechanismus tatsächlich dominiert. Es kann unter Verwendung theoretisch berechneter Korrelationsfaktoren dann nur festgestellt werden, welche prinzipiell möglichen Mechanismen mit dem gefundenen Isotopeneffekt kompatibel sind und welche nicht.

Ist in Ionenkristallen die Teilleitfähigkeit einer Ionensorte $\sigma \cdot t_{\text{ion}}$ und deren Tracerdiffusionskoeffizient D_{ion}^* bekannt, so läßt sich der Wert des in Gl. (40) definierten Haven-Verhältnisses bestimmen, in dem der Korrelationsfaktor enthalten ist. Ein bei Kristallen mit relativ großer Ionenleitung nützliches Experiment, bei dem der Tracerdiffusionskoeffizient und die elektrische Teilleitfähigkeit einer Ionenart gleichzeitig erhalten werden, geht auf Chemla [104] zurück. Hierbei wird eine Tracerdiffusion in Anwesenheit eines elektrischen Potentialgradienten durchgeführt. Aus der Profilverbretterung läßt sich D_{ion}^* ermitteln, während die Profilverschiebung die Teilleitfähigkeit zu bestimmen gestattet. Der für die Analyse wichtige Zusammenhang ist für den Fall kleiner elektrischer Potentialgradienten:

$$f_{[\text{def}]} = H_R = \frac{D_{\text{ion}}^*}{D_{\sigma(\text{ion})}} = \frac{z_{\text{ion}}^2 \cdot c_{\text{ion}} \cdot e_0^2 \cdot D_{\text{ion}}^* \cdot N_L}{k \cdot T \cdot t_{\text{ion}} \cdot \sigma} \quad (61)$$

Hierin bedeuten $D_{\sigma(\text{ion})}$ der aus der elektrischen Teilleitfähigkeit der transportierten Ionen ableitbare Selbstdiffusionskoeffizient, z_{ion} die Ladungszahl dieser Ionen, c_{ion} deren Konzentration, t_{ion} deren Überführungszahl und σ die Gesamtleitfähigkeit. Das nach Gl. (61) aus experimentellen Daten zur Tracerdiffusion und zur elektrischen Leitfähigkeit bestimmte Haven-Verhältnis kann nun durch Vergleich mit theoretisch berechneten

H_R -Werten ohne weitere Annahmen dazu benutzt werden, den dominierenden Diffusionsmechanismus zu bestimmen. Für die im Rahmen dieser Arbeit zu diskutierenden Übergangsmetalloxide scheitert ein solches Vorgehen jedoch daran, daß die ionischen Teilleitfähigkeiten hier sehr klein sind und bislang nicht mit ausreichender Präzision gemessen worden sind.

Eine weitere Möglichkeit, das Haven-Verhältnis zu ermitteln, besteht darin, experimentell bestimmte Werte für Tracerdiffusions- und Fehlstellendiffusionskoeffizienten mit Punktfehlstellenkonzentrationsangaben zu kombinieren. Zwischen diesen Größen und dem Haven-Verhältnis besteht aufgrund der Gleichungen (33), (35), (36) und (41) der Zusammenhang:

$$f_{[\text{def}]} = H_R = \frac{D_{\text{ion}}^*}{D_{\text{def}} \cdot X_{\text{def}}} = \frac{D_{\text{ion}}^*}{D_{\text{def}} \cdot K_{\text{def}} \cdot a_{\text{O}_2}^{m_{\text{def}}}} \quad (62)$$

Da hier experimentelle Daten von drei verschiedenen Experimenten in das Ergebnis eingehen, kann es nur dann angewandt werden, wenn diese sämtlich mit hoher Präzision bestimmt worden sind. Dies ist jedoch nur selten der Fall.

II.2.2.6. Driftbewegung in Potentialgradienten

Bei Anwesenheit von treibenden Kräften tritt in Kristallen eine gerichtete Driftbewegung auf, die eng mit den Gleichgewichtstransporteigenschaften dieser Kristalle verknüpft ist. Der Zusammenhang zwischen der Größe der treibenden Kraft, der Driftgeschwindigkeit und den Gleichgewichtstransporteigenschaften ergibt sich aus der folgenden vereinfachten Darstellung in Anlehnung an Manning [23].

Betrachtet wird eine unkorrelierte Bewegung von Ionen, der Einfachheit halber eindimensional. Bei Abwesenheit von Potentialgradienten sind Sprünge in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gleich wahrscheinlich und erfolgen mit der Frequenz Γ :

$$\Gamma = \Gamma' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{k \cdot T}\right) \quad (63)$$

Unter der Frequenz Γ' ist hier eine effektive Sprungfrequenz im Sinne von Gleichung (28) zu verstehen, die eine Fehlstellenkonzentration enthält. Tritt jetzt ein Potentialgradient $(\partial E)/(\partial x)$ auf, wie dies in Fig. 2 schematisch dargestellt ist, so werden die zum Sprung notwendigen Aktivierungsenergien in (+)- und in (-)-Richtung voneinander verschieden.

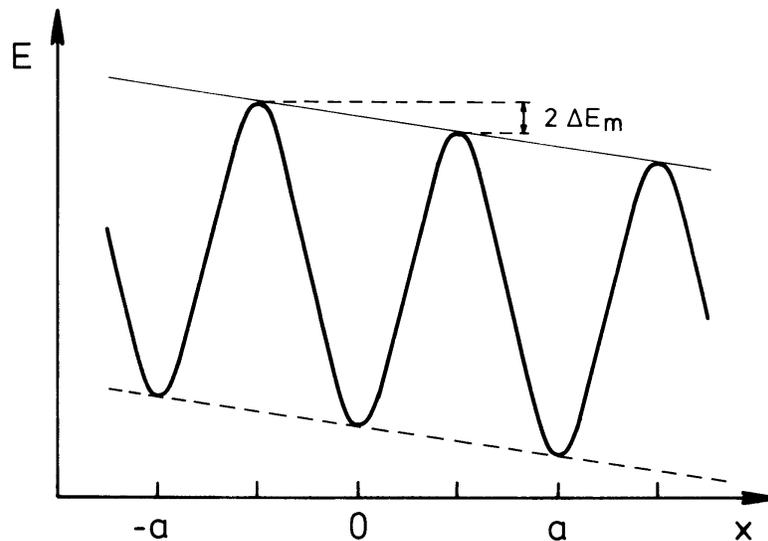


Fig. 2: Schematische Darstellung des Potentialverlaufes in Kristallen in Anwesenheit von äußeren treibenden Kräften (eindimensional).

Die Sprungwahrscheinlichkeit nimmt in x -Richtung zu, während sie in Gegenrichtung abnimmt. Dies bedingt eine

Drift in x-Richtung. Liegen die Sattelpunkte bei $\pm a/2$ und entsprechenden Vielfachen, so läßt sich die treibende Kraft F durch

$$F = \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{2 \cdot \Delta E_m}{a} \quad (64)$$

ausdrücken, wobei ΔE_m der Betrag ist, um den die freie Aktivierungsenthalpie für den Sprung erhöht, bzw. erniedrigt wird. Die treibende Kraft F kann z.B. gegeben sein durch Gradienten eines elektrischen Feldes, eines chemischen oder eines elektrochemischen Potentials. Wenn die Änderung ΔE_m wesentlich kleiner als die freie Aktivierungsenthalpie Δg_m ist, ändert sich die Potentialmulde für ein schwingendes Teilchen nur unwesentlich. Wird näherungsweise weiter angenommen, daß die Fehlstellenkonzentration nahezu ortsunabhängig ist, entsprechend sehr kleinen äußeren treibenden Kräften, so bleibt die Grundfrequenz Γ' in Gleichung (63) praktisch unverändert. Für die Sprungfrequenzen in x-Richtung (+) und in entgegengesetzter Richtung (-) ergeben sich dann

$$\Gamma_+ = \Gamma' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_m - \Delta E_m}{k \cdot T}\right) = \Gamma \cdot \exp\left(+\frac{\Delta E_m}{k \cdot T}\right) \quad (65a)$$

$$\Gamma_- = \Gamma' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g_m + \Delta E_m}{k \cdot T}\right) = \Gamma \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{k \cdot T}\right) \quad (65b)$$

Da bei hohen Temperaturen, wie sie später ausschließlich betrachtet werden, ΔE_m immer sehr klein gegenüber $k \cdot T$ ist, sind folgende Näherungen verwendbar:

$$\exp\left(\frac{\Delta E_m}{k \cdot T}\right) \approx 1 + \frac{\Delta E_m}{k \cdot T} \quad (66a)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta E_m}{k \cdot T}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E_m}{k \cdot T} \quad (66b)$$

Die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge in die verschiedenen Richtungen sind:

$$P_+ = \frac{\Gamma_+}{\Gamma_+ + \Gamma_-} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{\Delta E_m}{k \cdot T}\right) \quad (67a)$$

$$P_- = \frac{\Gamma_-}{\Gamma_+ + \Gamma_-} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{\Delta E_m}{k \cdot T}\right) \quad (67b)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Sprung zu einer Driftbewegung in x-Richtung führt, ist durch die Differenz zwischen den beiden Wahrscheinlichkeiten in den Gleichungen (67a) und (67b) gegeben:

$$P_d = P_+ - P_- = \frac{1}{2} \cdot \frac{2 \Delta E_m}{k \cdot T} \quad (68)$$

Die Frequenz solcher Driftbewegungen Γ_d ist folglich

$$\Gamma_d = P_d \cdot \Gamma = \frac{1}{2} \cdot \Gamma \cdot \frac{2 \Delta E_m}{k \cdot T} \quad (69)$$

Daraus folgt durch Multiplikation mit der Sprunglänge a die Driftgeschwindigkeit v_d :

$$v_d = \Gamma_d \cdot a = \frac{1}{2} \cdot \Gamma \cdot a \cdot \frac{2 \Delta E_m}{k \cdot T} = \frac{1}{2} \cdot \Gamma \cdot a^2 \cdot \frac{F}{k \cdot T} \quad (70)$$

Wie ein Vergleich mit Gleichung (26) zeigt, ist hierin der Diffusionskoeffizient des driftenden Ions für den eindimensionalen Fall enthalten

$$D_i = \frac{1}{2} \cdot \Gamma \cdot a^2 \quad (71)$$

Damit ergibt sich für die Driftgeschwindigkeit als Endresultat die Nernst-Einstein-Beziehung:

$$v_d = D_i \cdot \frac{F}{k \cdot T} \quad (72)$$

Liegen stationäre Verhältnisse vor, so folgt hieraus für den Fluß einer betrachteten Teilchenart i:

$$j_i = v_d \cdot c_i = \frac{c_i \cdot D_i}{k \cdot T} \cdot F, \quad (73)$$

eine Gleichung, die u.a. für die später noch zu erläuternde phänomenologische Behandlung von Diffusionsvorgängen mit einer wesentlichen Rolle spielt.

Bei der vorausgegangenen Ableitung war vorausgesetzt worden, daß die Sprungfrequenz Γ orts- und richtungsunabhängig ist. Dies ist jedoch, wie Manning [23,105] gezeigt hat, bei endlicher treibender Kraft nicht korrekt. Da die Fehlstellen ebenfalls driften, entspricht ihre Bewegung nicht mehr vollständig einem random-walk. Dadurch wird Γ richtungsabhängig und weiterhin auch ortsabhängig durch Gradienten in der Fehlstellenkonzentration. Einflüsse dieser Art machen sich in Abweichungen von der Nernst-Einstein-Beziehung bemerkbar. Sie werden als "defect-wind"-Effekte bezeichnet und

sind in [23] von Manning im Detail analysiert worden.

II.2.3. Phänomenologische Behandlung des Materietransports durch Diffusion in Ionenkristallen

Wie im vorausgegangenen Abschnitt gezeigt wurde, ruft die Anwesenheit treibender Kräfte in Kristallen einen Materiefluß hervor. Die Größe eines Flusses wird relativ zu einem Bezugssystem angegeben und hängt daher von der Art des gewählten Bezugssystems ab. Die verschiedenen gebräuchlichen Bezugssysteme werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Die einen Fluß treibenden Kräfte können unterschiedlicher Art sein, auch können mehrere Kräfte gleichzeitig wirksam sein. Im hier hauptsächlich interessierenden Fall eines isothermen, isobaren, isotropen, einphasigen Systems sind Gradienten chemischer, elektrischer oder elektrochemischer Potentiale die wichtigsten möglichen treibenden Kräfte. In Ionenkristallen sind in der Regel die Beweglichkeiten der verschiedenen wandernden elektrisch geladenen Spezies verschieden groß. Dies hat zur Folge, daß sich beim Anlegen einer äußeren chemischen Potentialdifferenz im Inneren ein elektrisches Feld ausbildet und daß dann die für eine Driftbewegung treibende Kraft der Gradient eines elektrochemischen Potentials ist. Je nach Art der wirksamen treibenden Kräfte ist also zwischen drei Fällen zu unterscheiden: a) der (chemischen) Diffusion mit dem Gradienten eines chemischen Potentials als treibender Kraft, b) der (ambipolaren) Diffusion, auch Migration genannt, mit dem Gradienten eines elektrochemischen Potentials als treibender Kraft und c) der Ionenleitung mit dem Gradienten eines elektrischen Feldes als treibender Kraft. Im folgenden sollen nun die physikalisch-chemischen Hintergründe der Fälle a) und b) näher besprochen werden, während der Fall c) im Abschnitt III.3. nur kurz behandelt wird, da er für die Transporteigenschaften der im Rahmen dieser

Arbeit behandelten Oxide relativ bedeutungslos ist.

II.2.3.1. Bezugssysteme

Wie bereits festgestellt wurde, hängt die Größe eines Flusses von der Art des zugrundegelegten Bezugssystems ab. Der Fluß j_i einer Teilchensorte i , auch Diffusionsstromdichte genannt, relativ zu einem Bezugssystem, das sich mit der Geschwindigkeit ω bewegt, ist:

$$\omega j_i = c_i \cdot (v_i - \omega) \quad (74)$$

Es bedeuten hierin c_i die Konzentration und v_i die Driftgeschwindigkeit der Teilchensorte i . Nach Haase [108] ist zu unterscheiden zwischen a) dem Kristallgitter als Bezugssystem, b) dem Teilchenbezugssystem, c) dem Schwerpunktbezugssystem, d) dem Hittorfschen Bezugssystem und e) dem Fickschen Bezugssystem. In den Systemen b) — e) gilt für die Bezugsgeschwindigkeiten der Ansatz:

$$\omega = \sum_i \beta_i \cdot v_i \quad (75)$$

β_i sind für das jeweilige Bezugssystem charakteristische Wichtungsfaktoren, die der Normierungsbedingung

$$\sum_i \beta_i = 1 \quad (76)$$

genügen. Die Kombination der Gleichungen (74) bis (76) ergibt

$$\sum_i \frac{\beta_i}{c_i} \cdot \omega_i = 0 \quad (77)$$

Diese zeigt, daß bei solchen Bezugssystemen nur $n-1$ unabhängige Flüsse existieren.

Im folgenden soll nun eine kurze Charakterisierung der einzelnen Bezugssysteme erfolgen:

a) Kristallgitter als Bezugssystem:

— Hier wird der Fluß relativ zum sich mit der Bezugsgeschwindigkeit ω_G bewegenden Kristallgitter angegeben. Definitionsprobleme entstehen dann, wenn sich das Kristallgitter durch lokale Fehlstellenbildung oder -vernichtung, wie z.B. beim Kirkendall-Effekt, ändert.

b) Teilchenbezugssystem:

— Dieses Bezugssystem wird durch die Wichtungsfaktoren $\beta_i = n_i / \sum_i n_i = x_i$ charakterisiert. Bezugsrahmen ist die mittlere Teilchengeschwindigkeit $\omega_T = \sum_i x_i \cdot v_i$. Solange im Kristall keine lokale Zu- oder Abnahme von Fehlstellen stattfindet, ist das Teilchenbezugssystem mit dem Kristallgitterbezugssystem identisch.

c) Schwerpunktsystem:

— Wichtungsfaktoren sind hier Massenbrüche der verschiedenen Teilchenarten ($\beta_i = m_i / \sum_i m_i$), so daß die lokale Schwerpunktschwindigkeit $\omega_m = \sum_i (v_i \cdot m_i / \sum_i m_i)$ die Bezugsgeschwindigkeit ist.

d) Hittorfsches Bezugssystem:

— Bei diesem Bezugssystem, das vorwiegend bei der Beschreibung der Elektrizitätsleitung im Bereich der Elektrochemie Anwendung findet, dient die Geschwindigkeit einer Teilchenart i , z.B. des Lösungsmittels als Bezugsgeschwindigkeit, d.h. es gilt $\beta_i = 1$, $\beta_{j \neq i} = 0$ and $\omega_H = v_i$.

e) Ficksches Bezugssystem:

— Die Bezugsgeschwindigkeit ist hier die mittlere Vo-

lumengeschwindigkeit $\omega_F = \sum_i (v_i \cdot c_i \cdot V_i)$ und die Wichtungsfaktoren sind $\beta_i = c_i \cdot V_i \cdot V_i$ bedeutet das partielle Molvolumen der Teilchensorte i . Das Ficksche Bezugssystem wird vorzugsweise dann verwendet, wenn die mittlere Volumengeschwindigkeit z.B. als konvektive Geschwindigkeit direkt meßbar ist [108].

Zur Analyse von Diffusionsvorgängen in Festkörpern werden abhängig von der Problemstellung, verschiedene dieser Bezugssysteme verwendet; ungebräuchlich in diesem Zusammenhang ist jedoch das Schwerpunktsystem. Beim Übergang von einem Bezugssystem auf ein anderes sind Daten entsprechend umzurechnen.

II.2.3.2. Diffusionskoeffizienten und Ficksche Gesetze

Zur Beschreibung des Flusses ω_i von Teilchen einer Sorte i relativ zu einem durch ω gekennzeichneten Bezugssystem bei Anwesenheit eines Konzentrationsgradienten dc_i/dx dient das sogenannte 1. Ficksche Gesetz:

$$\omega_i = c_i \cdot (v_i - \omega) = - {}_{\omega} \tilde{D}_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (78)$$

Dies definiert gleichzeitig auch den (chemischen) Diffusionskoeffizienten ${}_{\omega} \tilde{D}_i$, der als partieller chemischer Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. Gleichung (78) ist vollkommen analog zum Wärmefluß bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten:

$$j_w = -k \cdot \frac{dT}{dx} \quad (79)$$

k bedeutet hier die Wärmeleitfähigkeit, dT/dx den Temperaturgradienten und j_w den Wärmefluß pro Einheits-

fläche. Daher können zur Lösung von konkreten Diffusionsproblemen oftmals ursprünglich für die Wärmeleitung entwickelte mathematische Ausdrücke analog verwendet werden.

Der Formulierung von Gleichung (78) liegt die Annahme zugrunde, daß der Fluß einer Teilchensorte i nur von den Gradienten dc_i/dx abhängt, nicht aber von den Konzentrationsgradienten der übrigen Spezies. In Mehrstoffsystemen trifft dies jedoch oft nicht zu [27]. Im Falle eines n -Komponenten-Systems nimmt das 1. Ficksche Gesetz dann folgende Form an:

$$j_i = - \sum_{k=1}^n \omega \tilde{D}_{ik} \cdot \frac{dc_k}{dx} \quad (80)$$

Für Zweikomponentensysteme, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich behandelt werden, ist diese Gleichung jedoch eine unnötige Verallgemeinerung [27]. Sie wird nur dann benötigt, wenn drei oder mehr Komponenten vorhanden sind.

In binären Systemen, wie sie die in dieser Arbeit behandelten Oxide darstellen, findet bei Ausgleichsvorgängen eine entgegengerichtete Diffusion von Metall- und Sauerstoffionen statt. Wie vorher bereits erläutert, ist diese stets eng mit der Diffusion von Fehlstellen verknüpft, so daß prinzipiell eine Beschreibung sowohl unter Verwendung der chemischen Diffusionskoeffizienten von Ionen als auch von Fehlstellen möglich ist. Für den Zusammenhang zwischen den chemischen Diffusionskoeffizienten der Teilchen in einem Zweistoffsystem ergibt sich aus Gleichung (78) durch Bilanzierung unabhängig von der Art des zugrundegelegten Bezugssystems:

$$c_2 \cdot V_2 \cdot \omega \tilde{D}_1 + c_1 \cdot V_1 \cdot \omega \tilde{D}_2 = \text{const.} \quad (81)$$

Wird das Ficksche Bezugssystem zugrundegelegt, so folgen aus den Gleichungen (78) und (81) für den Zusammenhang zwischen den Flüssen:

$$F_{j1} \cdot V_1 + F_{j2} \cdot V_2 = 0 \quad (82)$$

Weiterhin ergibt sich, daß bei binären Systemen im Fickschen Bezugssystem der Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} mit den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten ${}_F\tilde{D}_i$ identisch ist:

$$\tilde{D} = {}_F\tilde{D}_1 = {}_F\tilde{D}_2 \quad (83)$$

Wenn das Molvolumen des betrachteten binären Systems konzentrationsunabhängig ist, so entspricht die Konstante in Gl. (81) dem Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} und Gl. (81) geht über in folgende Beziehung:

$$\tilde{D} = x_2 \cdot {}_\omega\tilde{D}_1 + x_1 \cdot {}_\omega\tilde{D}_2 \quad (84)$$

Diese kann auch als eine Gleichung vom Darken-Typ bezeichnet werden [1], da von Darken [106,107] erstmals eine Gleichung dieser Art, allerdings für den Spezialfall des Kristallgitters als Referenzsystem und auf der Basis weiterer einschränkender Annahmen, abgeleitet worden ist.

Wird das Teilchenreferenzsystem zugrundegelegt, so ergibt sich für den Zusammenhang zwischen dem Interdiffusionskoeffizienten und den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten in diesem Referenzsystem:

$$\tilde{D} = \frac{V_2}{V_m} \cdot {}_T\tilde{D}_1 + \frac{V_1}{V_m} \cdot {}_T\tilde{D}_2 \quad (85)$$

V_m bedeutet das Molvolumen. Soweit an dieser Stelle zur Interdiffusion in binären Systemen.

Praktische Untersuchungen zur Diffusion in festen Stoffen erfolgen nur in Ausnahmefällen so, daß dabei ein stationärer Zustand erhalten wird und die Größe eines Diffusionskoeffizienten dann durch Ausmessen des Flusses und des vorhandenen Konzentrationsgradienten erhalten werden kann. In der Regel wird nach Veränderungen durch Diffusionsvorgänge nach Ablauf einer bestimmten Zeit gefragt, wie z.B. nach Konzentrationsprofilen oder nach der Menge des transportierten Stoffes. Um solche Fragen zu beantworten ist zunächst festzustellen, wie sich die Konzentration eines Stoffes an einem Ort als Funktion der Zeit ändert und dann, abhängig von der Art der Fragestellung, entsprechend zu integrieren. Die Zunahme der Konzentration eines Stoffes i mit der Zeit ergibt sich durch die lokale Massenbilanz. Sie wird gegeben durch die negative Divergenz der Stoffmengenstromdichte $v_i \cdot c_i$:

$$\frac{d c_i}{d t} = - \operatorname{div} (c_i \cdot v_i) = - \operatorname{div}_{\omega} j_i - \operatorname{div} (c_i \cdot \omega) \quad (86)$$

Dies ist die allgemeinste Formulierung des sogenannten 2. Fickschen Gesetzes. Für den eindimensionalen Fall ergibt sich daraus:

$$\frac{d c_i}{d t} = \frac{d}{d x} \left({}_{\omega}\tilde{D}_i \cdot \frac{d c_i}{d x} - c_i \cdot \omega \right) \quad (87)$$

Ist in einem betrachteten System das Molvolumen konstant

und wird das Ficksche Bezugssystem zugrundegelegt, so vereinfacht sich Gleichung (87) zu:

$$\frac{d c_i}{d t} = \frac{d}{d x} \left({}_F \tilde{D}_i \cdot \frac{d c_i}{d x} \right) \quad (88)$$

Für den Sonderfall, daß der chemische Diffusionskoeffizient ${}_F \tilde{D}_i$ konzentrationsunabhängig ist, ergibt sich daraus

$$\frac{d c_i}{d t} = {}_F \tilde{D}_i \cdot \frac{d^2 c_i}{d x^2} \quad (89)$$

Unter Verwendung dieser Form des 2. Fickschen Gesetzes erfolgt die Analyse vieler Diffusionsmessungen. Sie liegt auch allen im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnissen von Tracerdiffusionsmessungen und Fehlstellenrelaxationsmessungen zugrunde. Ist \tilde{D} konzentrationsabhängig, so ist prinzipiell nach Gl. (88) auszuwerten. Für den Fall jedoch, daß die Variation von \tilde{D} mit c nicht allzu signifikant ist und daß die Variation der Konzentration c_i während des Experimentes genügend klein gehalten werden kann, ist es im Rahmen der experimentellen Genauigkeit oft möglich, unter Zugrundelegung von Gl. (89) ohne bedeutenden Fehler auszuwerten. Dies vereinfacht dann die explizite Lösung der Differentialgleichungen für verschiedene Diffusionsprobleme mit unterschiedlichen Anfangs- und Randbedingungen in der Regel erheblich. Solche Lösungen, zum Teil ursprünglich für die Wärmeleitung entwickelt, finden sich in entsprechender Spezialliteratur, wie z.B. [21,22,24,109—111] und sollen hier nicht näher besprochen werden.

II.2.3.3. Zum thermodynamischen Verständnis von Transportvorgängen

Materietransport durch Diffusion ist, wie alle Transportvorgänge, ein irreversibler Prozess. Im nicht stationären Falle läuft dieser solange, bis thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Zur generellen Formulierung solcher Prozesse ist der Formalismus der irreversiblen Thermodynamik ein geeignetes Hilfsmittel. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist die grundlegende Bedingung für den Ablauf irreversibler Prozesse, daß die Entropie dabei zunimmt.

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (90)$$

Beim Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts geht die zeitliche Entropieänderung, auch Entropieproduktion genannt, gegen null. Ein thermodynamisches Maß für die Größe irreversibler Vorgänge ist die sogenannte Dissipationsfunktion Ψ , die durch das Produkt zwischen dem lokalen Entropiezuwachs dS_{ℓ}/dt und der Temperatur bestimmt wird:

$$\Psi = T \cdot \frac{dS_{\ell}}{dt} \geq 0 \quad (91)$$

Wie der Spezialliteratur über irreversible Thermodynamik, wie z.B. [112—116], zu entnehmen ist, ist diese Dissipationsfunktion durch die Summe über die Produkte eines vollständigen Satzes korrespondierender Kräfte X_i und Flüsse j_i bestimmt:

$$\Psi = \sum_i j_i \cdot X_i \geq 0 \quad (92)$$

Um geeignete korrespondierende Flüsse und Kräfte für ein System abzuleiten, ist es notwendig, dessen Entropie pro Volumeneinheit als Funktion der Zustandsvariablen zu kennen. Durch Multiplikation mit der Temperatur und Ableitung nach der Zeit ergeben sich daraus die zunächst gesuchten Produkte der korrespondierenden Flüsse und Kräfte. Die Art dieser Flüsse und Kräfte ist für einen gegebenen Vorgang a priori nicht festgelegt. Werden Flüsse in bestimmter Weise gewählt, so gehören dazu bestimmte korrespondierende Kräfte und umgekehrt. Es ist lediglich darauf zu achten, daß das Produkt $j_i \cdot X_i$ die Dimension einer zeitlichen Energieänderung bezogen auf eine Volumeneinheit besitzt. Als treibende Kräfte werden im Fall isotroper und isothermer Kristalle bei Abwesenheit elektrischer Felder in der Regel die Gradienten der chemischen Potentiale verwendet. Die korrespondierenden Flüsse besitzen dann die Dimension $[\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)]$. Treten zusätzlich elektrische Felder auf, so werden zweckmäßigerweise Gradienten elektrochemischer Potentiale als treibende Kräfte formuliert, wobei sich die Dimension der korrespondierenden Flüsse nicht ändert.

Zwischen Flüssen und treibenden Kräften besteht im Falle von Diffusionsvorgängen in der Regel ein linearer Zusammenhang [114]. Da prinzipiell alle vorhandenen Arten von treibenden Kräften auf den Transport einer Spezies einwirken können, wird der Zusammenhang zwischen Flüssen und treibenden Kräften in einem isothermen, isotropen einphasigen n-Komponenten-System durch n Gleichungen der Art

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \cdot X_k \quad (93)$$

beschrieben. Die Größen L_{ik} sind phänomenologische Koeffizienten und werden als Transportkoeffizienten bezeichnet. Wenn als treibende Kräfte Gradienten des chemischen Poten-

tials verwendet werden, ergibt sich ausgeschrieben also:

$$\begin{aligned}
 j_1 &= -L_{11} \cdot \text{grad } \mu_1 - L_{12} \cdot \text{grad } \mu_2 \dots - L_{1n} \cdot \text{grad } \mu_n \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot
 \end{aligned}
 \tag{94}$$

$$j_n = -L_{n1} \cdot \text{grad } \mu_1 - L_{n2} \cdot \text{grad } \mu_2 \dots - L_{nn} \cdot \text{grad } \mu_n$$

Für Ionenkristalle sind anstelle der Gradienten chemischer Potentiale die Gradienten elektrochemischer Potentiale einzusetzen. Bei Abwesenheit von Magnetfeldern gelten in der Regel die statistisch begründbaren Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen

$$L_{ik} = L_{ki}
 \tag{95}$$

Durch diese Reziprozitätsbeziehungen wird die Zahl der Transportkoeffizienten von n^2 auf $n \cdot (n+1)/2$ reduziert. Sie sind nicht unumschränkt in allen Fällen gültig. Betrachtungen hierzu finden sich z.B. in [114], wie auch bei Howard und Lidiard [42], die auch Einzelheiten zur Anwendung des Gleichungssystems (94) ausführlich diskutiert haben.

In Kristallen mit atomaren Komponenten sind die gemischten Koeffizienten L_{ik} erfahrungsgemäß oft vernachlässigbar klein, so daß die nicht diagonalen Elemente der L_{ik} -Matrix näherungsweise gleich null gesetzt werden können. Der Grund hierfür ist, daß sich die Fehlstellen, über die die verschiedenen Kristallkomponenten beweglich sind, unabhängig voneinander bewegen. Dies gilt dann auch für die verschiedenen Kristallkomponenten [1]. Voraussetzung hierfür sind genügend kleine Fehlstellenkonzentrationen.

Dann folgt aus Gleichung (93)

$$j_i = -L_{ii} \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (96)$$

Durch Vergleich mit dem 1. Fickschen Gesetz (78) folgt daraus für den Zusammenhang zwischen den Transportkoeffizienten L_{ii} und den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_i

$$L_{ii} = \tilde{D}_i \cdot \left(\frac{d\mu_i}{dc_i} \right)^{-1} \quad (97)$$

Mit $\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(x_i \cdot \gamma_i)$ und $x_i = V_m \cdot c_i$ folgt für den Zusammenhang zwischen den Änderungen von chemischem Potential und Konzentration von i:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_i}{dc_i} &= \frac{R \cdot T}{c_i} \cdot \left[1 + \frac{d \ln V_m}{d \ln c_i} + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right] \\ &= \frac{R \cdot T}{c_i} \cdot \left[1 + \frac{d \ln V_m}{d \ln c_i} \right] \cdot \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \right] \end{aligned} \quad (98)$$

Der Ausdruck $[1 + d \ln \gamma_i / d \ln x_i]$ wird als thermodynamischer Faktor bezeichnet und wird in idealen Systemen zu eins. Für den Zusammenhang zwischen den Transportkoeffizienten L_{ii} und den partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_i gilt also:

$$L_{ii} = \tilde{D}_i \cdot \frac{c_i}{R \cdot T} \cdot \left\{ \left[1 + \frac{d \ln V_m}{d \ln c_i} \right] \cdot \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \right] \right\}^{-1} \quad (99)$$

und für den Fluß j_i :

$$\begin{aligned}
 j_i &= - \frac{\tilde{D}_i \cdot c_i}{R \cdot T} \cdot \left\{ \left[1 + \frac{d \ln V_m}{d \ln c_i} \right] \cdot \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \right] \right\}^{-1} \cdot \frac{d \mu_i}{d x} \\
 &= - \tilde{D}_i \cdot c_i \cdot \left\{ \left[1 + \frac{d \ln V_m}{d \ln c_i} \right] \cdot \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \right] \right\}^{-1} \cdot \frac{d}{d x} \left(\frac{\mu_i}{R \cdot T} \right)
 \end{aligned}
 \tag{100}$$

Der Fluß der Teilchen i ist also proportional zu ihrer lokalen Konzentration und der normalisierten treibenden Kraft. Der Proportionalitätsfaktor ist der Quotient aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten und dem thermodynamischen Faktor und entspricht dem Komponentendiffusionskoeffizienten D_i :

$$D_i = \frac{\tilde{D}_i}{\left[1 + \frac{d \ln V_m}{d \ln c_i} \right] \cdot \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \right]} = \frac{L_{ii} \cdot R \cdot T}{c_i}
 \tag{101}$$

II.2.3.4. Transport geladener Ionen und Fehlstellen in Ionenkristallen

In Systemen mit geladenen Teilchen, wie den in dieser Arbeit behandelten Ionenkristallen, sind neben "chemischen" Kräften auch elektrische Kräfte für die Formulierung des Materietransports zu berücksichtigen. Dies geschieht in isothermen, isotropen und einphasigen Systemen zweckmäßigerweise durch Einführung von Gradienten der elektrochemischen Potentiale als den treibenden Kräften. Die Transportvorgänge im Anionen- und im Kationenteilgitter von Ionenkristallen können in guter Näherung als voneinander unabhängig angesehen werden, so daß sie

sich getrennt formulieren lassen. Chemische Diffusionsprozesse unter Einfluß eines (äußeren) chemischen Potentialgradienten können aus Elektroneutralitätsgründen nur dann stattfinden, wenn gleichzeitig eine parallel gerichtete Bewegung entgegengesetzt geladener Spezies oder ein entgegengerichteter Transport gleich geladener Teilchen stattfindet. Als geladene Teilchen können Ionen und Elektronen oder auch Punktfehlstellen formuliert werden. Sind die Beweglichkeiten der verschiedenen geladenen Spezies unterschiedlich, so wird ein inneres elektrisches Feld geschaffen. Dieses selbst geschaffene, innere elektrische Feld hat zur Folge, daß langsamer bewegliche Spezies beschleunigt und schneller bewegliche gebremst werden. Die treibenden Kräfte für den Transport geladener Teilchen sind deshalb die Gradienten elektrochemischer Potentiale. Zur Beschreibung einer solchen ambipolaren Diffusion, auch Migration genannt, ist das Gleichungssystem (94), die Gültigkeit linearer Ansätze vorausgesetzt, umzuschreiben in

$$\begin{aligned}
 j_1 &= -L_{11} \cdot \text{grad } \tilde{\eta}_1 - L_{12} \cdot \text{grad } \tilde{\eta}_2 \dots - L_{1n} \cdot \text{grad } \tilde{\eta}_n \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot \quad \quad \quad \cdot
 \end{aligned}
 \tag{102}$$

$$j_n = -L_{n1} \cdot \text{grad } \tilde{\eta}_1 - L_{n2} \cdot \text{grad } \tilde{\eta}_2 \dots - L_{nn} \cdot \text{grad } \tilde{\eta}_n$$

Bei genügend niedrigen Fehlstellenkonzentrationen und kleinen Potentialgradienten sind in isothermen, isotropen einphasigen Systemen bei Abwesenheit magnetischer Felder oft die Kreuzkoeffizienten vernachlässigbar klein, so daß dann für die Einzelflüsse in guter Näherung gilt:

$$j_i = -L_{ii} \cdot \text{grad } \tilde{\eta}_i
 \tag{103}$$

mit

$$\tilde{\eta}_i = \tilde{\mu}_i + z_i \cdot F \cdot \phi \quad (104a)$$

bzw.

$$\text{grad } \tilde{\eta}_i = \text{grad } \tilde{\mu}_i + z_i \cdot F \cdot \text{grad } \phi \quad (104b)$$

$\tilde{\mu}_i$ bedeutet das virtuelle, direkt nicht meßbare chemische Potential einer geladenen Komponente i und ϕ das Diffusionspotential. Der Betrag des auftretenden Diffusionspotentials hängt zum einen davon ab, wie groß der Unterschied zwischen den Beweglichkeiten der verschiedenen geladenen Spezies ist und weiterhin von deren Absolutkonzentrationen. Im Sonderfall, daß sowohl die Beweglichkeiten, als auch die Konzentrationen elektronischer Fehlstellen, sehr groß sind, wie z.B. im Falle des später besprochenen Magnetits, wird das Diffusionspotential so klein, daß es vernachlässigt werden kann. Die Flüsse der verschiedenen geladenen Spezies verlaufen nicht unabhängig voneinander. Sie sind untereinander durch die Elektroneutralitätsbedingung verknüpft:

$$\sum_i z_i \cdot j_i = 0 \quad (105)$$

Unter Anwendung dieser Elektroneutralitätsbeziehung lassen sich die Flüsse der verschiedenen geladenen Spezies miteinander so koppeln, daß das Diffusionspotential ermittelt werden kann.

Die quantitative Behandlung des Transportes geladener Spezies in Mehrkomponentensystemen ist sehr schwierig. Eine

ausführliche Diskussion zum Transport geladener Teilchen in Ionenkristallen erfolgte z.B. durch Howard und Lidiard [42], Kröger [26], Fredericks [117], C. Wagner [118] und Heyne [119]. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich einfache Oxide betrachtet werden, in denen im einfachsten Falle zwei verschiedene geladene Spezies als bewegliche Komponenten auftreten, werden im folgenden nur noch Beziehungen für diesen Sonderfall betrachtet. Die beiden interessierenden Flußgleichungen für die beweglichen, geladenen Spezies a und b sind dann

$$j_a = -L_{aa} \cdot (\text{grad } \tilde{\mu}_a + z_a \cdot F \cdot \text{grad } \phi) \quad (106a)$$

$$j_b = -L_{bb} \cdot (\text{grad } \tilde{\mu}_b + z_b \cdot F \cdot \text{grad } \phi) \quad (106b)$$

Unter Anwendung der Elektroneutralitätsbedingung (105) läßt sich aus den Gleichungen (106a) und (106b) zunächst der Gradient des unbekanntes Diffusionspotentials ϕ ermitteln. Es ergibt sich:

$$\text{grad } \phi = - \frac{z_a^2 \cdot L_{aa}}{z_a^2 \cdot L_{aa} + z_b^2 \cdot L_{bb}} \cdot \frac{\text{grad } \tilde{\mu}_a}{z_a \cdot F} - \frac{z_b^2 \cdot L_{bb}}{z_a^2 \cdot L_{aa} + z_b^2 \cdot L_{bb}} \cdot \frac{\text{grad } \tilde{\mu}_b}{z_b \cdot F} \quad (107a)$$

oder, umgeschrieben unter Anwendung der Bilanzgleichung $z_a \cdot \text{grad } c_a = -z_b \cdot \text{grad } c_b$:

$$\text{grad } \phi = - \frac{z_b}{F} \cdot \left[\frac{L_{bb} \cdot \left(\frac{d \tilde{\mu}_b}{d c_b} \right) - L_{aa} \cdot \left(\frac{d \tilde{\mu}_a}{d c_a} \right)}{z_a^2 \cdot L_{aa} + z_b^2 \cdot L_{bb}} \right] \cdot \text{grad } c_b \quad (107b)$$

Für die Flüsse j_a und j_b folgt dann:

$$j_a = -L_{aa} \cdot \left[z_b^2 \cdot \frac{L_{bb}}{z_a^2 \cdot L_{aa} + z_b^2 \cdot L_{bb}} \right] \cdot \left[\text{grad } \tilde{\mu}_a - \frac{z_a}{z_b} \cdot \text{grad } \tilde{\mu}_b \right] \quad (108a)$$

$$j_b = +L_{bb} \cdot \left[z_a \cdot z_b \cdot \frac{L_{aa}}{z_a^2 \cdot L_{aa} + z_b^2 \cdot L_{bb}} \right] \cdot \left[\text{grad } \tilde{\mu}_a - \frac{z_a}{z_b} \cdot \text{grad } \tilde{\mu}_b \right] \quad (108b)$$

Im folgenden soll die Anwendung von Gl. (108) auf ein einfaches Oxid MeO besprochen werden. Angenommen sei hierfür als Beispiel, daß die Metallionenbeweglichkeit wesentlich größer als die der Sauerstoffionen ist. Als bewegliche Spezies sind dann Metallionen und Elektronen zu betrachten ($z_a = 2$, $z_b = -1$). Für die Flüsse gilt dann folgende Bilanzgleichung

$$j_{Me} = j_{Me^{2+}} = \frac{1}{2} j_{e'} \quad (109)$$

Mit $\mu_{Me} = \tilde{\mu}_{Me^{2+}} + 2 \tilde{\mu}_{e'}$, folgt aus Gl. (108) für den Fluß von Metallionen bzw. Metall:

$$j_{Me} = -L_{Me^{2+}} \cdot \frac{L_{e'}}{4 L_{Me^{2+}} + L_{e'}} \cdot \text{grad } \mu_{Me} \quad (110a)$$

bzw.

$$j_{Me} = -L_{Me^{2+}} \cdot \frac{L_{e'}}{4 L_{Me^{2+}} + L_{e'}} \cdot \frac{R \cdot T}{c_{Me}} \cdot \frac{d \ln a_{Me}}{d \ln c_{Me}} \cdot \text{grad } c_{Me} \quad (110b)$$

Der chemische Diffusionskoeffizient des Metalls ist dann:

$$\tilde{D}_{Me} = L_{Me^{2+}} \cdot \frac{L_{e'}}{4 L_{Me^{2+}} + L_{e'}} \cdot \frac{R \cdot T}{c_{Me}} \cdot \frac{d \ln a_{Me}}{d \ln c_{Me}} \quad (111)$$

Im Falle, daß der Transportkoeffizient der Elektronen viel größer als der der Kationen ist, vereinfacht sich Gleichung (111) zu:

$$\tilde{D}_{\text{Me}} = L_{\text{Me}^{2+}} \cdot \frac{R \cdot T}{c_{\text{Me}}} \cdot \frac{d \ln a_{\text{Me}}}{d \ln c_{\text{Me}}} = D_{\text{Me}^{2+}} \cdot \frac{d \ln a_{\text{Me}}}{d \ln c_{\text{Me}}} \quad (112)$$

Zur Ableitung von Gl. (112) wurden bislang an keiner Stelle Voraussetzungen bezüglich der Fehlordnung des betrachteten Oxids MeO gemacht. Ist die Fehlordnung bekannt, so läßt sich daraus der Wert des thermodynamischen Faktors $d \ln a_{\text{Me}} / d \ln c_{\text{Me}}$ bestimmen. Weiterhin läßt sich der chemische Diffusionskoeffizient \tilde{D}_{Me} dann aber auch durch die Formulierung der Fehlstellendiffusion ableiten. Dies soll im folgenden unter der Annahme demonstriert werden, daß das betrachtete Oxid MeO zweifach negativ geladene Kationenleerstellen und Defektelektronen als Majoritätsfehlstellen besitzt. Zwischen dem Metallfluß und den Fehlstellenflüssen besteht der Zusammenhang:

$$-j_{\text{Me}} = j_{\text{V}''} = \frac{1}{2} j_{\text{h}} \quad (113)$$

Für den Leerstellenfluß gilt:

$$j_{\text{V}''} = -L_{\text{V}''} \cdot \frac{L_{\text{h}}}{4L_{\text{V}''} + L_{\text{h}}} \cdot (2 \text{ grad } \tilde{\mu}_{\text{h}} + \text{grad } \tilde{\mu}_{\text{V}''}) \quad (114)$$

Die Fehlstellenbildungsgleichung für Defektelektronen und Kationenleerstellen ist:



Wegen $\tilde{\mu}_h = \tilde{\mu}_h^\circ + R \cdot T \cdot \ln [h]$ und $\tilde{\mu}_{V''} = \tilde{\mu}_{V''}^\circ + R \cdot T \cdot \ln [V'']$ und unter Beachtung der Elektroneutralitätsbedingung $[h] = 2 [V'']$ läßt sich Gleichung (114) umschreiben zu:

$$j_{V''} = -L_{V''} \cdot \frac{L_h}{4L_{V''} + L_h} \cdot 3 \cdot \frac{R \cdot T}{c_{V''}} \cdot \text{grad } c_{V''} \quad (116)$$

Mit der Annahme, daß die Beweglichkeit der elektronischen Fehlstellen wesentlich größer ist als die der Leerstellen, vereinfacht sich Gl. (116) zu:

$$j_{V''} = -3 \cdot D_{V''} \cdot \text{grad } c_{V''} \quad (117)$$

Der chemische Diffusionskoeffizient der Leerstellen $\tilde{D}_{V''}$ ist also um den als Beschleunigungsfaktor bezeichneten Faktor 3 höher, als deren Selbstdiffusionskoeffizient. Wegen $[Me] = 1 - [V'']$ ergibt sich aufgrund der Gleichungen (113) und (117):

$$D_{Me^{2-}} \cdot \frac{d \ln a_{Me}}{d \ln c_{Me}} = 3 D_{V''} \quad (118)$$

Wegen $c_{V''} \propto a_{Me}^{-1/3}$ folgt, daß der thermodynamische Faktor $d \ln a_{Me} / d \ln c_{Me}$ für das diskutierte Modelloxid MeO den Wert $3 \cdot c_{Me} / c_{V''}$ annimmt. Für den Zusammenhang zwischen Ionen- und Leerstellendiffusionskoeffizienten resultiert dann die bereits bekannte Bilanzgleichung:

$$c_{V''} \cdot D_{V''} = D_{Me^{2+}} \cdot c_{Me^{2+}} \quad (119)$$

II.2.4. Experimentelle Methoden zur Untersuchung des Materietransports in Ionenkristallen

In diesem Abschnitt sollen kurz einige Methoden angesprochen werden, mit denen auf experimentellem Wege Informationen über die Geschwindigkeit des Materietransports in Ionenkristallen erhalten werden können. Prinzipiell ist hierbei zu unterscheiden zwischen Methoden, bei denen Gradienten chemischer Potentiale während des Experiments auftreten, und solchen, bei denen dies nicht der Fall ist. Bei Abwesenheit von äußeren chemischen Potentialgradienten erfolgen Tracerdiffusionsmessungen, Bestimmungen ionischer Teilleitfähigkeiten, sowie spektroskopische Untersuchungen. Für die Bestimmung der Geschwindigkeit diffusionskontrollierter Reaktionen jedoch ist die Anwesenheit eines äußeren chemischen Potentialgradienten als treibende Kraft die unabdingbare Voraussetzung. Nach dieser Klassifizierung folgen nun einige Bemerkungen zu jeder der oben angesprochenen Methoden.

a) Tracerdiffusionsmessungen:

— Bei solchen Experimenten werden radioaktive oder auch stabile Isotope von Kationen oder Anionen als Tracer benutzt, um den Materietransport meßtechnisch verfolgen zu können. Vom Masseneffekt abgesehen wird unterstellt, daß der Tracer eines Elementes chemisch mit den Nichttracerionen des gleichen Elementes identisch ist. Bei radioaktiven Isotopen erfolgt die Analyse durch die Zählung der der Isotopenkonzentration proportionalen radioaktiven Zerfälle, während bei stabilen Isotopen deren Konzentration oft mit Hilfe der Massenspektrometrie bestimmt wird. Manchmal werden die stabilen Isotope auch durch eine Kernreaktion (nach dem eigentlichen Diffusionsexperiment) in radioaktive Isotope überführt, die leicht nachweisbar sind. Durch ein solches Vorgehen wurden z.B. von Holt [120] Sauerstofftracerdiffusionsmessungen am Kobalt(II)oxid durchgeführt. Die Tracerdiffusionsexperimente selbst können

auf zwei grundsätzlich verschiedene Arten durchgeführt werden. Eine besteht darin, daß das Resultat der Diffusion nach einer Diffusionsglühung durch eine Profilanalyse ermittelt wird, wie dies detailliert z.B. in [21,22,24] beschrieben ist. Eine andere Art von Tracerdiffusionsmessungen sind sogenannte Isotopenaustauschexperimente, bei denen der Isotopenaustausch mit der umgebenden Phase kontinuierlich als Funktion der Zeit gemessen wird. Beispiele hierzu sind Arbeiten von Haul und Mitarbeitern [121,122]. Das zuerst genannte Verfahren wird grundsätzlich dann angewandt, wenn der Tracer weder gasförmig noch flüssig ist und einen niedrigen Dampfdruck besitzt, während Isotopenaustauschexperimente beim Vorliegen des Tracers in flüssiger oder gasförmiger, bzw. in fester Form mit hohem Dampfdruck, die Regel sind. Hierbei ist zu beachten, daß in einigen Fällen, bedingt durch einen kinetisch gehemmten Isotopenaustausch an der Phasengrenze Fluid/Ionenkristall, die Auswertung recht problematisch ist (siehe hierzu z.B. [122]). Meßgröße ist in allen Fällen der (einen Korrelationsfaktor enthaltende) Tracerdiffusionskoeffizient D_i^* .

b) Bestimmung ionischer Teilleitfähigkeiten:

— Hierbei ist es notwendig, entweder die Gesamtleitfähigkeit und die Überführungszahl der interessierenden Ionen in zwei unabhängigen Experimenten zu bestimmen, oder in einem Experiment mit Hilfe vorgeschalteter geeigneter Ionenleiter direkt die gesuchte ionische Teilleitfähigkeit zu messen (siehe hierzu z.B. [118]). Letzteres scheitert für den Fall der hier interessierenden Übergangsmetalloxide an Materialproblemen: Die bekannten Sauerstoffionenleiter reagieren bei hohen Temperaturen sämtlich mit diesen Übergangsmetalloxiden. Hochtemperaturionenleiter für die in Frage kommenden Kationen sind unbekannt. Da, soweit bekannt, für alle hier behandelten Übergangsmetalloxide die ionischen Teilleitfähigkeiten sehr klein sind, ist es sehr

schwierig, diese Größen präzise zu bestimmen. Beim Kobalt(II)oxid, für das als einziges der hier interessierenden Oxide recht präzise Daten zur Kationenteilung vorliegen, beträgt der Anteil der Co-Ionenleitung an der Gesamtleitfähigkeit bei 1000 °C und einem Sauerstoffdruck von 1 bar nur etwa $4 \cdot 10^{-5}$ [123].

c) Spektroskopische Methoden:

— Prinzipiell ist es auch möglich, z.B. mit Hilfe der NMR- und der Mössbauer-spektroskopie, oder auch durch Neutronenbeugungsexperimente Informationen über einen Materietransport durch Diffusion zu erhalten. Die Möglichkeit, die kernmagnetische Resonanz dazu anzuwenden, wurde ausführlich von Becker [124] diskutiert. Allgemein ist festzustellen, daß die limitierten Zeitskalen der verschiedenen spektroskopischen Methoden, ihre jeweils auf den Nachweis bestimmter Isotope beschränkte Eignung und die Tatsache, daß der aus den Ergebnissen ableitbare Informationsgehalt mit steigender Temperatur immer unschärfer wird, für den Einsatz spektroskopischer Methoden für das Studium von Hochtemperaturtransporteigenschaften bislang weitgehend ungelöste Probleme darstellen. Daher ist es nicht weiter verwunderlich, daß für alle der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Übergangsmetalloxide zur Zeit noch keine interpretierbaren spektroskopischen Ergebnisse zum Materietransport bei hohen Temperaturen zur Verfügung stehen.

d) Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten diffusionskontrollierter Reaktionen:

— Die Punktfehlstellenrelaxation als Antwort auf einen Sprung im chemischen Potential einer Kristallkomponente stellt eine solche Reaktion dar. Gemessen werden als Funktion der Zeit mit der Gleichgewichtseinstellung verbundene Änderungen z.B. der Probenmasse oder der elektrischen Leitfähigkeit. Aus dem zeitlichen Verlauf werden dann chemische Diffusionskoeffizienten abgelei-

tet. Hierzu wird in der Regel (manchmal fälschlich) vorausgesetzt, daß alle an den Phasengrenzen ablaufenden Prozesse genügend schnell stattfinden, so daß sie für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung keine Rolle spielen. Eine weitere Gruppe hier interessierender Reaktionen bei Anwesenheit (äußerer) chemischer Potentialgradienten stellen alle Prozesse dar, bei denen ein diffusionskontrolliertes Schichtenwachstum erfolgt. Bei Oxiden sind dies also Oxidations- und Reduktionsvorgänge, sowie Festkörperreaktionen. Meßgrößen sind hier sogenannte parabolische Geschwindigkeitskonstanten, die, wie im Abschnitt II.4. gezeigt wird, eng mit der Diffusion von Ionen und Fehlstellen verknüpft sind. Auch ist hier darauf hinzuweisen, daß gehemmte Phasengrenzreaktionen, wenn sie nicht als solche erkannt und richtig in die quantitative Behandlung mit einbezogen werden, leicht zu falschen Interpretationen führen können.

II.3. Elektrische Leitung in halbleitenden Ionenkristallen

Die genaue theoretische Behandlung der elektrischen Leitung in halbleitenden Ionenkristallen ist sehr kompliziert und infolgedessen nur mit Näherungen möglich. Einzelheiten hierzu sind der Spezialliteratur wie z.B. [126—132] zu entnehmen. An dieser Stelle soll die elektrische Leitung in halbleitenden Ionenkristallen lediglich kurz unter dem Aspekt ihres Zusammenhanges mit der Fehlordnung und den Transporteigenschaften solcher Kristalle besprochen werden.

Eine wesentliche, die elektrische Leitung charakterisierende Größe ist die elektrische Leitfähigkeit σ , die die elektrische Stromdichte i mit dem elektrischen Feldgradienten verknüpft:

$$i = -\sigma \cdot \text{grad } \phi \quad (120)$$

Die gesamte elektrische Leitfähigkeit σ setzt sich anteilig aus den Teilleitfähigkeiten der verschiedenen, beweglichen Ladungsträger zusammen:

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_{\text{ion}} \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{e^-} + \sigma_h. \quad (121)$$

Die Größe der Überföhrungszahl t_i gibt den Anteil der Teilleitfähigkeit der Spezies i an der Gesamtleitfähigkeit an:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad (122)$$

Bewegliche Ladungsträger sind alle vorhandenen Ionen, sowie Elektronen und Defektelektronen. Die Größe der einzelnen Teilleitfähigkeiten σ_i wird im wesentlichen durch die Dichte der jeweiligen Ladungsträger und deren elektrochemischen Beweglichkeit bestimmt:

$$\sigma_i = n_i \cdot |z_i| \cdot e_0 \cdot u_i \quad (123)$$

Es bedeuten hier n_i die Ladungsträgerdichte pro cm^3 , z_i die Ladungszahl der Spezies i , u_i deren elektrochemische Beweglichkeit und e_0 die Elementarladung. Im folgenden soll nun die in Gleichung (123) enthaltene Ladungsträgerdichte und elektrochemische Beweglichkeit für die verschiedenen Ladungsträger und Mechanismen im einzelnen diskutiert werden.

Bei jeder ionischen Leitung ist die Ladungsträgerdichte n_{ion} durch das Produkt zwischen der Konzentration c_{ion} in mol/cm^3 und der Loschmidt-Konstanten N_L gegeben

($n_{\text{ion}} = c_{\text{ion}} \cdot N_L$). Unter Vernachlässigung der bereits erwähnten Abweichungen von der Nernst-Einstein-Beziehung infolge von "defect-wind"-Effekten (vgl. hierzu [23]) besteht zwischen der elektrochemischen Beweglichkeit eines Ions und dessen Selbstdiffusionskoeffizient der Zusammenhang:

$$u_{\text{ion}} = D_{\text{ion}} \cdot \frac{e_0 \cdot |z_{\text{ion}}|}{k \cdot T} \quad (124)$$

Für die elektrische Teilleitfähigkeit einer Ionensorte folgt damit:

$$\sigma_{\text{ion}} = c_{\text{ion}} \cdot D_{\text{ion}} \cdot \frac{e_0^2 \cdot z_{\text{ion}}^2 \cdot N_L}{k \cdot T} \quad (125a)$$

bzw. für den Selbstdiffusionskoeffizienten:

$$D_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{ion}} \cdot k \cdot T}{c_{\text{ion}} \cdot e_0^2 \cdot z_{\text{ion}}^2 \cdot N_L} \quad (125b)$$

Ein so mit Hilfe einer elektrischen Teilleitfähigkeit bestimmter Ionenselbstdiffusionskoeffizient lässt sich durch Kombination mit einem entsprechenden Tracerdiffusionskoeffizienten verwenden, um die Größe des Haven-Verhältnisses nach Gleichung (40) abzuleiten und um daraus dann, wie vorher erläutert, Schlüsse hinsichtlich des Diffusionsmechanismus zu ziehen.

Ist eine ionische Teilleitfähigkeit als Funktion von Temperatur und den Komponentenaktivitäten bekannt, so sind daraus Informationen sowohl hinsichtlich der Punktfehlordnung als auch, wenn die Fehlordnung quantitativ bekannt ist, hinsichtlich der Ionen- und korrespondieren-

den Fehlstellenbeweglichkeiten erhältlich. Zum Beispiel ergibt sich im isothermen Fall für einfache Oxide, daß D_{ion} (siehe Gl. (37a)) eine für einen bestimmten Fehlordnungstyp charakteristische Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit besitzt und folglich dann auch die damit nach Gleichung (125a) verknüpfte ionische Teilleitfähigkeit. Daher erlaubt die Analyse der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten ionischer Teilleitfähigkeiten prinzipiell die Bestimmung von Fehlordnungstypen.

Bei den elektronischen Teilleitfähigkeiten ist bezüglich der Art der Ladungsträger zwischen Elektronen und Defektelektronen und bezüglich des Mechanismus grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Grenzfällen zu unterscheiden. Diese sind eine Bandleitung, eine Leitung durch sogenannte große Polaronen und eine Leitung durch kleine Polaronen. Diese Mechanismen unterscheiden sich prinzipiell nach dem Grad der Lokalisierung der Ladungsträger. Während bei einer Bandleitung eine vollkommene Ladungsdelokalisierung vorliegt, sind im Gegensatz dazu bei einer Leitung mittels kleiner Polaronen die Ladungsträger auf atomarer Ebene, z.B. an einzelnen Ionen, lokalisiert. Liegen große Polaronen vor, so ist die bewegliche Ladung über einen größeren Kristallbereich verteilt. Im folgenden sollen nun diese verschiedenen Grenzfälle, beginnend mit der Bandleitung, hinsichtlich ihres Zusammenhanges mit der Punktfehlordnung im einzelnen besprochen werden.

Beim Vorliegen von Bandleitung wird die Ladungsträgerdichte n_i in Gleichung (123) gegeben durch eine Gleichung vom Typ

$$n_i \propto x_b \cdot N_b \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \quad (126)$$

N_b gibt hierbei die Dichte der mit beweglichen Ladungsträgern besetzbaren Zustände bei p-Leitung im Valenzband

bzw. bei n-Leitung im Leitungsband an. x_b bezeichnet den Anteil dieser Zustände, der aufgrund der vorhandenen Fehlstellen (oder auch Dotierungsatome) überhaupt mit Ladungsträgern besetzbar ist und ist proportional zur Konzentration c_F der hierfür relevanten Gitterfehler. Der Boltzmann-Term schließlich gibt die von der Temperatur abhängige Besetzungswahrscheinlichkeit an. Von der Theorie her (siehe hierzu z.B. bei [133]) ist bekannt, daß die mögliche Besetzungsdichte N_b proportional zu $T^{3/2}$ ist, und weiterhin, daß für die elektrochemische Beweglichkeit im Falle einer Bandleitung gilt:

$$u = u_b^0 \cdot T^{-3/2} \quad (127)$$

Für eine elektronische Teilleitfähigkeit σ_b im Falle einer Bandleitung ergibt sich daher

$$\sigma_b \propto c_F \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \quad (128)$$

Daraus folgt, daß im isothermen Falle aus einer elektronischen Teilleitfähigkeit als Funktion der Komponentenaktivitäten auf die im Kristall eingestellten Fehlstellengleichgewichte geschlossen werden kann.

Erfolgt die elektronische Leitung mit Hilfe von großen Polaronen, die auch als Wanderladungen ("itinerant carriers") bezeichnet werden, so ist die Konzentration der Ladungsträger c_l direkt durch die Fehlordnungsgleichgewichte gegeben. Für die Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Beweglichkeit werden in der Literatur verschiedene Ausdrücke angegeben (siehe hierzu z.B. bei [128,134—136]). Bei genügend hohen Temperaturen gehen diese jedoch über in eine Gleichung der Form:

$$u = u_w^0 \cdot T^{-1/2} \quad (129)$$

Damit ergibt sich für den Fall einer elektrischen Leitung mittels großer Polaronen

$$\sigma_w \propto c_l \cdot T^{-1/2} \quad (130)$$

Für den isothermen Fall folgt daraus, daß auch im Falle von Wanderladungen Rückschlüsse auf im Kristall eingestellte Fehlstellengleichgewichte möglich sind.

Als dritte Art einer elektronischen Leitung ist eine Leitung mittels kleiner Polaronen, d.h. sehr stark lokalisierten Ladungen, zu diskutieren. Voraussetzung hierfür ist eine starke Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und optischen Phononen. Diese Kopplung ist ausführlich z.B. von Bosman und van Daal [137] diskutiert worden. Anschaulich betrachtet schaffen sich Ladungsträger bei Ankunft auf einer geeigneten Position selbst eine Potentialmulde, aus der sie nur durch thermische Anregung wieder herausgelangen können. Aufgrund der starken Lokalisierung und der thermisch aktivierten Sprünge spricht man im Falle einer elektrischen Leitung durch kleine Polaronen auch von einer Sprungleitung ("hopping conduction"), auf die sich, z.B. nach Goodenough [138], die atomistische Betrachtungsweise der Diffusion anwenden läßt.

Die Konzentration der beweglichen Ladungsträger c_l ergibt sich auch bei der Sprungleitung aus den Fehlordnungsgleichgewichten. Für die Beweglichkeit u_p ergibt sich in Analogie zu Gleichung (124):

$$u_p = D_p \cdot \frac{e_0}{k \cdot T} \quad (131)$$

wobei D_p aufgrund von Gleichung (35) wie folgt zu schreiben ist

$$D_p = \frac{1}{6} \cdot a_p^2 \cdot \Gamma_p \cdot x_p \quad (132)$$

a_p ist der Abstand zu den einem Polaron benachbarten Positionen, auf die es durch einen thermisch aktivierten Sprung gelangen kann, $\Gamma (= \Gamma^0 \cdot \exp(-E/(k \cdot T)))$ die Häufigkeit solcher Sprünge und x_p gibt den Anteil der benachbarten, im Prinzip erreichbaren Positionen an, der nicht bereits von einem Polaron besetzt ist (oftmals ≈ 1). Eingesetzt in Gleichung (123) resultiert dann für die elektronische Teilleitfähigkeit im Falle kleiner Polaronen:

$$\sigma_p = c_l \cdot x_p \cdot \frac{N_L \cdot e_o^2 \cdot a_p^2 \cdot \Gamma_p^0}{6 k \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \quad (133)$$

Wie aus dieser Beziehung hervorgeht, ist es auch hier möglich, durch isothermes Ausmessen von σ_p als Funktion der Komponentenaktivitäten Rückschlüsse auf den Fehlordnungstyp zu erhalten.

Um aus elektronischen Teilleitfähigkeiten auch Informationen hinsichtlich des Leitungsmechanismus abzuleiten, bietet sich aufgrund der Gleichungen (128), (130) und (133) an, deren Temperaturabhängigkeit bei konstanter Ladungsträgerdichte zu bestimmen. Bei den hohen Temperaturen, wie sie bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Fehlordnungsgleichgewichten und Transporteigenschaften zugrunde liegen, führt dies allerdings nicht unbedingt zu eindeutigen Resultaten. Bei konstanter Konzentration elektronischer Fehlstellen nimmt im Falle einer Bandleitung die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur kontinuierlich zu und im Falle großer

Polaronen stetig ab. Bei kleinen Polaronen überwiegt zunächst der exponentielle Term in Gleichung (133) entsprechend einer Zunahme von σ_i ; bei sehr hohen Temperaturen dominiert aber schließlich der Faktor T^{-1} und σ sinkt wieder ab. Eine Unterscheidung zwischen Bandleitung und Leitung mittels kleiner Polaronen wird zusätzlich dadurch erschwert, daß der Faktor $1/T$, solange er nicht dominiert, näherungsweise für nicht allzu große Temperaturbereiche auch als Exponentialfunktion darstellbar ist. Daher wird oft, besonders wenn nur Daten für einen relativ kleinen Temperaturbereich zur Verfügung stehen, eine eindeutige Aussage zur Art des Leitungsmechanismus allein aufgrund von Leitfähigkeitsdaten unmöglich. Dann sind hierzu ergänzende Daten notwendig, wie sie z.B. aus Messungen zur Thermokraft, zum Hall-Effekt oder zur Driftbeweglichkeit erhältlich sind.

II.4. Kinetik der diffusionskontrollierten Bildung von Oxidschichten

Wie bereits festgestellt wurde, entstehen bei Hochtemperaturreaktionen zwischen Festkörpern und Gasen (oder auch Flüssigkeiten), oder auch zwischen Festkörpern untereinander, oft kristalline Schichten als Reaktionsprodukte. Im Zusammenhang mit der Diskussion der Fehlordnung und den damit eng verknüpften Transporteigenschaften eines Oxids können derartige Reaktionen von Interesse sein, wenn dieses Oxid dabei als Reaktionsprodukt auftritt. Hierfür in Frage kommende Reaktionen sind Oxidations- und Reduktionsvorgänge, sowie Reaktionen zwischen festen Oxiden oder zwischen einem festen und einem flüssigen Oxid. Wenn die im Reaktionsprodukt vorhandenen ein- und mehrdimensionalen Gitterfehler für den Materietransport vernachlässigbar sind, so wird durch die Punktfehlordnung und die damit eng verknüpften Transporteigenschaften die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Diese ist jedoch nur im Grenzfall tatsächlich zu beobachten.

Höhere Reaktionsgeschwindigkeiten werden oft dann erhalten, wenn ein- und mehrdimensionale Fehler zum Materietransport beitragen. Grund für die Entstehung solcher Fehlstellen ist, daß bei den meisten Reaktionen in den gebildeten Schichten und zwischen ihnen Spannungen auftreten, die durch Fehlstellenbildung teilweise abgebaut werden. Dies ist besonders ausgeprägt bei den meisten Reduktionsreaktionen der Fall. Hierbei wird selten, und wenn überhaupt, dann meistens nur bei relativ dünnen Reaktionsschichten, ein diffusionskontrolliertes Schichtenwachstum beobachtet. Bei Oxidationsvorgängen wird dagegen häufiger eine diffusionsbestimmte Kinetik gefunden und sie ist für Festkörperreaktionen die Regel.

Langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten als im Grenzfall ausschließlich durch Punktfehlstellendiffusion kontrollierter Kinetik können ebenfalls auftreten. Ursache hierfür ist in der Regel, daß der Materieaustausch an den Phasengrenzen des Reaktionsproduktes nicht genügend schnell erfolgt, um für die Gesamtreaktionskinetik keine Rolle zu spielen. Beispiele hierfür, insbesondere für Heterogenreaktionen, sind z.B. in [139—141] diskutiert worden. Welche Faktoren für die Kinetik der hier angesprochenen Reaktionen, besonders von Oxidationsvorgängen, außerdem noch eine, manchmal sogar eine dominierende Rolle spielen können, ist mehr oder weniger eingehend in der Spezialliteratur, wie z.B. [1,22,142—147] behandelt worden und soll hier nicht weiter diskutiert werden.

Die quantitative Behandlung einer diffusions- oder, genauer gesagt, einer migrationskontrollierten Schichtenbildung, soweit sie möglich ist, beruht auf den grundlegenden Arbeiten hierzu von Carl Wagner [148—150], deren Resultate als "Wagnersche Zundertheorie" in einer Reihe von Publikationen verschiedener Autoren zitiert, beschrieben und diskutiert werden, z.B. in [1,142,143,151].

Probleme bei der Anwendung des Konzeptes dieser Wagnerschen Überlegungen tauchen dann auf, wenn die Gleichgewichte an den Phasengrenzen nicht mehr allein thermodynamisch, sondern durch die unterschiedlichen Beweglichkeiten der hierfür relevanten Spezies bestimmt werden. Dies ist zum Beispiel bei der Oxidation von Legierungen der Fall [152,153]. Als Resultat solcher kinetisch bestimmter Gleichgewichte kann es vorkommen, daß bei Reaktionen bewegte Phasengrenzen instabil und damit uneben werden. In diesem Fall wird eine theoretische Behandlung von Reaktionen praktisch unmöglich. Bleiben die Phasengrenzen jedoch eben, so ist in bestimmten Fällen weiterhin eine quantitative Diskussion möglich [154—158].

Werden bei Oxidations- oder Festkörperreaktionen mehrere aufeinanderliegende Reaktionsschichten gebildet, so ist, ebene Phasengrenzen vorausgesetzt, eine quantitative Behandlung der Reaktionskinetik aufgrund der Wagnerschen Überlegungen zwar grundsätzlich möglich, jedoch sehr kompliziert [159—161]. Die Zusammenhänge sind so komplex, daß es praktisch nicht möglich ist, aus experimentell ermittelten Daten für solche Reaktionen brauchbare Informationen zur Fehlordnung und den damit zusammenhängenden Transporteigenschaften der einzelnen Oxidschichten abzuleiten.

Nach diesen Vorbemerkungen soll im folgenden unter der Voraussetzung festhaftender Oxidschichten und genügend schnellen Phasengrenzreaktionen der Grenzfall des Materietransports in einer dichten Reaktionsschicht, in der der zum Schichtenwachstum notwendige Materietransport praktisch ausschließlich mit Hilfe von Punktfehlern erfolgt, im einzelnen diskutiert werden. Ausgangspunkt hierfür sind die bereits angeführten grundlegenden Überlegungen von Carl Wagner [148—150] zur ambipolaren Diffusion bei der Bildung von Reaktionsschichten. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung einer Oxidschicht wird

durch die Beweglichkeiten und Konzentrationen der im Oxid vorhandenen Fehlstellen, d.h. durch die Geschwindigkeit des Transports von Ionen und Elektronen bestimmt. Die treibenden Kräfte für die Migration dieser Spezies sind durch die Gradienten ihrer elektrochemischen Potentiale gegeben. Für die Bildung eines Oxids $\text{Me}_{z/2}^{\text{z}+}\text{O}^{2-}$ sind unter Vernachlässigung von Kreuzkoeffizienten dann folgende Flußgleichungen zu formulieren:

$$j_{\text{Me}^{\text{z}+}} = - \frac{D_{\text{Me}^{\text{z}+}} \cdot c_{\text{Me}^{\text{z}+}}}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d \tilde{\mu}_{\text{Me}^{\text{z}+}}}{dx} + z \cdot F \cdot \frac{d \phi}{dx} \right) \quad (134a)$$

$$j_{\text{O}^{2-}} = - \frac{D_{\text{O}^{2-}} \cdot c_{\text{O}^{2-}}}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}}{dx} - 2 \cdot F \cdot \frac{d \phi}{dx} \right) \quad (134b)$$

$$j_{e'} = - \frac{D_{e'} \cdot c_{e'}}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{d \tilde{\mu}_{e'}}{dx} - F \cdot \frac{d \phi}{dx} \right) \quad (134c)$$

Der in diesen Gleichungen vorhandene, unbekannte und direkt nicht meßbare elektrische Potentialgradient $d \phi / dx$ läßt sich unter Anwendung der Elektroneutralitätsbedingung

$$z \cdot j_{\text{Me}^{\text{z}+}} = j_{e'} + 2 \cdot j_{\text{O}^{2-}} \quad (135)$$

als Funktion der Gradienten der chemischen Potentiale von Ionen und Elektronen ausdrücken und somit eliminieren. Weiterhin können die Gradienten der chemischen Potentiale von Ionen und Elektronen in die der Oxidkomponenten Metall und Sauerstoff umgerechnet bzw. unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Beziehung schließlich auf nur eine Komponente, zweckmäßigerweise den Sauerstoff, bezogen werden. Werden dann unter Verwendung der Nernst-Einstein-Beziehung (siehe Gl. (125b)) und der Über-

führungszahlen (siehe Gl. 122)) die in den Gleichungen (134a) — (134c) enthaltenen Diffusionskoeffizienten durch elektrische Leitfähigkeiten ersetzt, so ergeben sich schließlich folgende Flußgleichungen:

$$j_{\text{Me}^{z+}} = \frac{R \cdot T \cdot \sigma}{F^2} \cdot \frac{t_{\text{Me}^{z+}} \cdot t_{e'}}{4z} \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{dx} \quad (136a)$$

$$j_{\text{O}^{2-}} = - \frac{R \cdot T \cdot \sigma}{F^2} \cdot \frac{t_{\text{O}^{2-}} \cdot t_{e'}}{8} \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{dx} \quad (136b)$$

$$j_{e'} = - \frac{R \cdot T \cdot \sigma}{F^2} \cdot \frac{(t_{\text{O}^{2-}} + t_{\text{Me}^{z+}}) \cdot t_{e'}}{4} \cdot \frac{d \ln a_{\text{O}_2}}{dx} \quad (136c)$$

Da das Wachstum von Oxidschichten stets an den Phasengrenzen erfolgt, stellt sich in den Reaktionsschichten ein stationärer Zustand ein, d.h. die Größen der verschiedenen Flüsse sind ortsunabhängig. Dann kann durch Integration der Zusammenhang zwischen der Größe dieser Flüsse und der Schichtdicke Δx hergeleitet werden. Für die Flüsse von Kationen und Anionen ergeben sich:

$$j_{\text{Me}^{z+}} = \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{R \cdot T}{4z \cdot F^2} \cdot \int_{a'_{\text{O}_2}}^{a''_{\text{O}_2}} \sigma \cdot t_{\text{Me}^{z+}} \cdot t_{e'} \cdot d \ln a_{\text{O}_2} \quad (137a)$$

$$j_{\text{O}^{2-}} = - \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{R \cdot T}{8F^2} \cdot \int_{a'_{\text{O}_2}}^{a''_{\text{O}_2}} \sigma \cdot t_{\text{O}^{2-}} \cdot t_{e'} \cdot d \ln a_{\text{O}_2} \quad (137b)$$

Im Fall, daß es sich bei der betrachteten Reaktion um die Oxidation des Metalls Me zum Oxid $\text{Me}_{z/2}\text{O}$ handelt, ist a''_{O_2} die Sauerstoffaktivität an der Phasengrenze Oxid/Gas und a'_{O_2} die an der Phasengrenze Metall/Oxid. Pro Mol durch eine wachsende Oxidschicht transportierter Ionen der Sorte i wird jeweils eine durch die Reaktionen an den Phasengrenzen bestimmte Molzahl Oxid gebildet. Wird nur

ein Oxid mit dem Molvolumen V_{Oxid}^m gebildet, so ist diese Molzahl im Fall der Oxidation von Me und $\text{Me}_{z/2}\text{O}$ für die transportierten Kationen $z/2$ und für die Anionen gleich eins. Für die Geschwindigkeit des Schichtenwachstums folgt dann:

$$\frac{d \Delta x}{dt} = x_{\text{Oxid}}^m \cdot \left[\frac{z}{2} \cdot |j_{\text{Me}^{z+}}| + |j_{\text{O}^{2-}}| \right] \quad (138)$$

Da die Flüsse beider Ionen umgekehrt proportional zur Schichtdicke sind, ergibt sich, daß das Schichtdickenwachstum einem parabolischen Zeitgesetz vom Typ

$$\Delta x^2 = 2 k_p \cdot t \quad (139)$$

gehört. Die darin enthaltene parabolische Zunderkonstante ist dann:

$$k_p = \frac{R \cdot T \cdot V_{\text{Oxid}}^m}{8 F^2} \cdot \int_{a_{\text{O}_2}'}^{a_{\text{O}_2}''} \sigma \cdot t_e' \cdot (t_{\text{Me}^{z+}} + t_{\text{O}^{2-}}) \cdot d \ln a_{\text{O}_2} \quad (140)$$

Überwiegt nun elektronische Leitung ($t_e' \approx 1$), so bestimmen die Teilleitfähigkeiten der Ionen oder, mit anderen Worten, deren Selbstdiffusionskoeffizienten die Größe der parabolischen Zunderkonstanten und deren Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit. Die Zunderkonstante läßt sich in diesem Fall auch einfach unter Verwendung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen angeben:

$$k_p = \frac{1}{2} \cdot \int_{a_{\text{O}_2}'}^{a_{\text{O}_2}''} \left(D_{\text{O}^{2-}} + \frac{z}{2} D_{\text{Me}^{z+}} \right) \cdot d \ln a_{\text{O}_2} \quad (141)$$

Wie aus Gl. (37a) hervorgeht, besitzen die Selbstdiffusionskoeffizienten im einfachsten Falle die Form:

$$D_i = D_i^o \cdot a_{O_2}^{n_i} \quad (142)$$

Dann ergibt sich nach Integration für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der parabolischen Zunderkonstante k_p schließlich ein Ausdruck vom Typ:

$$k_p = \frac{1}{2} \cdot \frac{D_{O^{2-}}^o}{n_{O^{2-}}} \cdot \left(a_{O^{2-}}^{// n_{O^{2-}}} - a_{O^{2-}}^{/ n_{O^{2-}}} \right) + \frac{z}{4} \cdot \frac{D_{Me^{z+}}^o}{n_{Me^{z+}}} \cdot \left(a_{O_2}^{// n_{Me^{z+}}} - a_{O_2}^{/ n_{Me^{z+}}} \right) \quad (143)$$

Sind die Sauerstoffaktivitäten an den beiden Phasengrenzen einer Oxidschicht ähnlich, d.h. ist die treibende Kraft gering, so hängt die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der parabolischen Reaktionskonstante von der Größe dieser beiden Aktivitäten ab. Sind die Sauerstoffaktivitäten an der Phasengrenze Oxid/Gas wesentlich größer als die des Metall/Oxid-Gleichgewichtes, so dominiert für jede transportierte Ionenart nur noch ein Term in Gleichung (143). Überwiegt dann der Transport nur einer Ionenart und ist der Exponent n für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten dieser Ionen positiv, so nimmt auch die parabolische Zunderkonstante nach der gleichen exponentiellen Abhängigkeit mit der Sauerstoffaktivität zu. Ist n dagegen negativ, so läuft k_p gegen einen a_{O_2} -unabhängigen Grenzwert. Wechselt mit steigendem Sauerstoffpotential das Vorzeichen des Exponenten n , so überlagern sich die eben für die parabolische Zunderkonstante diskutierten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten. Zur besseren Veranschaulichung sind diese Zusammenhänge zwischen den Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten des geschwindigkeitsbestimmenden Ionenselbstdiffusionskoeffizienten und der

parabolischen Zunderkonstanten für den Fall überwiegender Elektronenleitung in Fig. 3 schematisch gezeigt, wie auch die analogen Zusammenhänge zwischen k_p und der elektronischen Teilleitfähigkeit im Falle, daß Ionenleitung dominiert.

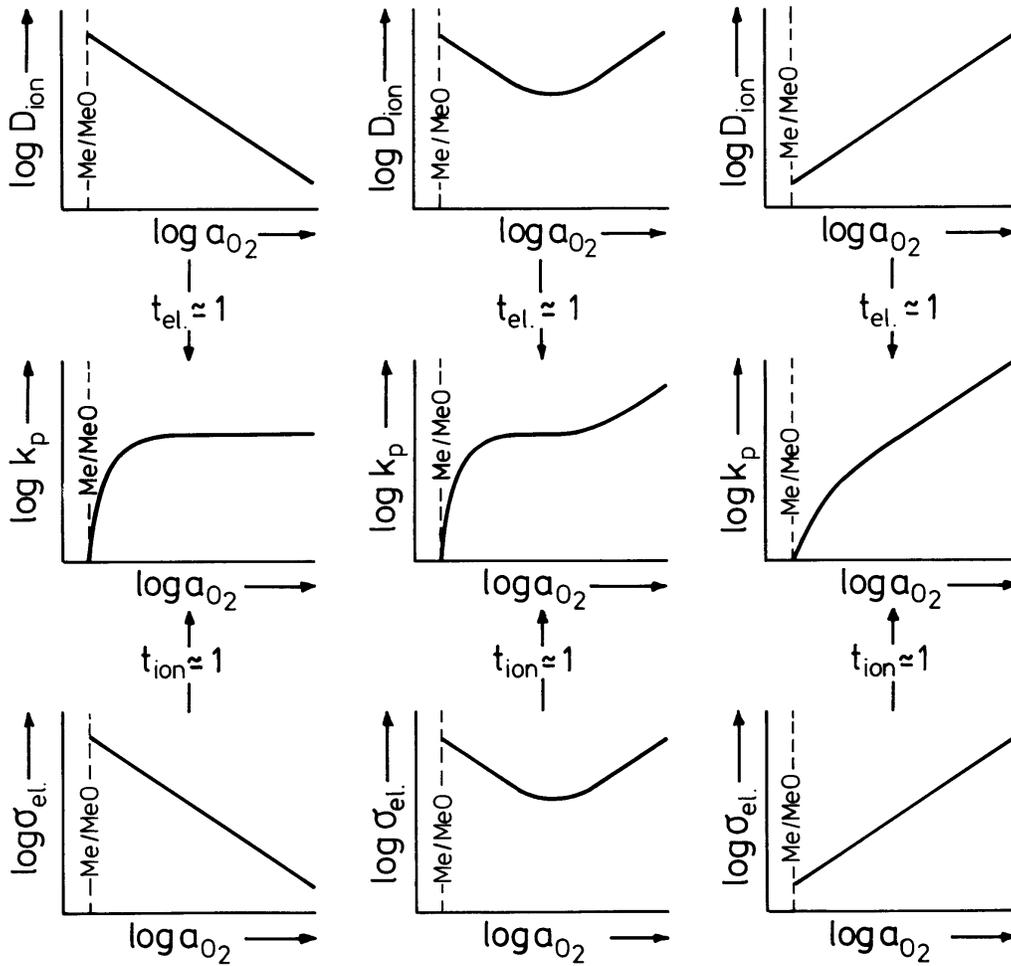


Fig. 3: Zusammenhänge zwischen den Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten von Ionenselbstdiffusionskoeffizienten, elektronischen Leitfähigkeiten und parabolischen Zunderkonstanten für die Grenzfälle reiner elektronischer und reiner ionischer Leitung (schematisch).