

Kationenbeweglichkeiten in (Co,Mg)O und Fe₃O₄

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Rüdiger Dieckmann
aus Bremervörde

genehmigt von der
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1975
Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. H. Schmalzried
Mitberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. H.W. Hennicke

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Theoretische Hüttenkunde und angewandte Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit zwischen Oktober 1972 und April 1975 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Schmalzried danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine gute Betreuung während ihrer Durchführung. Weiterhin danke ich ihm für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. H.W. Hennicke gilt mein Dank für sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte.

Dank auch allen Institutsangehörigen, ohne deren Hilfe die durchgeführten Versuche kaum möglich gewesen wären.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Punktfehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht	3
2.1. Punktfehlstellenthermodynamik	5
2.2. Wechselwirkungen zwischen Punktfehlstellen und Kationen	12
3. Kationen- und Punktfehlstellenbeweglichkeit	18
3.1. Bewegungsmechanismen	18
3.2. Zusammenhang zwischen Punktfehlstellen- und Kationendiffusion	20
3.2.1. Berechnung des Korrelationsfaktors für die Kationendiffusion in Kristallen mit B1-(NaCl)-Struktur	22
3.2.2. Korrelationseffekte in Mischkristallen mit B1-Struktur am Beispiel der Mischphase CoO-MgO	25
3.3. Relaxationsvorgänge	29
3.4. Interdiffusion	31
4. Experimentelles	33
4.1. Probenherstellung	33
4.2. Versuchsdurchführung	35
4.3. Versuchsauswertung	38
5. Ergebnisse und Diskussion	44
5.1. $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$	44
5.1.1. Eigene Ergebnisse im Vergleich zu denen anderer Autoren	44
5.1.2. Modellrechnung am System CoO-NiO	47
5.1.3. Korrelationsfaktoren und Magnesiumtracerdiffusionskoeffizienten in (Co,Mg)O	49
5.1.4. Kationensprungfrequenzen im Mischkristall (Co,Mg)O	53
5.1.5. Leerstellendiffusion in $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$	56
5.1.6. Interdiffusionsdaten im System CoO-MgO	58

5.2.	$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	61
5.2.1.	Ergebnisse im Vergleich zu anderen Autoren	61
5.2.2.	Kationendiffusionsmechanismus und Fehlordnung im $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	64
6.	Zusammenfassung	68
7.	Literaturverzeichnis	69
8.	Anhang: Zahlenwerte	75

1. Einleitung und Problemstellung

Transportvorgänge, wie sie die Diffusion und die ionische elektrische Leitung darstellen, sind in Ionenkristallen von der Art und Menge von Kristallbaufehlern abhängig. In einem ungestörten Kristall ist kein Transport, also weder Diffusion, noch ionische Leitung möglich^{1–5)}. Je nach Art der Vorbehandlung von Kristallen treten darin makroskopische und mikroskopische Baufehler wie Poren, Korngrenzen und Versetzungen auf, die sich jedoch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Durch ausreichende thermische Behandlung verschwinden diese Fehler weitgehend, so daß ihr Einfluß auf Transportvorgänge schließlich vernachlässigbar wird. Anders ist die Situation beim Auftreten von atomaren Gitterbaufehlern, den Punktfehlstellen. Diese liegen bei eingestelltem thermodynamischen Gleichgewicht in einer bestimmten, von der Größe der thermodynamischen Variablen abhängigen Konzentration vor^{2–7)}.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen der Kationendiffusion und Punktfehlstellenkonzentrationen im Mischkristall (Co,Mg)O und im $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ zu untersuchen. Dazu wurden Kationentracerdiffusionskoeffizienten unter Verwendung radioaktiver Isotope ermittelt, die ein Maß für die Beweglichkeit der Kationen sind. Durch Diffusionsmessungen als Funktion der thermodynamischen Variablen können Aussagen zum Fehlordnungstyp und zur Beweglichkeit von Punktfehlstellen ermöglicht werden. Dazu sind genaue Analysen von Fehlordnungsgleichgewichten und der elementaren Diffusionsvorgänge notwendig, besonders dann, wenn Mischkristalle vorliegen.

Die Ionenkristalle $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ und $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ wurden für diese Untersuchungen ausgewählt, da Punktfehlstellenkonzentrationen hier um mehrere Größenordnungen variiert werden können, zum einen über den Sauerstoffpartialdruck und zum anderen in der Mischphase CoO-MgO zusätzlich durch Variation der Mischkristallzusammensetzung x . Da in (Co,Mg)O-Mischkristallen die Punktfehlstellenkonzentrationen als Funktion von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Zusammensetzung^{8,9)}, beziehungsweise im $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ die Abweichung von der Stöchiometrie δ als

Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck bekannt sind ^{10–13}), sind die Voraussetzungen gegeben, eine systematische Analyse vorzunehmen. Die Versuchsbedingungen ($\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$: $T = 1300\text{ °C}$, $P_{\text{O}_2} = 0,2\text{ atm}$; $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$: $T = 1100\text{ °C}$, P_{O_2} ca. 10^{-4} bis 10^{-11} atm), also Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, wurden nach Kriterien, wie vertretbarer Versuchszeiten und der Vergleichbarkeit mit Literaturdaten festgelegt. Die verwendeten radioaktiven Isotope Co-60 (Halbwertszeit: 5,26 Jahre; $\gamma = 1,17$ und $1,33\text{ MeV}$ ¹⁴) und Fe-59 (Halbwertszeit: 45 Tage; $\gamma = 1,10$ und $1,29\text{ MeV}$ ¹⁴), beides harte γ -Strahler, wurden aufgrund ihrer guten Verwendbarkeit bei Restaktivitätsmessungen ausgewählt.

Um die Zusammenhänge zwischen den gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten der Kationen und den Punktfehlstellenkonzentrationen aufzuzeigen, werden im folgenden Teil dieser Arbeit zunächst Fehlordnungsgleichgewichte behandelt. Anschließend erfolgt eine Diskussion möglicher Bewegungsmechanismen von Punktfehlstellen und Kationen, um schließlich eine Verknüpfung zwischen Fehlstellenkonzentrationen und Diffusionskoeffizienten vorzunehmen.

2. Punktfehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht

Unter der Voraussetzung, daß ein Ionenkristall praktisch frei von Verunreinigungen ist, ist bei eingestelltem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Arten von Fehlordnungstypen zu unterscheiden. Zum einen sind dies thermische und zum anderen von Komponentenaktivitäten abhängige Fehlordnungsgleichgewichte. Treten gleichzeitig mehrere verschiedene Fehlordnungsgleichgewichte auf, so sind sie miteinander gekoppelt.

Die Bildung von Punktfehlstellen durch thermische Fehlordnung allein führt zu keiner Änderung der Stöchiometrie. Es befinden sich zum Beispiel Kationen auf Zwischengitterpositionen, statt auf regulären Gitterplätzen des Idealkristalls. Hier müssen jetzt aus Elektroneutralitätsgründen Leerstellen vorhanden sein, sofern das Anionenteilgitter nahezu ungestört ist (Frenkel-Typ). Treten Leerstellen im Anionen- und Kationenteilgitter in äquivalenten Konzentrationen auf, so liegt thermische Fehlordnung von Schottky-Typ vor. In Übergangsmetalloxiden, wie CoO, NiO, MnO und FeO, dagegen dominieren Fehlordnungsgleichgewichte, die von Komponentenaktivitäten abhängig sind^{15,16}). Es tritt ein Kationenüberschuß auf. Ursache hierfür ist, daß ein geringer Teil der in den angeführten Oxiden vorhandenen Kationen mit höheren Oxidationsstufen als +2 auftritt. Falls die Anionenteilgitter dieser Oxide nahezu ungestört sind, müssen aus Elektroneutralitätsgründen Leerstellen in den Kationenteilgittern auftreten. Auch im Magnetit ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) tritt eine Abweichung von der Stöchiometrie δ auf. Ursache dafür ist, daß wiederum ein Teil der im stöchiometrischen Magnetit zweiwertigen Eisenionen mit der Oxidationsstufe +3 vorliegt.

Die Annahme, daß die Anionenteilgitter in den in dieser Arbeit untersuchten Ionenkristallen (Co,Mg)O und $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ nahezu ungestört sind, erscheint als vernünftig, wenn man die Größe der auftretenden Ionenradien berücksichtigt. Der Ionenradius des Sauerstoffs ist mit 1,4 Å etwa doppelt so groß, wie die Ionenradien der vorliegenden Kationen (Mg²⁺: 0,65 Å; Co²⁺: 0,74 Å; Co³⁺: 0,63 Å; Fe²⁺: 0,76 Å; Fe³⁺: 0,64 Å)¹⁷).

Die Anionenteilgitter sind in beiden Fällen kubisch dichteste Packungen (fcc) von Sauerstoffionen¹⁸⁾, so daß Sauerstoffionen im Zwischengitter nur unter Ausbildung von Verzerrungen des Kristallgitters auftreten können. In größerem Ausmaße ist dies jedoch unwahrscheinlich, so daß thermische Fehlordnung von diesem Typ (Anti-Frenkel-Typ) nur als mögliche Minoritätsfehlordnung in den beiden Kristallen anzusehen ist. Sie kann in den später folgenden Ableitungen vernachlässigt werden. Hinweise, daß auch Fehlordnung vom Schottky-Typ vernachlässigbar ist, ergeben sich aus einem Vergleich von in der Literatur angegebenen Sauerstoffdiffusionsdaten^{19–25)} mit entsprechenden Daten für die Kationendiffusion^{26–37)}. Die Werte für die Sauerstoffdiffusion liegen im CoO, MgO und $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ um mehrere Größenordnungen unter denen für die Kationendiffusion.

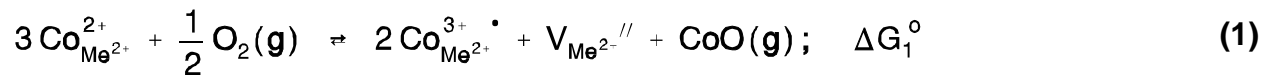
Im in dieser Arbeit betrachteten Bereich der Zusammensetzung des Mischkristalls $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ $x \geq 0,1$ besitzen die elektrische Leitfähigkeit³⁸⁾ und die Abweichung von der Stöchiometrie⁸⁾ gleiche Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten. Hieraus folgt unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlordnungsgleichgewichte, daß eine komponentenaktivitätsabhängige Fehlordnung, wie sie bereits erwähnt wurde, hier als Majoritätsfehlordnung anzusehen ist. Wie schon angeführt, tritt auch im Magnetit ein Kationenüberschuß auf. Messergebnisse von Tannhauser³⁹⁾ zur elektrischen Leitfähigkeit und Tracerdiffusionsmessungen von Schmalzried³⁷⁾ als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks lassen sich durch die Stöchiometrieabweichung allein nicht erklären. Unter der Annahme eines ungestörten Anionenteilgitters ist thermische Fehlordnung vom Frenkel-Typ zusätzlich in Betracht zu ziehen.

Aufgrund dieser Vorbemerkungen wird im folgenden Abschnitt nur die Fehlordnung von Kationenteilgittern betrachtet. Für den (Co,Mg)O-Mischkristall wird nur der Fall komponentenaktivitätsabhängiger Fehlordnung formuliert, während beim Magnetit zusätzlich Frenkel-Fehlordnung diskutiert wird. Einflüsse möglicher Verunreinigungen bleiben dabei unberücksichtigt.

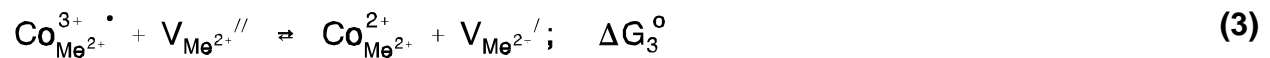
2.1. Punktfehlstellenthermodynamik

Konzentrationen von Punktfehlstellen als Funktion thermodynamischer Variabler lassen sich, geringe Konzentrationen vorausgesetzt, mit Hilfe der Punktfehlstellenthermodynamik behandeln. Dazu wird hier eine Symbolik ähnlich der von Kröger und Vink verwendet.

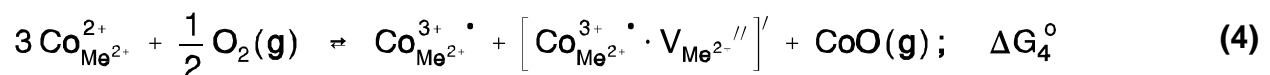
Der Mischkristall (Co,Mg)O kristallisiert in der B1-(NaCl) Struktur, wobei sich alle Kationen in oktaedrischer Koordination befinden⁴⁰⁾. Infolge des schon angeführten Kationenunterschusses ist neben Co²⁺- und Mg²⁺-Ionen mit dem Auftreten von Co³⁺-Ionen und Leerstellen im Kationenteilgitter zu rechnen. Ionen mit anderen Oxidationsstufen sind aus energetischen Gründen nicht in nennenswerten Konzentrationen zu erwarten. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Gasphase und Mischkristall findet dann nach folgender Reaktionsgleichung statt:

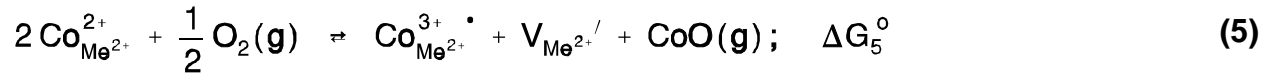


Die gebildeten Defektelektronen, hier als Co³⁺-Ionen formuliert, können mit Leerstellen weiterreagieren, entweder unter Assoziatbildung nach Gleichung 2 oder in einer Redoxreaktion nach Gleichung 3 zu Leerstellen, die dann einfach geladen sind:



Neutrale Leerstellen, die durch analoge Reaktionen gebildet werden können, treten nach den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen bei den Versuchsbedingungen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsmessungen nicht auf. Falls die Bildung einfach geladener Leerstellen analog zu Gleichung 1 direkt formuliert wird, so ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:





Aus den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen zur Fehlordnung im Kobaltoxid^{41–46)} und im Mischkristall (Co,Mg)O^{8,9)} läßt sich nicht entscheiden, welche Beschreibung für einfach geladene Leerstellen zutrifft. Da sich die Formulierungen für den Zusammenhang zwischen Punktfehlstellenkonzentrationen und dem Sauerstoffpartialdruck für beide Fälle nur unwesentlich voneinander unterscheiden, wird der Einfachheit halber nur von den Gleichungen 1, 3 und 5 in den folgenden Ableitungen Gebrauch gemacht.

Unter Vernachlässigung von Verunreinigungen und Minoritätsfehlordnungszentren lautet die Elektroneutralitätsbedingung für den Mischkristall ($\oplus = \text{Co}_{\text{Me}^{2+}}^{3+}$):

$$x_{\oplus} = 2 x_{\text{V}''} + x_{\text{V}'} \quad (6)$$

Aus thermodynamischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Mischphase CoO-MgO in etwa ideal ist, was bedeutet, daß $a_{\text{CoO}} \approx x_{\text{CoO}}$ gilt^{47,48)}. Die Aktivitäten vom Sauerstoff und von Co^{2+} -Ionen werden wie folgt normiert:

$$a_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} / 1 \text{ atm} \quad (a_{\text{O}_2} = 1, \text{ wenn } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm})$$

$$a_{\text{Co}_{\text{Me}^{2+}}^{2+}} = x_{\text{CoO}} \quad (a_{\text{Co}_{\text{Me}^{2+}}^{2+}} = 1, \text{ wenn } x_{\text{CoO}} = 1)$$

Damit und mit der Annahme, daß die vorhandenen Punktfehlstellen im Mischkristall als ideal gelöst angesehen werden können, ergeben sich die nachstehenden Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten (vereinfachend P_{O_2} für a_{O_2} geschrieben):

$$K_1 = \exp - \frac{\Delta G_1^0}{R \cdot T} = \frac{x_{\oplus}^2 \cdot x_{\text{V}''}}{x_{\text{CoO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{4 x_{\text{V}''}^3}{x_{\text{CoO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{x_{\oplus}^3}{2 x_{\text{CoO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (7)$$

$$K_3 = \exp - \frac{\Delta G_3^0}{R \cdot T} = \frac{x_{\text{CoO}} \cdot x_{\text{V}'} }{x_{\oplus} \cdot x_{\text{V}''}} \quad (8)$$

$$K_5 = \exp - \frac{\Delta G_5^0}{R \cdot T} = \frac{x_{\oplus} \cdot x_{V'}}{x_{\text{CoO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{x_{V'}^2}{x_{\text{CoO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{x_{\oplus}^2}{x_{\text{CoO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (9)$$

Liegen einfach und zweifach geladene Leerstellen V' und V'' nebeneinander vor, wie es im Mischkristall (Co,Mg)O der Fall ist, so lässt sich eine mittlere Bildungsenthalpie ΔG_M für die Bildung eines Mols Fehlstellenpaare anteilig aus den Bildungsenthalpien für die verschiedenen Leerstellenarten nach den Gleichungen 7 und 9 zusammensetzen:

$$\Delta G_M = \frac{n_{V''}}{n_{V'} + n_{V''}} \cdot \Delta G_1^0 + \frac{n_{V'}}{n_{V'} + n_{V''}} \cdot \Delta G_5^0 \quad (10)$$

(n_i = Zahl der Leerstellen der Sorte i).

Führt man eine mittlere Ladungszahl der Leerstellen λ ein, so ergibt sich, wieder unter Vernachlässigung von Verunreinigungen und Minoritätsfehlordnungszentren, die Elektroneutralitätsbedingung mit $x_{V_{\text{ges}}} = x_{V'} + x_{V''}$, zu:

$$x_{\oplus} = \lambda \cdot x_{V_{\text{ges}}} \quad (11)$$

Nach kurzer Zwischenrechnung lässt sich jetzt die mittlere Bildungsenthalpie wie folgt schreiben:

$$\Delta G_M = (\lambda - 1) \cdot \Delta G_1^0 + (2 - \lambda) \cdot \Delta G_5^0 \quad (12)$$

Da ferner gilt, daß $x_{V'} = (2-\lambda) \cdot x_{V_{\text{ges}}}$ und $x_{V''} = (\lambda-1) \cdot x_{V_{\text{ges}}}$ ist, ergibt sich für die mittlere Bildungsenthalpie schließlich die nachstehende Formulierung:

$$\Delta G_M = -R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{\lambda^\lambda \cdot (2 - \lambda)^{(2 - \lambda)} \cdot (\lambda - 1)^{(\lambda - 1)} \cdot x_{V_{\text{ges}}}^{(\lambda + 1)}}{x_{\text{CoO}}^\lambda \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \right] \quad (13)$$

Aus dieser Gleichung folgt also, daß die Konzentration aller Leerstellen im Kationenteilgitter $x_{V_{\text{ges}}}$ proportional zu $P_{\text{O}_2}^{1/(2 \cdot (\lambda + 1))}$ ist; für die Konzentration der Defektelektronen ergibt sich die gleiche Abhängigkeit. Nach den schon angeführten Literaturdaten besitzen die Stöchiometrieabweichung, die gleich dem Molenbruch der Leerstellen $x_{V_{\text{ges}}}$ ist, und die elektrische Leitfähigkeit, die der Defektelektronenkonzentra-

tion proportional ist, im Mischkristall (Co,Mg)O gleiche Abhängigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck ($P_{O_2}^{1/4}$ bis $P_{O_2}^{1/6}$). Also beschreibt das erörterte Fehlordnungsmodell die Konzentrationsabhängigkeiten der verschiedenen Punktfehlstellen vom Sauerstoffpartialdruck und voneinander richtig.

Beim Magnetit, der in einer Spinellstruktur kristallisiert ¹⁸⁾, treten Kationen in oktaedrischer und tetraedrischer Koordination auf. Das Sauerstoffteilgitter ist eine kubisch dichteste Kugelpackung der Sauerstoffionen. Über das Auftreten von Überstrukturen im Tetraeder- oder im Oktaederteilgitter ist bei hohen Temperaturen nichts bekannt. Daher wird angenommen, daß alle Plätze eines Kationenuntergitters gleichwertig sind. Unter der Voraussetzung, daß Verunreinigungen, sowie Störungen des Anionenteilgitters zu vernachlässigen sind und daß keine Leerstellenassoziate auftreten, sind in den einzelnen Teilgittern zunächst folgende Teilchen zu betrachten:

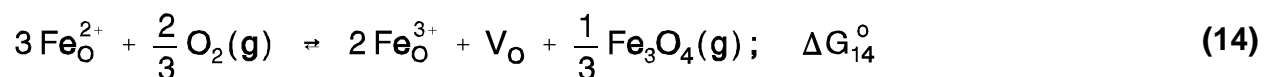
Kationenteilgitter, oktaedrisch koordiniert: Fe_O^{3+} , Fe_O^{2+} , V_O

Kationenteilgitter, tetraedrisch koordiniert: Fe_T^{3+} , Fe_T^{2+} , V_T

Zwischengitter: Fe_Z^{3+} , Fe_Z^{2+} .

Die Berücksichtigung von Assoziationsreaktionen von Leerstellen würde alle folgenden Ableitungen komplizierter gestalten, ohne daß die sich ergebenden Abhängigkeiten wesentlich verändert werden, was sich leicht durch Formulierung entsprechender Massenwirkungsgleichungen zeigen läßt. Auf eine weitere Diskussion wird daher verzichtet.

Aus Literaturangaben ist bekannt, daß Magnetit bei höheren Sauerstoffpartialdrücken mit einem Kationenüberschuß δ vorliegt, dessen Größe bei gegebener Temperatur eine Funktion des Sauerstoffpartialdrucks ist. Eisen-II-Ionen, zum Beispiel aus dem Oktaederteilgitter, können mit Sauerstoff aus der Gasphase an Phasengrenzen wie folgt reagieren:



Die nach dieser Gleichung im Oktaederteilgitter gebildeten Leerstellen stehen mit Leerstellen im Tetraederteilgitter nach folgenden Reaktionsgleichungen im thermodynamischen

Gleichgewicht:



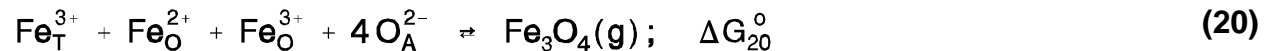
Aus diesen beiden Gleichungen folgt für die Kationenverteilung:



Eine weitere Möglichkeit, Leerstellen in den Kationenteilgittern zu erzeugen, besteht in Fehlordnungsreaktionen vom Frenkel-Typ. Hierfür lassen sich folgende Reaktionsgleichungen angeben:



Zur späteren Festlegung der Magnetitaktivität wird der Ausbau eines Magnetitmoleküls aus den Kristall formuliert:



Um aus den vorstehenden Gleichungen die Abhängigkeiten zwischen Konzentrationen von Leerstellen im Kationenteilgitter beziehungsweise von Eisenionen in Zwischengitter und dem Sauerstoffpartialdruck abzuleiten, wird von einigen Angaben in der Literatur Gebrauch gemacht. Für die Kationenverteilung wird einerseits vorgeschlagen, daß Eisen-II-Ionen und Eisen-III-Ionen statistisch über die beiden Untergitter verteilt sind ⁴⁹⁾. Dies wird dann der Fall sein, wenn die für die Umladung Fe^{2+} - Fe^{3+} erforderliche Energie in beiden Koordinationen klein in Vergleich zur Temperaturenergie $k \cdot T$ ist. Zum andern wird von Schmalzried ³⁷⁾ aufgrund von Röntgenmessungen bei Raumtemperatur vorgeschlagen, daß im Magnetit ein Vertreter eines 2-3-Inversspinells zu sehen ist. Sticher ⁵⁰⁾ schließlich kommt bei umfangreichen thermodynamischen Rechnungen zu dem Schluß, daß bei 1100 °C, der Versuchstemperatur für die Eisendiffusionsversuche in dieser Arbeit, mit einem nicht nennenswert gestörten 2-3-Inversspinell zu rechnen ist. Da die sich aus den Formulierungen für beide Fälle er-

gebenden Abhängigkeiten nahezu identisch sind und die Formulierung eines 2-3-Invers-spinells als wahrscheinlich richtig erscheint, wird diese Struktur den weiteren Ableitungen zugrunde gelegt. Damit und mit der Annahme, daß das Tetraederteilgitter nahezu unge­stört ist, was auch von Schmalzried und Tretjakow ¹³⁾ bei ihren Rechnungen zur Fehl­ordnung im Magnetit angenommen wurde, sind somit nur noch folgende Teilchen, bezie­hungsweise Leerstellen, zu berücksichtigen:

Kationenteilgitter, oktaedrisch koordiniert: Fe_O^{3+} , Fe_O^{2+} , V_O

Zwischengitter: Fe_Z^{3+} , Fe_Z^{2+} .

Für die Konzentrationen dieser Teilchen ergeben sich, wenn die Konzentrationsangaben auf ein Gittermolekül (= 1/8 Elementarzelle) bezogen werden, unter Berücksichtigung der Platz- und Ladungsbilanzen:

$$(\text{Fe}_\text{Z}^{3+}) = \gamma; \quad (\text{Fe}_\text{Z}^{2+}) = \beta$$

$$(V_\text{O}) = \delta + \beta + \gamma; \quad (\text{Fe}_\text{O}^{3+}) = 1 + 2\delta - \gamma; \quad (\text{Fe}_\text{O}^{2+}) = 1 - 3\delta - \beta$$

Die Aktivität des Magnetits als Funktion von δ , β und γ ergibt sich nach Gleichung 20 zu:

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = K'_{20} \cdot (1 - 3\delta - \beta) \cdot (1 + 2\delta - \gamma) \approx K'_{20} \cdot (1 - \gamma - \delta - \beta) \quad (21)$$

Mit der Normierung, daß die Magnetitaktivität eins ist, wenn δ , β und γ gleich Null sind, wird $K'_{20} = 1$.

Die Gleichgewichtskonstante für die Fehl­ordnungsreaktion nach Gleichung 14 lautet dann:

$$K_{14} = \frac{(\text{Fe}_\text{O}^{3+})^2 \cdot (V_\text{O}) \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3}}{(\text{Fe}_\text{O}^{2+})^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{2/3}} = \frac{(1 + 2\delta - \gamma)^2 \cdot (\delta + \beta + \gamma) \cdot (1 - \gamma - \delta - \beta)^{1/3}}{(1 - 3\delta - \beta)^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{2/3}} \quad (22)$$

Für die Konzentration der Leerstellen $(V_\text{O}) = \delta + \beta + \gamma$ als Funktion des Sauerstoffpartial­drucks folgt näherungsweise, wenn die Abweichung von der Stöchiometrie δ und die Konzentrationen von Eisenionen im Zwischengitter β und γ wesentlich kleiner als 1 sind:

$$(V_\text{O}) = \delta + \gamma + \beta \propto P_{\text{O}_2}^{2/3} \quad (23)$$

Für die Konzentration der Eisenionen im Zwischengitter als Funktion vom Sauerstoff­partialdruck folgt unter Verwendung

der Gleichungen 14, 18 und 19:

$$\left(\text{Fe}_{\text{Z}}^{2+}\right) + \left(\text{Fe}_{\text{Z}}^{3+}\right) = \frac{\left[K_{18} \cdot \left(\text{Fe}_{\text{O}}^{2+}\right) + K_{19} \cdot \left(\text{Fe}_{\text{O}}^{3+}\right)\right] \cdot \left(\text{Fe}_{\text{O}}^{3+}\right)^2 \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1/3}}{\left(\text{Fe}_{\text{O}}^{2+}\right)^3 \cdot K_{14} \cdot P_{\text{O}_2}^{2/3}} \quad (24)$$

beziehungsweise:

$$\beta + \gamma = \frac{\left[K_{18} \cdot (1 - 3\delta - \beta) + K_{19} \cdot (1 + 2\delta - \gamma)\right] \cdot (1 + 2\delta - \gamma)^2 \cdot (1 - \gamma - \delta - \beta)^{1/3}}{(1 - 3\delta - \beta)^3 \cdot K_{14} \cdot P_{\text{O}_2}^{2/3}} \quad (25)$$

Sind δ , β und γ wesentlich kleiner als 1, so ergibt sich der gesuchte Zusammenhang zwischen der Eisenionenkonzentration im Zwischengitter und dem Sauerstoffpartialdruck zu:

$$\beta + \gamma \propto P_{\text{O}_2}^{-2/3} \quad (26)$$

Über die relativen Größen von β und γ zueinander, also den Konzentrationen von Eisen-II- und Eisen-III-Ionen im Zwischengitter, können allgemein keine Angaben gemacht werden, da hierzu die Gleichgewichtskonstanten K_{18} und K_{19} bekannt sein müßten.

Zusammenfassend folgt also für die Fehlordnung im Magnetit, daß die Majoritätsfehlordnung, das heißt die Konzentrationen von Eisen-II- und Eisen-III-Ionen im Kationenteilgitter, nur wenig vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist, während Konzentrationen von Minoritätsfehlordnungszentren, wie Leerstellen und Eisenionen im Zwischengitter, stark davon abhängen. Je nach Temperatur und Sauerstoffpartialdruck kann die Abweichung von der Stöchiometrie δ oder aber die Konzentration von Kationen im Zwischengitter dominieren. Falls bei konstanter Temperatur im sauerstoffarmen Magnetit Frenkel-Fehlordnung dominiert, so kann dies bei höheren Sauerstoffpartialdrucken für die diskutierte Fehlordnung mit der Stöchiometrieabweichung δ gelten. Eine Aussage, bei welcher Temperatur dies vielleicht der Fall ist, kann aufgrund der in der Literatur vorhandenen Angaben zur Fehlordnung im Magnetit nicht gemacht werden.

Bemerkenswert ist das Auftreten der Exponenten $2/3$ beziehungsweise $-2/3$ beim Magnetit im Vergleich zu $1/4$ bis $1/6$ beim

vorher erörterten Mischkristall (Co,Mg)O in der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Punktfehlstellenkonzentrationen. Ursache hierfür ist die Pufferwirkung der im Magnetit vorhandenen Eisen-II- und Eisen-III-Ionen. Da aus Elektroneutralitätsgründen im Falle geladener Punktfehlstellen immer Paare gebildet werden, treten die Konzentrationen dieser Defekte in Massenwirkungsgleichungen immer multiplikativ auf. Beim Magnetit fallen die nach der Fehlordnungsreaktion 14 gebildeten Eisen-III-Ionen gegenüber den ohnehin schon vorhandenen kaum ins Gewicht, so daß die Leerstellenkonzentration im Massenwirkungsgesetz praktisch allein die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit bestimmt. Die Majoritätsfehlordnung wird im $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ nur unwesentlich vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst, nur die Minoritätsfehlordnung, die schon angeführten Leerstellen beziehungsweise Eisenionen in Zwischengitter. In Mischkristall (Co,Mg)O dagegen sind Paare von Defektelektronen und Leerstellen Träger der Majoritätsfehlordnung, deren Konzentrationen stark mit dem Sauerstoffpartialdruck variieren.

2.2. Wechselwirkungen zwischen Punktfehlstellen und Kationen

Alle im vorausgehenden Abschnitt angeführten Punktfehlstellen besitzen relativ zum normalen Gitter elektrische Überschußladungen. Dadurch treten zwischen diesen Punktfehlstellen elektrostatische Wechselwirkungskräfte auf, wobei Coulomb-Kräfte dominieren. Berücksichtigt man allein die Coulomb'schen Wechselwirkungskräfte, so folgt, daß bei kleinen Abständen zwischen entgegengesetzt geladenen Punktfehlstellen mit der Bildung von Assoziaten, beziehungsweise mit Redoxreaktionen, wie sie in den Gleichungen 4 und 5 formuliert wurden, zu rechnen ist. Werden die Abstände zwischen den Defekten dagegen groß, so liegen im wesentlichen nicht assoziierte Punktfehlstellen vor, für die jedoch infolge der elektrostatischen Wechselwirkung Aktivitätskoeffizienten in die Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes einzuführen sind. Bei sehr kleinen Konzentrationen, wenn also die mittleren Abstände zwischen den Punktfehlstellen sehr groß sind, gehen die Werte der Aktivitätskoeffizienten gegen 1. In diesem Fall liegt eine

ideale Lösung der Fehlstellen im Kristall vor.

In den Ableitungen im Kapitel 'Punktfehlstellenthermodynamik' wurde dem Auftreten elektrostatischer Wechselwirkungskräfte nur insoweit Rechnung getragen, daß im Falle des Mischkristalls (Co,Mg)O die Bildung einfach geladener Leerstellen formuliert wurde, wobei die Frage nach deren Struktur unbeantwortet blieb. Ob einfach geladene Leerstellen tatsächlich auftreten, ist nicht bekannt. Es ist vielmehr auch möglich, daß die Wechselwirkungskräfte zwar mit steigender Punktfehlstellenkonzentration größer werden, jedoch weder Assoziations- noch Redoxreaktionen, wie sie in den Gleichungen 4 und 5 formuliert wurden, in größerem Umfang auftreten. Nimmt man an, daß Fehlstellenpaare im Mischkristall (Co,Mg)O nur nach Gleichung 1 gebildet werden, also neben Defekt-elektronen nur zweifach geladene Leerstellen als Majoritätsfehlordnungszentren auftreten, so muß beim Vorhandensein elektrostatischer Wechselwirkungskräfte die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 7 unter Einführung von Aktivitätskoeffizienten modifiziert werden. Für diesen Fall gilt dann:

$$K_1 = \exp - \frac{\Delta G_1^0}{R \cdot T} = \frac{(x_{\oplus} \cdot f_{\oplus})^2 \cdot (x_{V''} \cdot f_{V''})}{x_{CoO}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (27)$$

Da experimentell Aktivitäten einzelner Punktfehlstellenarten nicht erfaßbar sind, ist es sinnvoll, mittlere Aktivitäten und mittlere Aktivitätskoeffizienten einzuführen, die für alle gleichzeitig auftretenden Punktfehlstellen gleich groß sind. Diese mittleren Aktivitätskoeffizienten sind von der Ladung und der Konzentration aller im Mischkristall vorhandenen Defekte abhängig.

Zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten für Punktfehlstellen in Ionenkristallen wurden von Allnatt und Cohen^{51,52)} theoretische Ableitungen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik durchgeführt. Praktische Rechnungen damit sind infolge oft ungenügender Konvergenz der entsprechenden Gleichungen sehr aufwendig und würden an dieser Stelle zu weit führen. Bei sehr kleinen Punktfehlstellenkonzentrationen

gehen die Formulierungen von Allnatt und Cohen in die Gleichungen der Debye-Hückel-Theorie, die für Ionen in stark verdünnten Elektrolytlösungen gelten, über. Um eine Vorstellung zu erhalten, wie sich die Einführung von Aktivitätskoeffizienten auf die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit von Punktfehlstellenkonzentrationen auswirkt, wurde unter Verwendung der Debye-Hückel-Theorie eine Modellrechnung durchgeführt. Dazu wurden Werte von Schwier, Dieckmann und Schmalzried⁸⁾ für Punktfehlstellenkonzentrationen im Kobaltoxid bei 1200 °C verwendet. Für die Dielektrizitätskonstante ergab sich $\epsilon = 14$ durch Abschätzung. Zur Herleitung der zur Rechnung notwendigen Ausdrücke wurden folgende Gleichungen⁵³⁾ benutzt:

$$f_{\pm} = \exp \left[- \frac{e_0^2}{2 \epsilon \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa \cdot a} \cdot |z_+ \cdot z_-| \right] \quad (28)$$

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi \cdot e_0^2}{\epsilon \cdot k \cdot T} \cdot \sum N_i \cdot z_i^2 \quad (29)$$

hierin bedeuten:

e_0 = Elementarladung

$1/\kappa$ = Debye-Länge

a = kleinster Abstand, bei dem noch keine Assoziation erfolgt (näherungsweise gleich dem Abstand zwischen zwei benachbarten Kationenplätzen)

z_i = Ladungszahl der Punktfehlstelle i

N_i = Zahl der Punktfehlstellen i pro cm^3

Unter Verwendung der Elektroneutralitätsbedingung für ein Fehlordnungsmodell nach Gleichung 1 ($2 x_{V''} = x_{\oplus}$) und einer Umrechnung auf die Molenbrüche der Leerstellen, ergibt sich für den mittleren Aktivitätskoeffizienten:

$$f_{\pm} = \exp \left[- \frac{e_0^2 \cdot N_L}{2 R \cdot T} \cdot \frac{|z_+ \cdot z_-|}{\epsilon} \cdot \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{2 R \cdot T}{e_0^2 \cdot N_L} \cdot \frac{M}{48 N_L \cdot \pi \cdot \rho} \cdot \frac{\epsilon}{x_{V''}} + a} \right)} \right] \quad (30)$$

(M = Molekulargewicht; ρ = Dichte; N_L = Loschmidt-Zahl)

Durch die Einführung mittlerer Aktivitätskoeffizienten unter Verwendung der angeführten Elektroneutralitätsbedingung gilt

für die Gleichgewichtskonstante K_1 jetzt:

$$K_1 = \exp - \frac{\Delta G_1^0}{R \cdot T} = \frac{4 (f_{\pm} \cdot x_{V''})^3}{x_{CoO}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (31)$$

Durch Kombination der Gleichungen 30 und 31 ergibt sich:

$$\sqrt[3]{\frac{K_1 \cdot x_{CoO}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{4}} = x_{V''} \cdot \exp \left[- \frac{e_o^2 \cdot N_L \cdot |z_+ \cdot z_-|}{2 R \cdot T \cdot \epsilon \cdot \left(\sqrt{\frac{R \cdot T \cdot M \cdot \epsilon}{24 x_{V''} \cdot e_o^2 \cdot N_L^2 \cdot \pi \cdot \rho}} + a \right)} \right] \quad (32)$$

Zunächst wurde mit Hilfe der Gleichungen 30 und 31 der Wert der Gleichgewichtskonstanten K_1 bei 1200 °C bestimmt ($K_1 = 2,293 \cdot 10^{-8}$). Dann wurden für verschiedene Sauerstoffpartialdrucke die Molenbrüche der Leerstellen gesucht, für die Gleichung 32 erfüllt ist. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist im Vergleich mit Literaturdaten in Abbildung 1 (siehe nächste Seite) dargestellt. Wie daraus zu ersehen ist, stehen die berechneten Werte mit Messergebnissen von Fisher und Tannhauser⁴³⁾ und von Sockel und Schmalzried¹²⁾ bei kleinen Sauerstoffpartialdrucken in guter Übereinstimmung.

Die gefundene gute Übereinstimmung mit Messwerten darf jedoch nicht zu dem Schluß verleiten, daß das verwendete Rechenmodell die Wirklichkeit richtig beschreibt, denn es wurde eine Theorie verwendet, die, insbesondere bei hohen Punktfehlstellenkonzentrationen, im Kristall nicht gilt. Mit der durchgeführten Rechnung sollte nur gezeigt werden, daß alle Formulierungen bei relativ hohen Fehlstellenkonzentrationen ($> 10^{-4}$), wie die unter Annahme idealer Lösungen, einer Assoziatbildung oder einer Redoxreaktion, oder aber auch Rechnungen, wie die vorstehende mit unzutreffenden Voraussetzungen, wenig aussagekräftig in Bezug auf die tatsächlichen Verhältnisse sind. Bei höheren Defektkonzentrationen besteht also eine Unsicherheit über die Struktur von Punktfehlstellen. Im (Co,Mg)O-Mischkristall kann folglich nicht mit Sicherheit von der Existenz einfach geladener Leerstellen, wie sie im Abschnitt 'Punktfehlstellenthermodynamik' formuliert wurden, gesprochen werden.

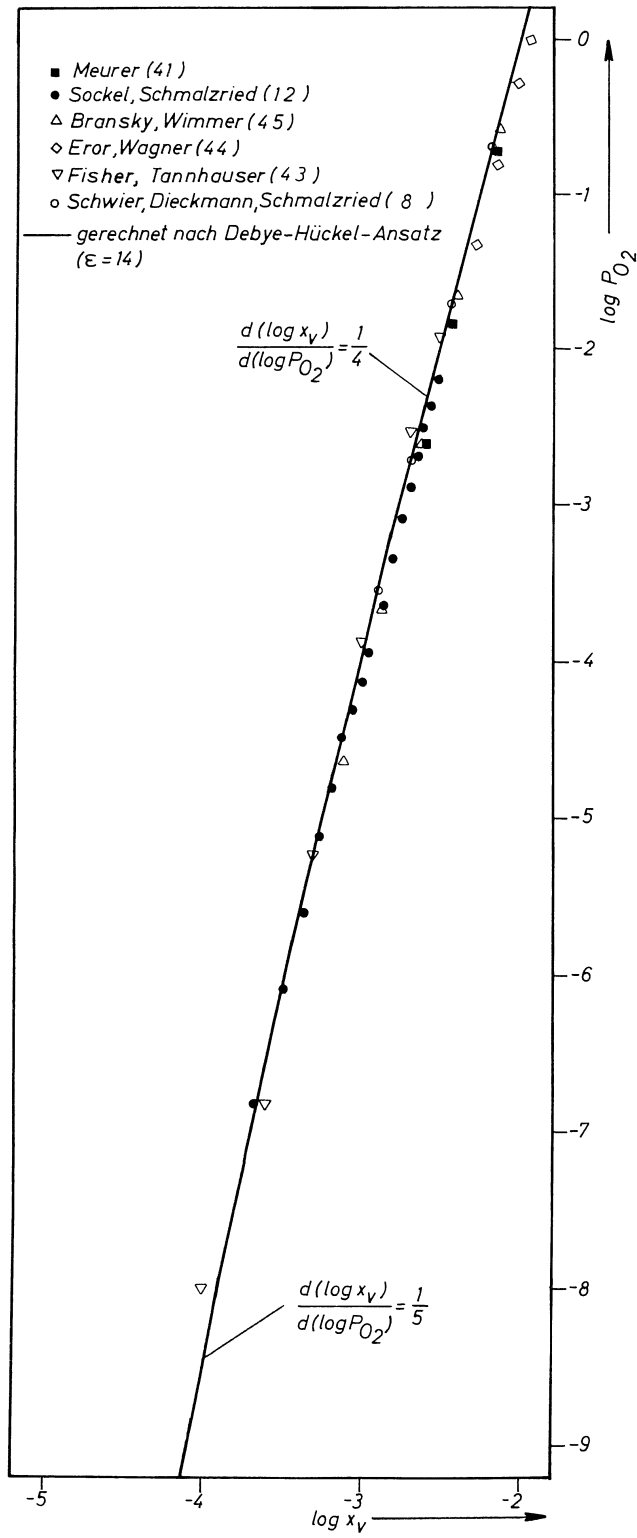


Abb. 1: Leerstellenkonzentration in $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ bei 1200 °C als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

Auch die Formulierung von Defektelektronen als Kobalt-III-Ionen ist fragwürdig. Es ist gut möglich, daß die vorhandene positive Überschußladung über weitere Kationen in der Umgebung des Defektelektrons, wenn nicht sogar über alle Kationen des Gitters, verschmiert ist. Sieht man einmal von der Bändertheorie ab und beschränkt sich auf die Betrachtung einzelner Ionen, so kann eine solche Ladungsver schmierung nur über die Kobaltionen im Mischkristall erfolgen, da Magnesiumionen stets mit der Oxidationszahl +2 auftreten. Diese Erscheinung ist bisher wie eine Resonanz ähnlich der in manchen organischen Verbindungen diskutiert worden ^{8,9}). Wenn im (Co,Mg)O-Mischkristall bei sehr hohen Magnesiumoxidgehalten schließlich keine Ladungsver schmierung über Kobaltionen mehr möglich ist, wird die Formulierung von Kobalt-III-Ionen zutreffend sein. Der Einfluß von Resonanzeffekten wird also in reinen Kobaltoxid am größten sein und im Mischkristall mit steigendem Magnesiumoxidgehalt abnehmen. Infolge der Resonanz ändert sich mit der Mischkristallzusammensetzung der elektronische Charakter der Umgebung von Leerstellen. Dies bedeutet mit anderen Worten aber auch, daß sich der elektronische Charakter von Leerstellen im Kationenteilgitter des Mischkristalls mit steigendem Magnesiumoxidgehalt bis zum vorher angeführten Grenzfall tatsächlich vorhandener Kobalt-III-Ionen ändert.

Auch im Magnetit ist die Möglichkeit einer Ladungsver schmierung zu diskutieren. Hier liegen die Leerstellen jedoch infolge der schon angeführten Pufferwirkung der Eisen-II- und Eisen-III-Ionen im Kationenteilgitter stets in einem nahezu konstanten Gitter vor, so daß sich der elektronische Charakter der Leerstellen nur wenig mit der Zusammensetzung ändert.

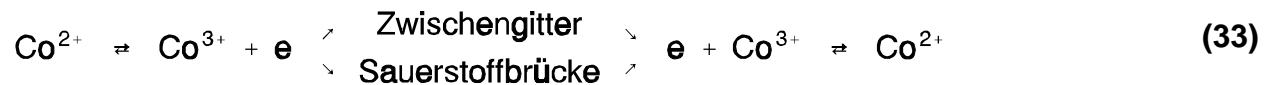
3. Kationen- und Punktfehlstellenbeweglichkeit

Die Bewegung von Kationen ist eng mit dem Vorhandensein von Punktfehlstellen im Kationenteilgitter, wie auch mit deren Konzentrationen, verknüpft. Beweglichkeiten von Ionen können bei eingestelltem thermodynamischen Gleichgewicht mit Hilfe von geeigneten radioaktiven oder auch stabilen Isotopen in Form von Tracerdiffusionskoeffizienten gemessen werden. Nach den vorausgegangenen Überlegungen zur Konzentration von Punktfehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht soll nun ihre Bewegung im Kristall und im Zusammenhang damit die Kationenbewegung erörtert werden. Zunächst werden dazu die verschiedenen Möglichkeiten der Bewegung und die daraus resultierenden Mechanismen diskutiert um dann die Zusammenhänge quantitativ darzustellen.

3.1. Bewegungsmechanismen

Im (Co,Mg)O-Mischkristall liegen im Kationenteilgitter Leerstellen und Defektelektronen als Träger der Majoritätsfehlordnung vor. Leerstellen können sich durch Platztausch mit Kationen durch den Kristall bewegen, während gleichzeitig damit ein Transport von Kationen erfolgt. Ein direkter Platzwechsel zwischen zwei Kationen ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden und sollte daher nicht auftreten. Der angeführte Platztausch zwischen Leerstellen und Kationen wird als Leerstellendifusionsmechanismus bezeichnet. Defektelektronen, falls sie als Kobalt-III-Ionen langer Lebensdauer im Vergleich zu der Zeit, die zwischen zwei Sprüngen eines Kobaltions liegt, angesehen werden können, müßten sich nach dem gleichen Mechanismus bewegen. Dies hätte zur Folge, daß die Beweglichkeit der so formulierten Defektelektronen etwa so groß sein müßte, wie die der Kobalt-II-Ionen, beziehungsweise unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen Leerstelle und Defektelektron kleiner als die der Kobalt-II-Ionen. Ein scheinbarer Transport von Kobalt-III-Ionen kann durch die Bewegung eines Elektrons verursacht werden. Dieses kann sich entweder frei im Zwischengitter bewegen oder aber über eine Sauerstoffbrücke zum benachbarten Kation ge-

langen:



Geht dieser Transport wesentlich schneller vor sich, als der von Kobalt-III-Ionen über Leerstellen, ist also die mittlere Lebensdauer der Kobalt-III-Ionen klein, so kann bei der Kationendiffusion nicht mehr zwischen Kobalt-II- und Kobalt-III-Ionen unterschieden werden. Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit im Kobaltoxid^{42–45)} und auch im Mischkristall (Co,Mg)O³⁸⁾ im Vergleich zu Diffusionsdaten folgt, daß letzteres der Fall ist. Der vorher diskutierte Leerstellendifusionsmechanismus wird durch Messungen der Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Kationendiffusion im Kobaltoxid^{26,28)} in Zusammenhang mit der gleichen Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration^{12,42–45)} bestätigt. Durch die Messungen zum Isotopeneffekt bei der Kationendiffusion im Kobaltoxid von Chen, Peterson und Reeves²⁷⁾ erfolgt eine weitere Bestätigung. Da im Mischkristall (Co,Mg)O keine anderen Punktfehlstellen zusätzlich auftreten, wird auch hier dieser Mechanismus für die Kationendiffusion bestimmend sein.

Im Magnetit ist zunächst einmal wieder der Platztausch zwischen Leerstellen und Kationen, also ein Leerstellenmechanismus möglich. Zusätzlich ist hier unter Umständen die Bewegung von Eisenionen im Zwischengitter zu berücksichtigen. Diese Eisenionen können ohne Beteiligung anderer Ionen oder Leerstellen im Zwischengitter wandern, nach einem Zwischengittermechanismus. Es ist aber auch denkbar, daß ein Zwischengitterstoßmechanismus auftritt. Hierbei tauscht ein sich im Zwischengitter befindliches Ion seinen Platz durch Stoß mit einem auf einem regulären Gitterplatz befindlichen Kation. Eine Aussage, welcher der drei angeführten Mechanismen für die Kationendiffusion im Magnetit dominieren wird, läßt sich allgemein nicht treffen, da hierzu die Punktfehlstellenkonzentrationen und ihre Beweglichkeiten bekannt sein müßten. Erst durch die Analyse von Tracerdiffusionsmessungen als Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur wird eine Angabe zum Mechanismus möglich.

3.2. Zusammenhang zwischen Punktfehlstellen- und Kationendiffusion

Die quantitative Kopplung zwischen Punktfehlstellen- und Kationenbewegung erfolgt über die Formulierung mittlerer Verschiebungsquadrate für Kationen und Leerstellen. Hierbei ist zu beachten, daß die Zahl der effektiv transportwirksamen Sprünge im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates nicht gleich der Zahl der elementaren Sprünge ist. Eine Leerstelle im Kobaltoxid zum Beispiel bewegt sich durch Platztausch mit Kobaltionen durch den Kristall. Nach jedem erfolgten Platztausch befindet sich diese Leerstelle in einer symmetrischen Umgebung, die gleich der vor dem Sprung ist. Daraus resultiert, daß eine Leerstelle stets mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in jede mögliche Richtung springt. Alle Sprünge sind also im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates, wie später gezeigt wird, für die Verschiebung transportwirksam; die effektive ist gleich der elementaren Sprungfrequenz. Eine solche Bewegung wird als nicht korreliert (random walk) bezeichnet. Wenn die elementare Sprungfrequenz nicht mehr gleich der effektiven ist, so liegt eine korrelierte Bewegung vor. Die effektive Sprungfrequenz ist gleich dem Produkt von Korrelationsfaktor und elementarer Sprungfrequenz:

$$(\Gamma_i)_{\text{eff}} = \Gamma_i \cdot f_i \quad (34)$$

Während im Kobaltoxid die Bewegung von Leerstellen unkorreliert ist, ist die Bewegung von Kobaltionen korreliert. Um dies zu zeigen, wird die Bewegung eines Kations betrachtet. Dieses kann zunächst aus jeder möglichen Richtung von einer Leerstelle erreicht werden. Nach erfolgtem Platztausch befindet sich das Kation in einer asymmetrischen Umgebung und wird bei seinem nächsten Sprung wahrscheinlicher seinen Platz mit der benachbarten Leerstelle, als mit einer anderen Leerstelle, die dazu erst in eine Nachbarposition gelangen muß, tauschen. Dies hat zur Folge, daß die effektive Sprungfrequenz kleiner als die elementare wird. Der Korrelationsfaktor besitzt also einen Wert, der kleiner als 1 ist.

In einem Mischkristall gleicher Struktur, wie $(\text{Co},\text{Mg})\text{O}$, treten zwei Kationenarten auf, die verschiedene elementare Sprungfrequenzen besitzen können. Ist dies der Fall, so bewegen sich Leerstellen und Kationen korreliert. Leerstellen tauschen hier bevorzugt mit den Kationen höherer Sprungfrequenz ihren Platz; die Zahl der transportunwirksamen Sprünge steigt, der Korrelationsfaktor wird kleiner als eins. Für die Kationen läßt sich allgemein feststellen, daß der Korrelationsfaktor des Kations mit der höheren Sprungfrequenz kleiner sein muß, als der des Kations mit der niedrigeren Sprungfrequenz. Dieses Ergebnis folgt aus der Betrachtung der Häufigkeit transportunwirksamer Sprünge.

Aufgrund der nicht so hochsymmetrischen Struktur im Vergleich zum Kobaltoxid sind im Magnetit verschieden große Sprunglängen vorhanden. Infolge der Möglichkeit des Auftretens verschiedener Bewegungsmechanismen ist mit unterschiedlichen elementaren Sprungfrequenzen zu rechnen. Daher werden bei der Bewegung eines Eisenions verschiedene Elementarschritte auftreten. Das mittlere Verschiebungsquadrat setzt sich dann anteilig aus den verschiedenen möglichen Sprungvektoren zusammen. Bei seiner Bewegung durchläuft das betrachtete Eisenion Gitterpositionen, die verschiedene Umgebungen besitzen. Daher sind in diesen Positionen die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge in verschiedene mögliche Richtungen unterschiedlich. Dies ist bei der quantitativen Behandlung von Korrelationseffekten zu berücksichtigen. Da die auftretenden Korrelationseffekte für die später folgende Interpretation der Ergebnisse von Tracerdiffusionsmessungen am Magnetit kaum von Bedeutung sind, wird auf eine eingehende Behandlung verzichtet.

In den folgenden Abschnitten soll zunächst am Beispiel des Kobaltoxids das Prinzip der Berechnung von Korrelationsfaktoren erläutert werden, um dann auch für den Mischkristall $(\text{Co},\text{Mg})\text{O}$ entsprechende Gleichungen zu formulieren. Mit Hilfe der so erhaltenen Ergebnisse werden anschließend die Zusammenhänge zwischen den Kationendiffusionskoeffizienten, der Leerstellenkonzentration und dem Leerstellendiffusionskoeffizienten quantitativ beschrieben.

3.2.1. Berechnung des Korrelationsfaktors für die Kationendiffusion in Kristallen mit B1-(NaCl)-Struktur

Zur Berechnung des Korrelationsfaktors für die Kationendiffusion in einem Kristall mit NaCl-Struktur, wie zum Beispiel Kobaltoxid, Nickeloxid und Magnesiumoxid wird zunächst die Bewegung eines Kations betrachtet, das sich im Kristall bewegt. Nach n Sprüngen befindet sich dieses Teilchen in einer Position, die durch die Summe der einzelnen Sprungvektoren gekennzeichnet ist:

$$\vec{R}_n = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \quad (35)$$

Das Verschiebungsquadrat dieses Teilchens ergibt sich durch Quadrieren; dabei werden skalare Produkte gebildet:

$$\begin{aligned} R_n^2 &= \vec{r}_1 \vec{r}_1 + \vec{r}_1 \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_1 \vec{r}_n \\ &\quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ &\quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ &+ \vec{r}_n \vec{r}_1 + \vec{r}_n \vec{r}_2 + \dots + \vec{r}_n \vec{r}_n \end{aligned} \quad (36)$$

Die skalaren Produkte in Gleichung 36 lassen sich wie folgt umschreiben:

$$\vec{r}_i \vec{r}_{i+j} = r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j} \quad (37)$$

Damit kann Gleichung 36 auch wie folgt geschrieben werden:

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j} \quad (38)$$

Dieser Ansatz gilt allgemein für die Sprungbewegung eines beliebigen Teilchens. Um einen mittleren Wert des Verschiebungsquadrates für alle Teilchen einer Sorte zu erhalten, wird berücksichtigt, daß im kubisch flächenzentrierten Gitter alle Sprunglängen gleich sind und es werden die Verschiebungsquadrate aller Teilchen addiert und durch die Teilchenzahl dividiert. Auf diese Weise ergibt sich der nachstehende Ausdruck:

$$\overline{R_{n(\text{eff})}^2} = n \cdot r^2 \cdot \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (39)$$

Dieses so definierte effektive mittlere Verschiebungsquadrat vereinfacht sich beim Vorliegen einer unkorrelierten Bewegung. Da in diesem Falle alle positiven und negativen Werte von $\cos \Theta_{i,i+j}$ mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten, nimmt die Doppelsumme in Gleichung 39 den Wert Null an. Für eine unkorrelierte Bewegung ergibt sich das mittlere Verschiebungsquadrat dann zu:

$$\overline{R_n^2} = n \cdot r^2 \quad (40)$$

Damit ergibt sich, daß der Korrelationsfaktor den Wert der Klammer in Gleichung 39 besitzen muß. Nimmt man die Definition des Tracerdiffusionskoeffizienten D_i^* und des Komponentendiffusionskoeffizienten D_i im kubisch flächenzentrierten Gitter (siehe Gleichung 41), so läßt sich zeigen, daß der hier formulierte Korrelationsfaktor mit dem in Gleichung 34 identisch ist (siehe Gleichung 42):

$$D_i^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{R_n^2(\text{eff})}}{2t} = 2 \Gamma_i \cdot f_i \cdot a^2 \cdot x_V = D_i \cdot f_i \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \quad (41)$$

t = Diffusionszeit in Sekunden

Γ_i = Zahl der Sprünge eines Kations i pro Sekunde zu einem benachbarten Gitterplatz

a = elementare Sprunglänge in cm (gleich dem Abstand zwischen benachbarten Kationenplätzen)

x_V = Molenbruch der Leerstellen im Kationenteilgitter

$$\frac{\overline{R_n^2(\text{eff})}}{\overline{R_n^2}} = \frac{D_i^*}{D_i} = \frac{\Gamma_i \cdot f_i}{\Gamma_i} = f_i \quad (42)$$

Die genaue weitere Berechnung des Korrelationsfaktors würde an dieser Stelle zu weit führen. Daher wird im folgenden nur der wesentliche Gang der Rechnung kurz dargestellt, denn einige der sich dabei ergebenden Beziehungen werden später zur Formulierung von Korrelationsfaktoren im Mischkristall benötigt. Nach Compaan und Haven⁵⁴⁾ ergibt sich unter Einführung von $\cos \Theta$ als dem Mittelwert des Kosinus des Winkels zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen für den Korrelationsfaktor:

$$f = \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \quad (43)$$

Die Berechnung des Wertes von $\cos \Theta$ erfolgt nun mit Hilfe geometrischer Betrachtungen. Dabei werden die Wahrscheinlichkeiten berechnet, mit denen ein betrachtetes Atom den nächsten Sprung zu jedem der zwölf möglichen Gitterplätze durchführt. Für $\cos \Theta$ folgt dann:

$$\cos \Theta = P_{12} \cdot \cos \Theta_{12} + P_{11} \cdot \cos \Theta_{11} + \dots + P_1 \cdot \cos \Theta_1 \quad (44)$$

Die im vorstehenden Ausdruck enthaltenen Wahrscheinlichkeiten P werden mit Hilfe der Betrachtung der Leerstellenbewegung unter Voraussetzung sehr kleiner Leerstellenkonzentrationen berechnet. Dazu wird angenommen, daß Leerstellen sich unkorreliert bewegen. Durch das Verfolgen der möglichen Leerstellenbewegungen und den damit verknüpften Wahrscheinlichkeiten, daß das Kation einen bestimmten Gitterplatz erreicht, werden die Wahrscheinlichkeiten berechnet, mit der das betrachtete Kation die verschiedenen Gitterpositionen erreicht:

$$P_i = n_{1i} \cdot P_{1i} + n_{2i} \cdot P_{2i} + \dots \quad (45)$$

n_{ji} bezeichnet hierin die Zahl der möglichen Wege mit j Sprüngen der Leerstelle und einem Sprung des Tracers, also des betrachteten Kations, die den Tracer auf die Position i bringen. Mit Hilfe geometrischer Überlegungen lassen sich ohne Schwierigkeit alle Wahrscheinlichkeiten ermitteln und $\cos \Theta$ kann berechnet werden.

Für den Korrelationsfaktor in kubisch flächenzentrierten Gittern wurde auf diese Weise ein Wert von 0,78145 erhalten, das heißt, daß die effektive Sprungfrequenz um etwa 22 % kleiner als die elementare ist. Die hier diskutierte Art der Berechnung des Korrelationsfaktors nach Bardeen und Herring⁵⁵⁾ ist nicht die einzig mögliche. Compaan und Haven⁵⁴⁾ führten ihre Rechnungen nach einer elektrischen Analogmethode durch, während Schoen und Lowen⁵⁶⁾ durch eine kombinatorische Methode Ergebnisse erhielten. Bruin und Murch⁵⁷⁾ schließlich berechneten den Korrelationsfaktor für kubisch flächenzentrierte Gitter zu $0,782 \pm 0,002$ mit Hilfe einer Computer-Simulation von Diffusionsvorgängen.

3.2.2. Korrelationseffekte in Mischkristallen mit B1-Struktur am Beispiel der Mischphase CoO-MgO

Ansätze zur Behandlung von Korrelationseffekten in Mischkristallen gehen auf Manning^{58,59)} zurück, der dieses Problem in Legierungen behandelte. Eine Übertragung dieser Ansätze auf Ionenmischkristalle wurde von Wynnycky, Schmalzried und Sockel^{60,61)} am Beispiel des Systems NaBr-AgBr vorgenommen. Eine Anwendung erfolgte durch Chen und Peterson⁶²⁾ im System CoO-NiO. Im folgenden soll nun die Herleitung der wesentlichen Gleichungen zur Berücksichtigung von Korrelationseffekten bei der Kationendiffusion besprochen werden.

Für den Diffusionskoeffizienten der Leerstellen im Mischkristall (Co,Mg)O läßt sich schreiben:

$$D_V = \frac{1}{6} \cdot a^2 \cdot \Gamma_V \cdot f_V \quad (46)$$

($\Gamma_V \cdot f_V$ = effektive Sprungfrequenz der Leerstellen)

Die Sprungfrequenz einer Leerstelle muß infolge der Gittergeometrie zwölf mal so groß sein, wie die eines Kations, das mit dieser Leerstelle seinen Platz tauscht. Da im Mischkristall zwei Kationen mit unterschiedlichen Beweglichkeiten auftreten können, ist eine geeignete mittlere Kationensprungfrequenz einzuführen, um die Sprungfrequenz der Leerstelle darzustellen. Dies geschieht nach Manning^{58,59)} in grober Näherung ohne Rücksicht auf bestimmte Ionenkonfigurationen durch ein anteiliges Zusammensetzen der mittleren Kationensprungfrequenz aus den Sprungfrequenzen der einzelnen Kationen:

$$\Gamma_K = x_{CoO} \cdot \Gamma_{Co} + x_{MgO} \cdot \Gamma_{Mg} \quad (47)$$

Gravierend an dieser Näherung ist, daß angenommen wird, daß die Sprungfrequenzen zwar von der Zusammensetzung abhängen, jedoch nicht von der speziellen Ionenkonfiguration. Im Prinzip müßte die mittlere Sprungfrequenz der Kationen zunächst für alle möglichen Ionenkonfigurationen ermittelt werden, um dann als Funktion der Zusammensetzung eine gewichtete Mittelung vorzunehmen. Es ist verständlich, daß ein solches Vorgehen sehr aufwendig ist. Da in der Literatur keine ge-

schlossene Behandlung dieses Problems bekannt ist, wird auf eine weitere Analyse verzichtet und mit der Gleichung 47 als Näherung weitergerechnet. Die ineffektive Sprungfrequenz Γ_V der Leerstellen ist demzufolge:

$$\Gamma_V = 12 \cdot (x_{\text{CoO}} \cdot \Gamma_{\text{Co}} + x_{\text{MgO}} \cdot \Gamma_{\text{Mg}}) \quad (48)$$

Für den Diffusionskoeffizienten der Leerstellen folgt damit:

$$D_V = 2 \cdot a^2 \cdot (x_{\text{CoO}} \cdot \Gamma_{\text{Co}} + x_{\text{MgO}} \cdot \Gamma_{\text{Mg}}) \cdot f_V \quad (49)$$

Der Korrelationsfaktor der Leerstellen f_V läßt sich analog Gleichung 34 als Quotient von effektiver und elementarer Sprungfrequenz ausdrücken. Mit der Annahme, daß der Leerstellenfluß zum einen über die Kobaltionen und zum andern über die Magnesiumionen verläuft, ergibt sich jetzt:

$$D_V = 2 \cdot a^2 \cdot (x_{\text{CoO}} \cdot \Gamma_{\text{Co}} \cdot f_{V(\text{Co})} + x_{\text{MgO}} \cdot \Gamma_{\text{Mg}} \cdot f_{V(\text{Mg})}) \quad (50)$$

Hierin sind $f_{V(\text{Co})}$ und $f_{V(\text{Mg})}$ die partiellen Leerstellenkorrelationsfaktoren. Im Ionenkristall mit nur einer Kationenart bewegen sich die Leerstellen unkorreliert, das heißt die partiellen Korrelationsfaktoren werden gleich eins. Es läßt sich durch Vergleich zeigen, daß die partiellen Korrelationsfaktoren gleich dem Quotienten vom Korrelationsfaktor der Teilchensorte i und dem Korrelationsfaktor f_o im reinen Oxid sind:

$$f_{V(i)} = \frac{f_i}{f_o} \quad (51)$$

Damit läßt sich Gleichung 50 in die folgende Form bringen:

$$D_V = \frac{2 \cdot a^2}{f_o} \cdot (x_{\text{CoO}} \cdot \Gamma_{\text{Co}} \cdot f_{\text{Co}} + x_{\text{MgO}} \cdot \Gamma_{\text{Mg}} \cdot f_{\text{Mg}}) \quad (52)$$

Unter Verwendung der Definition der Tracerdiffusionskoeffizienten (Gleichung 41) ergibt sich für den Zusammenhang zwischen dem Leerstellendiffusionskoeffizienten und den Tracerdiffusionskoeffizienten nachstehende Beziehung:

$$D_V = \frac{1}{f_o \cdot x_V} \cdot (x_{\text{CoO}} \cdot D_{\text{Co}}^* + x_{\text{MgO}} \cdot D_{\text{Mg}}^*) \quad (53)$$

Um jetzt die Korrelationsfaktoren f_{Co} und f_{Mg} herzuleiten, wird auf die Formulierung von Gleichung 44 zur Berechnung von $\cos \Theta$ in Gleichung 43 zurückgegriffen. Aus der Rechnung im reinen Oxid geht hervor, daß im wesentlichen das Glied für den Rücksprung in Gleichung 44 den Wert von $\cos \Theta$ bestimmt. Vereinfachend wird für den Mischkristall näherungsweise nur dieser Ausdruck betrachtet. Ein Teilchen i springt mit der Wahrscheinlichkeit P_r nach erfolgtem Platztausch mit einer Leerstelle in seine ursprüngliche Position zurück. Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich wie folgt darstellen:

$$P_r = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i + \sum \Gamma_s} \quad (54)$$

Γ_i = Sprungfrequenz des Teilchens i zu einer benachbarten Leerstelle

Γ_s = Sprungfrequenzen der übrigen benachbarten Teilchen

Wenn die Leerstelle mit dieser Wahrscheinlichkeit P_r zurückspringt und nach weiteren Sprüngen nicht mehr zum betrachteten Teilchen i zurückkehrt, würde $\cos \Theta$ gerade $-P_r$ betragen ($\cos 180^\circ = -1$). Wie schon bei den vorausgegangenen Rechnungen im reinen Oxid berücksichtigt, kehrt die Leerstelle jedoch mit einer berechenbaren Wahrscheinlichkeit zurück und macht damit den ersten Sprung des Teilchens i ganz oder teilweise rückgängig. Daher ist in Gleichung 54 die Ablösefrequenz der Leerstelle Γ_s durch eine effektive Ablösefrequenz zu ersetzen. Unter Verwendung der mittleren Kationensprungfrequenz Γ_K nach Gleichung 47 und der Schreibweise für die effektive Ablösefrequenz $\Gamma_K \cdot \sum P_s$ folgt anstelle von Gleichung 54 jetzt:

$$P_r = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i + \Gamma_K \cdot \sum P_s} = -\cos \Theta \quad (55)$$

Mit Hilfe von Gleichung 43 ergibt sich somit für den Korrelationsfaktor der Teilchensorte i :

$$f_i = \frac{\Gamma_K \cdot \sum P_s}{2\Gamma_i + \Gamma_K \cdot \sum P_s} \quad (56)$$

Im reinen Oxid sind alle Kationensprungfrequenzen gleich. Durch Vergleich zwischen dem Ergebnis für den Korrelationsfaktor im vorausgehenden Abschnitt und dem in Gleichung 56 formulierten Ausdruck ergibt sich, daß ΣP_s den Wert von 7,15 besitzt. Dieser Wert wird jetzt auch näherungsweise für den Mischkristall verwendet. Für den Korrelationsfaktor von Kobalt im Mischkristall (Co,Mg)O folgt damit:

$$f_{Co} = 1 - \frac{2 \Gamma_{Co}}{2 \Gamma_{Co} + 7,15 \cdot (x_{CoO} \cdot \Gamma_{Co} + x_{MgO} \cdot \Gamma_{Mg})} \quad (57)$$

Bisher ist unberücksichtigt geblieben, daß die Bewegung der Leerstellen im Mischkristall korreliert ist. Daher muß die in der Gleichung 57 enthaltene ineffektive Sprungfrequenz der Leerstellen mit dem Leerstellenkorrelationsfaktor multipliziert werden. Es ergibt sich also anstelle von Gleichung 57:

$$f_{Co} = 1 - \frac{2 \Gamma_{Co}}{2 \Gamma_{Co} + 7,15 \cdot \frac{(x_{CoO} \cdot \Gamma_{Co} \cdot f_{Co} + x_{MgO} \cdot \Gamma_{Mg} \cdot f_{Mg})}{f_o}} \quad (58)$$

Nach der Definition des Tracerdiffusionskoeffizienten nach Gleichung 41 gilt:

$$\frac{D_{Co}^*}{D_{Mg}^*} = \frac{f_{Co} \cdot \Gamma_{Co}}{f_{Mg} \cdot \Gamma_{Mg}} \quad (59)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 58 und 59 lassen sich nun die Korrelationsfaktoren der Kationen als Funktion der meßbaren Tracerdiffusionskoeffizienten ausdrücken:

$$f_{Co} = 1 - \frac{0,21855}{x_{CoO} + x_{MgO} \cdot \frac{D_{Mg}^*}{D_{Co}^*}} \quad (60)$$

beziehungsweise:

$$f_{Mg} = 1 - \frac{0,21855}{x_{MgO} + x_{CoO} \cdot \frac{D_{Co}^*}{D_{Mg}^*}} \quad (61)$$

Sind also die Tracerdiffusionskoeffizienten durch Messungen bekannt, so lassen sich die Korrelationsfaktoren der Kationen berechnen und mit ihrer Kenntnis die elementaren Sprungfrequenzen, sofern Leerstellenkonzentrationen und Sprunglängen bekannt sind.

Falls das Verhältnis der elementaren Sprungfrequenzen bekannt ist, so lassen sich damit die Korrelationsfaktoren der Kationen nach der folgenden quadratischen Gleichung berechnen, die hier für den Fall des Magnesiumkorrelationsfaktors geschrieben ist:

$$f_{\text{Mg}}^2 \cdot x_{\text{MgO}} + f_{\text{Mg}} \cdot (0,21855 - x_{\text{MgO}} - A) + A \cdot (1 - 0,21855) = 0 \quad (62)$$

mit

$$A = \frac{\Gamma_{\text{Co}} / \Gamma_{\text{Mg}}}{\Gamma_{\text{Co}} / \Gamma_{\text{Mg}} - 1}$$

Diese Gleichung läßt sich numerisch lösen. Der Zusammenhang zwischen den Tracerdiffusionskoeffizienten der Kationen ergibt sich durch Auflösen der Gleichungen 60, beziehungsweise 61; also zum Beispiel:

$$D_{\text{Mg}}^* = \frac{D_{\text{Co}}^* \cdot x_{\text{CoO}}}{\frac{0,21855}{1 - f_{\text{Mg}}} - (1 - x_{\text{CoO}})} \quad (63)$$

Besitzt man durch ein geeignetes Verfahren Kenntnis vom Verhältnis der Kationensprungfrequenzen und besitzt man Meßwerte von Tracerdiffusionskoeffizienten einer Ionensorte, so lassen sich die Tracerdiffusionskoeffizienten der anderen Ionen berechnen.

Der Korrelationsfaktor der Leerstellen schließlich läßt sich unter Verwendung der Korrelationsfaktoren der Kationen und des Verhältnisses der Kationensprungfrequenzen berechnen. Dazu kann die folgende Beziehung verwendet werden:

$$f_{\text{V}} = \frac{x_{\text{CoO}} \cdot \frac{\Gamma_{\text{Co}}}{\Gamma_{\text{Mg}}} \cdot f_{\text{Co}} + x_{\text{MgO}} \cdot f_{\text{Mg}}}{f_{\text{O}} \cdot \left(x_{\text{CoO}} \cdot \frac{\Gamma_{\text{Co}}}{\Gamma_{\text{Mg}}} + x_{\text{MgO}} \right)} \quad (64)$$

3.3. Relaxationsvorgänge

Ändert man an einem Übergangsmetalloxid, wie Kobaltoxid, das sich bei gegebener Temperatur und bestimmtem Sauerstoffpartialdruck im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, den Sauerstoffpartialdruck, so stellt sich nach dieser Druckän-

derung ein neues Gleichgewicht ein, indem Sauerstoff ins Gitter ein- oder aus diesem ausgebaut wird (siehe Gleichung 1, beziehungsweise 14). Die Kinetik dieser Gleichgewichtseinstellung wird weitgehend durch die Diffusion von Leerstellen bestimmt, die sich dabei in einem Gradienten des elektrochemischen Potentials bewegen. Die Einstellung des neuen Gleichgewichts läßt sich durch geeignete Meßmethoden verfolgen. Um die Ergebnisse solcher Messungen später mit den in dieser Arbeit gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten in der Mischphase CoO-MgO vergleichen zu können, werden im folgenden die dazu wichtigen Beziehungen angeführt.

Bei der Gleichgewichtseinstellung treten Flüsse von Defektelektronen und Leerstellen auf, die aus Elektroneutralitätsgründen miteinander gekoppelt sind. Von der Annahme ausgehend, daß nur Leerstellen mit der mittleren Ladungszahl λ im Mischkristall vorhanden sind, ergeben sich folgende Flußgleichungen:

$$j_V = -L_V \cdot \left(\frac{R \cdot T}{c_V} \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} - \lambda \cdot F \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (65)$$

und

$$j_{\oplus} = -L_{\oplus} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{c_{\oplus}} \cdot \frac{\partial c_{\oplus}}{\partial x} + F \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (66)$$

L_i = Transportkoeffizient des Teilchens i

c_V = Konzentration der Leerstellen in Mol/cm³

c_{\oplus} = Defektelektronenkonzentration in Mol/cm³

ϕ = elektrisches Potential

Das in diesen Gleichungen enthaltene unbekannte Potential ϕ kann durch Kombination beider Flußgleichungen eliminiert werden. Betrachtet man die Elektroneutralitätsbedingung

$$c_{\oplus} = \lambda \cdot c_V \quad \text{beziehungsweise} \quad j_{\oplus} = \lambda \cdot j_V \quad (67)$$

so folgt sofort, daß $\partial c_{\oplus} = \lambda \cdot \partial c_V$ ist. Für den Fluß der Leerstellen ergibt sich unter Verwendung der Beziehung $L_i \cdot R \cdot T = c_i \cdot D_i$:

$$j_V = - \frac{1 + \lambda}{1 + \lambda^2 \cdot \frac{L_V}{L_\oplus}} \cdot D_V \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (68)$$

Da der Transportkoeffizient der Defektelektronen viel größer als der der Leerstellen ist, vereinfacht sich diese Flußgleichung zum folgenden Ausdruck:

$$j_V = -(1 + \lambda) \cdot D_V \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} = -\tilde{D}_V \cdot \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (69)$$

Der in dieser Beziehung enthaltene chemische Diffusionskoeffizient der Leerstellen \tilde{D}_V läßt sich durch die schon erwähnten Relaxationsexperimente unter Verwendung einer geeigneten Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes ermitteln. Bei Halbleitern, wie (Co,Mg)O, ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit während der Gleichgewichtseinstellung eine geeignete Meßmethode, da die Leitfähigkeit der Defektelektronenkonzentration und damit auch der Leerstellenkonzentration proportional ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Messung des ein- beziehungsweise ausgebauten Sauerstoffs, zum Beispiel mit Hilfe von Differenzdruckmessungen oder unter Benutzung einer Thermowaage.

3.4. Interdiffusion

Setzt man zum Beispiel eine Kobaltoxid- und eine Magnesiumoxid-Probe aufeinander und führt eine Diffusionsglühung durch, so finden Interdiffusionsvorgänge statt. Dabei diffundieren Kobaltionen in die Magnesiumoxid-Probe und umgekehrt Magnesium-Ionen in die Kobaltoxid-Probe. Um später Interdiffusionsdaten im Mischkristall (Co,Mg)O mit Hilfe geeigneter Annahmen mit den gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten vergleichen zu können, sollen einige kurze Bemerkungen zu den in der Literatur angegebenen Gleichungen für den Zusammenhang zwischen Interdiffusionskoeffizienten und Kationendiffusionskoeffizienten gemacht werden.

Die Beziehung nach Darken lautet für ein ideales System:

$$\tilde{D} = (x_{MgO} \cdot D_{Co}^* + x_{CoO} \cdot D_{Mg}^*) \cdot S \quad (70)$$

Der Faktor S in dieser Gleichung berücksichtigt den dann auftretenden Leerstellenfluß, wenn die beiden gegeneinander gerichteten Kationenflüsse nicht gleich groß sind und die daraus resultierenden Korrelationseffekte ^{63,64)}. Sein Wert bewegt sich nach Abschätzungen zwischen 1 und 1,15 im Mischkristall $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Bei $x = 0,5$ erreicht er ein Maximum und nimmt in den reinen Oxiden den Wert 1 an.

Die Gleichung für den Interdiffusionskoeffizienten nach Nernst-Planck lautet:

$$\tilde{D} = \frac{D_{\text{Co}}^* \cdot D_{\text{Mg}}^*}{x_{\text{CoO}} \cdot D_{\text{Co}}^* + x_{\text{MgO}} \cdot D_{\text{Mg}}^*} \quad (71)$$

Bei der Ableitung beider Gleichungen wird vorausgesetzt, daß das thermodynamische Gleichgewicht während der gesamten Versuchszeit an jedem Ort des Kristalls eingestellt ist. Dies setzt, falls die Kationendiffusionskoeffizienten nicht gleich groß sind, voraus, daß im Kristall an jedem Ort die Möglichkeit vorhanden sein muß, Punktfehlstellen auf- oder abzubauen, was exakt sicher nicht erfüllt ist. Falls die Anionendiffusion vernachlässigbar klein ist und reine Ionenleitung vorliegt, so läßt sich zeigen, daß die Gleichung nach Darken in die Nernst-Planck-Beziehung übergeht ⁷⁾. Da (Co,Mg)O-Mischkristalle Halbleiter sind, sollte also eher Gleichung 70 die Interdiffusionskoeffizienten richtig beschreiben als die Nernst-Planck-Gleichung, vorausgesetzt, daß keine wesentlichen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht auftreten. Dies ist jedoch, wie kürzlich von Yurek und Schmalzried ^{64,65)} gezeigt wurde, nicht den Fall. Weitere Bemerkungen zu diesem Problemkreis werden im Diskussionsteil dieser Arbeit folgen.

4. Experimentelles

4.1. Probenherstellung

Zur Herstellung von (Co,Mg)O-Mischkristallproben wurden entsprechend den vorher berechneten Mengen Kobaltnitrat p.A. und Magnesiumnitrat p.A. in einem Porzellantiegel aufgeschmolzen und etwa 10 Minuten flüssig gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die gebildeten Nitratmischkristalle zermörsert und ein Teil zur Herstellung radioaktiv dotierter Proben entnommen. Bei der Herstellung dotierten Materials wurde die entnommene Menge des Nitrates erneut unter Zugabe der berechneten Kobalt-60-Chlorid-Lösungsmenge aufgeschmolzen und wiederum 10 Minuten flüssig gehalten. Die Umwandlung der Nitrate in Oxide erfolgte durch thermische Zersetzung. Dabei dampfte zunächst das Kristallwasser ab, bis sich schließlich unter Abspaltung nitroser Gase Oxide bildeten. Nach erfolgtem Abkühlen wurden die gebildeten Oxide zerkleinert und anschließend im gleichen Tiegel etwa 24 Stunden bei 1100 °C in einer Muffel getempert, so daß (Co,Mg)O-Mischkristalle entstanden.

Das so erhaltene Oxidmaterial wurde erneut zermörsert und anschließend zu Tabletten (\varnothing ca. 8 mm, d ca. 2 mm) verpreßt. Diese wurden dann etwa 4 Wochen bei 1400 °C an Luft gesintert. Nach dem Sintern wurden die Tabletten mit einer Diamanttopfscheibe plangefräst und schließlich poliert. Die so erhaltenen Proben besaßen Korngrößen von 100 bis über 500 μm . Die Dichte betrug über 90 % d.Th.. Lediglich Proben mit ca. 6 Mol% Kobaltoxid bildeten hier eine Ausnahme. Die Korngrößen lagen zwischen 20 und 80 μm und die Dichte betrug nur etwa 80 % d.Th.. Der Anschliff einer Kobaltoxid-Probe ist in Abbildung 2 (siehe nächste Seite) zu sehen. Deutlich sind darin Poren, Korngrenzen und Ausscheidungen von Co_3O_4 (weiße Punkte), die beim Abkühlen auftreten, zu erkennen. Die Poren in der Probe sind als geschlossene Poren anzusehen. Dies läßt sich aus Dichtemessungen abschätzen.

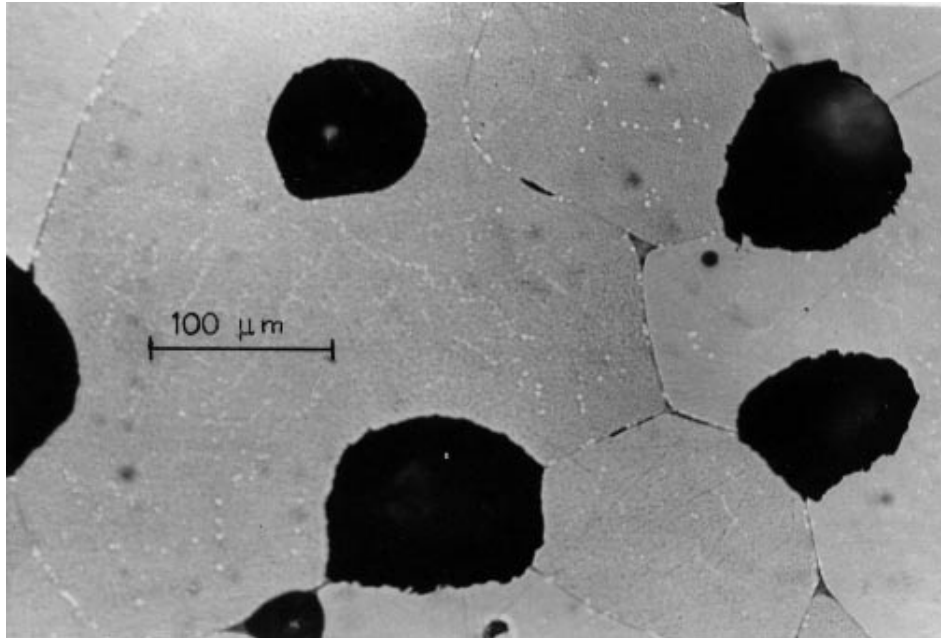


Abb. 2: Anschliff einer durch Sintern hergestellten polykristallinen Kobaltoxid-Probe;
($T \approx 1400 \text{ }^\circ\text{C}$; $t \approx 4$ Wochen; $P_{\text{O}_2} \approx 0,2 \text{ atm}$)

Magnetitproben wurden durch Aufschmelzen von Fe_2O_3 p.A. in PtRh-Tiegeln (\varnothing ca. 10 mm, h ca. 40 mm) in einem Tammannofen an Luft hergestellt. Ein Tiegel wurde dazu randvoll mit Fe_2O_3 -Pulver gefüllt und in die Heizzone des Ofens gebracht. Nach erfolgtem Schmelzen wurde der Tiegel zum Nachchargieren wieder aus dem Ofen herausgezogen. Durch mehrmaliges Nachchargieren (maximal 8 mal) wurde erreicht, daß der Tiegel ziemlich randvoll mit Magnetit gefüllt war. Jetzt wurde der Tiegel erneut in die Heizzone des Ofens gefahren, etwa eine Stunde in seiner Position gehalten, und dann mit einer Geschwindigkeit von 24 mm/h in Schritten von jeweils einem Millimeter abgesenkt. Die Temperatur von Tiegelboden und Ofen wurden dabei laufend mit Hilfe von PtRh 18-Thermoelementen kontrolliert. Das Absenken wurde abgebrochen, wenn sich das obere Tiegelerde etwa $30 \text{ }^\circ\text{C}$ unter der Schmelztemperatur des Magnetits an Luft (ca. $1590 \text{ }^\circ\text{C}$) befand. Nach dem Abkühlen des Ofens wurde der Tiegel entnommen. Durch Auftrennen der Schweißnähte des Tiegels und Abrollen des Blechs wurde eine zylinderförmige Magnetitprobe von etwa 35 mm Höhe erhalten. Diese wurde jetzt in Kunstharz eingebettet und zu Scheiben von etwa 2 mm Dicke zersägt.

Zur Verwendung bei den Diffusionsversuchen wurden die erhaltenen Tabletten schließlich auf etwa 8 mm Durchmesser mit einer Diamantscheibe abgedreht und plangefräst (Toleranzen in der Planparallelität maximal $\pm 3 \mu\text{m}$).

Radioaktiv dotierte Magnetitproben wurden ebenfalls hergestellt. Hierzu wurde das einzusetzende Fe_2O_3 -Pulver vorher in einer wässrigen Eisen-59-III-Chlorid-Lösung aufgeschlämmt und dann bis zur Trockene eingedampft. Die weitere Verarbeitung erfolgte analog der vorausgegangenen Beschreibung.

Alle Magnetittabletten bestanden aus 2 bis etwa 10 Kristalliten. Die kleinsten Kristalle hatten einen Durchmesser von etwa 1 mm. Ausscheidungen von Fe_2O_3 infolge ungenügendem Sauerstoffabtransport von der Erstarrungsfront traten nur selten auf. Risse an Korngrenzen wurden nur an wenigen Proben beobachtet, die für die Diffusionsversuche verworfen wurden.

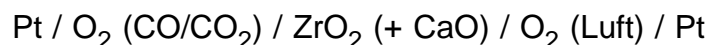
4.2. Versuchdurchführung

Bei den Diffusionsversuchen an (Co,Mg)O-Mischkristallen wurden jeweils eine radioaktiv dotierte (ca. 50000 Imp/min) und zwei undotierte Tabletten eingesetzt. Nach dem Vortempern der Proben an Luft von etwa 2 Tagen müßte sich nach Abschätzungen anhand von Daten nach Schwier⁶⁶⁾ thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt haben (bereits 90 Minuten müßten ausreichen). Die vorgetemperten Proben wurden nun aufeinander, die radioaktiv dotierte Tablette in der Mitte, in einer Halterung aus Aluminiumoxid zwischen Platin-Plättchen aufeinandergepreßt und in den sich auf Versuchstemperatur befindlichen Ofen geschoben. Beendet wurde der Diffusionsvorgang durch Herausziehen der Halterung aus dem Ofen. Während des Versuches wurde die Temperatur auf $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Die Versuchszeiten lagen zwischen zwei Stunden und neunzig Tagen. Für jede der gewählten Zusammensetzungen wurden vier Versuche durchgeführt.

An Magnetit wurden Tracerdiffusionsmessungen mit Hilfe des Isotops Eisen-59 durchgeführt. Versuche, die vorher beschrie-

bene Methode auch hier zu verwenden, schlugen völlig fehl. Es traten erhebliche Kontaktwiderstände auf, deren Einfluß auf die Ergebnisse später besprochen wird. Über deren Ursache besteht keine völlige Klarheit. Als eine Möglichkeit ist in Betracht zu ziehen, daß die einzelnen Kristalliten in den hergestellten Proben unterschiedlich verspannt waren und sich beim erneuten Erhitzen nur langsam wieder entspannten. Dies hätte zur Folge, daß nur punktuell Kontakt zwischen den eingesetzten Tabletten besteht. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde schließlich die Methode der Direktauftragung des Tracers angewandt. Zunächst wurden 2 oder 4 Tabletten bei der Versuchstemperatur $T = 1100\text{ °C}$ und dem gewünschten Sauerstoffpartialdruck etwa 24 Stunden vorgetempert, um die Proben ins thermodynamische Gleichgewicht zu bringen. Dann erfolgte eine erneute Oberflächenbehandlung. Hierbei wurden die Tabletten zunächst mit einer $40\text{ }\mu\text{m}$ -Diamanttopfscheibe planparallel gefräst und anschließend auf einer Seite mit einer $3\text{ }\mu\text{m}$ -Diamantscheibe feingeläppt, wodurch sich spiegelnde Oberflächen ergaben. Auf diese Oberflächen erfolgte jetzt mit einer Spritze die Direktauftragung der Eisen-59-haltigen Chloridlösung, wobei für jede Tablette die gleiche Menge verwendet wurde. Nach dem Eintrocknen kurz unter 100 °C wurden die Proben jeweils an den polierten, mit Eisen-59 präparierten Flächen aufeinandergesetzt. Jeweils ein oder zwei solcher Tablettenpaare wurden in einer Halterung aus Aluminiumoxid unter Verwendung von PtRh-Plättchen zur späteren leichten Trennung vom Aluminiumoxid und der Tablettenpaare voneinander eingespannt. Etwa zwei Stunden nach dem Ende des Vortemperns konnte diese Halterung mit den Proben in den Versuchsofen eingesetzt werden, in dem der gleiche Sauerstoffpartialdruck eingestellt war, wie beim Vortempern. Die Einstellung dieses Drucks erfolgte durch CO/CO₂-Mischungen, die mit Gasmischpumpen hergestellt wurden. Der Versuch wurde schließlich durch Herausziehen der Halterung aus dem Ofen beendet.

Während des Vortemperns wurden Ofentemperatur und Sauerstoffpartialdruck ständig kontrolliert. Letzteres erfolgte durch die Messung der EMK folgender elektrochemischen Zelle ⁶⁷⁾:



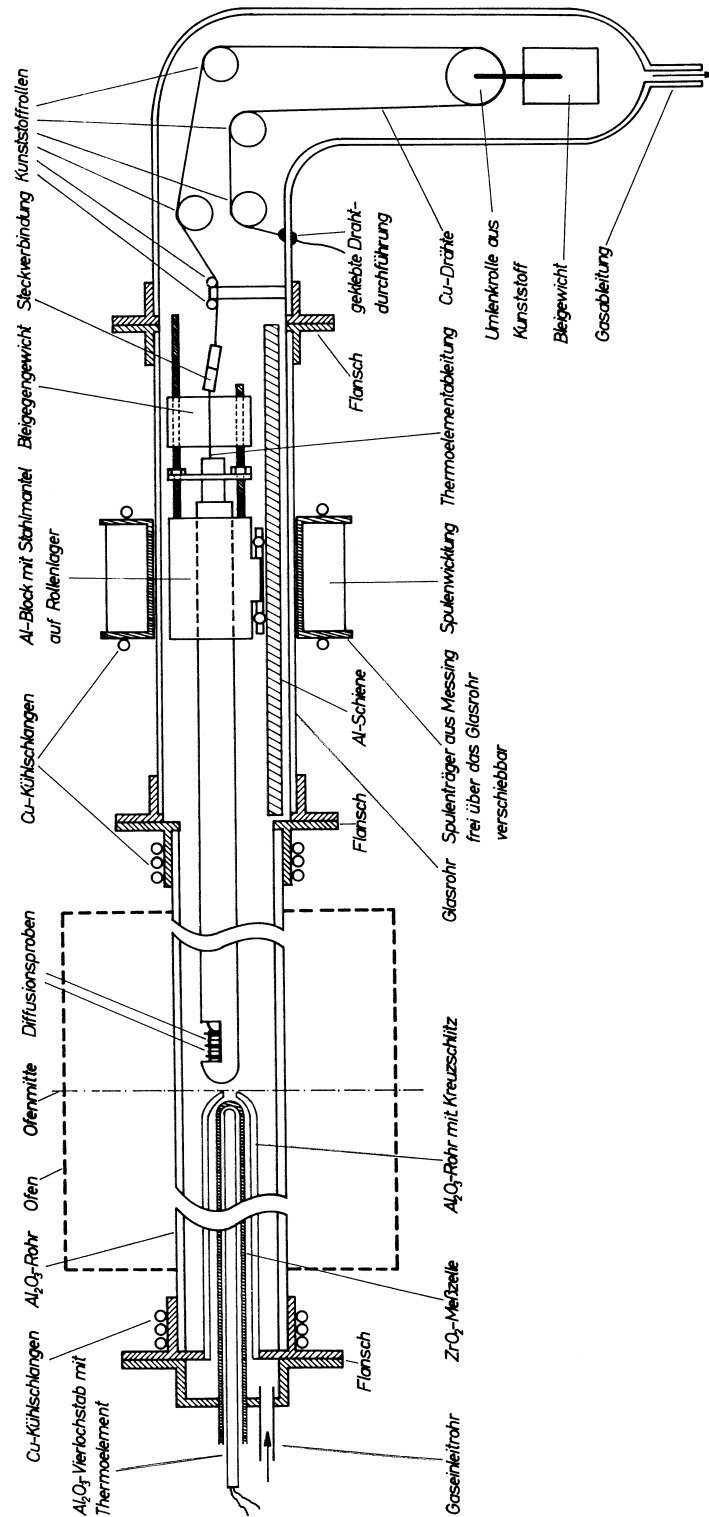


Abb. 3: Skizze der für die Diffusionsversuche am Magnetit verwendeten Apparatur (nicht maßstabgerecht).

Während des Diffusionsversuches wurde zusätzlich mit einem weiteren Thermoelement die Temperatur der Diffusionsproben gemessen. Das Einbringen der Halterungen zum Vortempern und zur Diffusionsglühung erfolgte mit Hilfe eines Schlittens, der durch einen Elektromagneten auf einer Schiene bewegt werden konnte. Weitere Einzelheiten der für die Diffusionsversuche am Magnetit verwendeten Apparatur sind der vorstehenden Abbildung 3 zu entnehmen.

4.3. Versuchsauswertung

Zunächst soll die Versuchsauswertung für die vorher geschilderte Probenanordnung bei den Diffusionsmessungen an (Co,Mg)O-Mischkristallen erläutert werden. Solange die Eindringtiefen kleiner als die Hälfte der Dicke der radioaktiv dotierten Tabletten sind, so gilt für die Konzentrationsverteilung folgende Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes:

$$c = \frac{c_0}{2} \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (72)$$

($x = 0$: Kontaktebene; $x > 0$ in nicht dotierter Tablette).

Falls der Kontakt zwischen zwei Tabletten gestört ist, so ist die Geschwindigkeit des Transports über die Kontaktebene zu berücksichtigen. Für eine Geschwindigkeitskonstante k lautet die entsprechende Gleichung dann ⁶⁸⁾:

$$c = \frac{c_0}{2} \cdot \left[\operatorname{erfc} y - \frac{x}{|x|} \cdot \exp \left[\frac{1}{|a|} + b^2 \right] \cdot \operatorname{erfc} (|y| + b) \right] \quad (73)$$

mit

$$a = \frac{D}{2k \cdot x}; \quad b = \frac{2k \cdot \sqrt{t}}{\sqrt{D}}; \quad y = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}; \quad \operatorname{erfc} \eta = 1 - \operatorname{erf} \eta$$

k = Geschwindigkeitskonstante für den Transport über die Kontaktebene in cm/sec

Konzentrationsprofile nach den Gleichungen 72 und 73 sind auf der folgenden Seite in Abbildung 4 dargestellt.

Da die Absorption der durch den Zerfall von Kobalt-60 entstehenden γ -Strahlen im Mischkristall (Co,Mg)O vernachlässigbar gering ist, was durch eine experimentelle Überprüfung

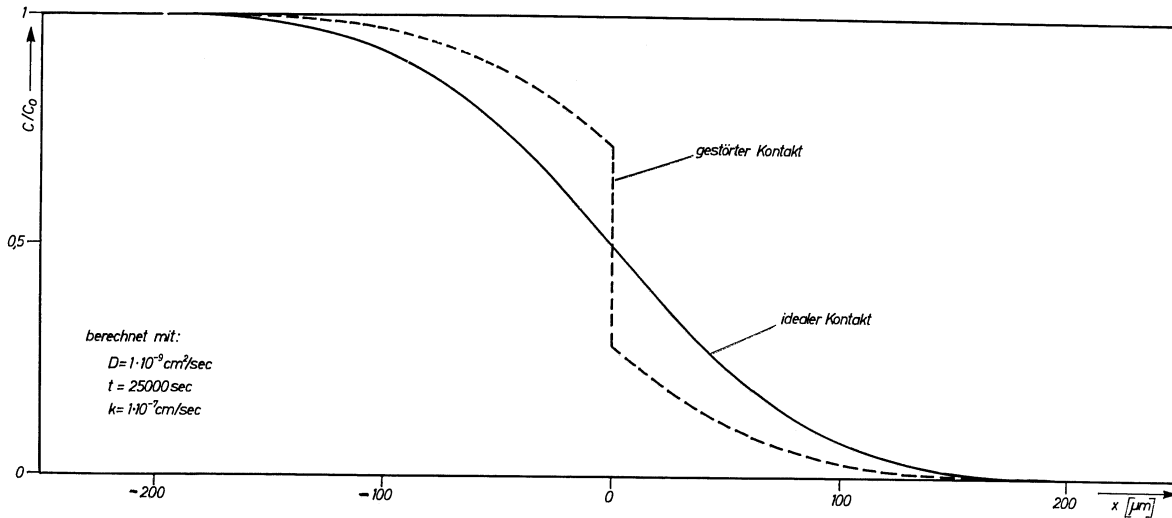


Abb. 4: Errechnete Konzentrationsverläufe für idealen und gestörten Kontakt.

gezeigt werden konnte, wurde die Auswertung auf der Messung von Restaktivitäten aufgebaut. Praktisch wurde dazu zunächst die radioaktiv dotierte Tablette mit einer dünnen Diamantsäge parallel zu den Kontaktflächen in der Mitte auseinandergeschnitten, wobei die nicht dotierten Tabletten fest daran angesintert waren. Dann wurden mit Hilfe einer Diamanttopfscheibe von der Seite der dotierten Probe ausgehend dünne Schichten abgefräst. Nach jedem Abtrag wurde die Restaktivität gemessen und der Abtrag mit Hilfe einer Meßuhr festgestellt, wobei relativ zu einer Markierung gemessen wurde um den Einfluß von Temperaturschwankungen weitgehend auszuschließen. Die Gestalt der so erhaltenen 'Abtragekurven' ist für die Fälle idealen und gestörten Kontakts in Abbildung 5 auf der nächsten Seite dargestellt.

Um aus den so erhaltenen Meßwerten jetzt Diffusionskoeffizienten zu berechnen, ist eine Integration der vorher angeführten Gleichungen erforderlich. Die Aktivität, das heißt die Zahl der Impulse pro Zeiteinheit, in einer gleichmäßig dotierten Probe mit der Querschnittsfläche F und der Dicke h beträgt:

$$A_0 = \gamma \cdot F \cdot h \cdot c_0 \quad (74)$$

γ = spezifische Aktivität

c_0 = Konzentration der Traceratome

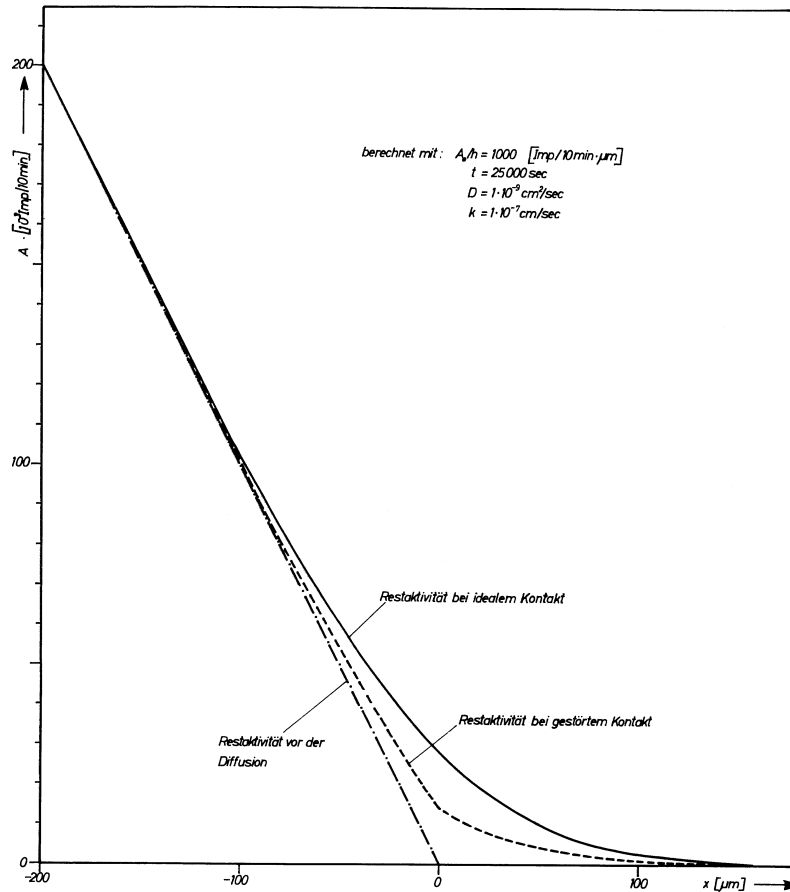


Abb. 5: Restaktivität als Funktion des Ortes x.

Die Restaktivität A einer Probe gleichen Querschnitts am Ort x beträgt:

$$A = F \cdot \gamma \cdot \int_x^{\infty} c(x,t) \cdot dx \quad (75)$$

Mit Hilfe der beiden vorstehenden Beziehungen und unter Verwendung von Gleichung 72 läßt sich folgender Ausdruck ableiten:

$$Z = \frac{A \cdot h}{A_0 \cdot x} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{y \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp(-y^2) - \operatorname{erfc} y \right] \quad (76)$$

mit

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}$$

Für den Fall des gestörten Kontaktes ergibt sich analog:

$$Z = \frac{A \cdot h}{A_o \cdot x} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{y \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp(-y^2) - \operatorname{erfc} y - a \cdot \operatorname{erfc} |y| + a \cdot \exp\left(\frac{1}{|a|} + b^2\right) \cdot \operatorname{erfc}(|y| + b) \right] \quad (77)$$

(Abkürzungen wie bei Gleichung 73).

Diese relativ unhandlichen Gleichungen lassen sich direkt nur schlecht bei der Auswertung von Meßergebnissen handhaben, es sei, man setzt eine Rechenanlage dazu ein. Für den Fall des ungestörten Kontaktes, der bei fast allen Versuchen realisiert war, wurde nach Gleichung 76 eine Wertetabelle in kleinen Schritten für Z als Funktion von y berechnet. Z selbst läßt sich leicht aus den Werten der experimentell ermittelten 'Abtragekurve' errechnen. A_o/h ist die Steigung der Tangente der Abtragekurve im Bereich $x \ll 0$. A ist die gemessene Restaktivität am Ort x. Mit Hilfe der Tabelle, der Diffusionszeit t und der Ortskoordinate x läßt sich für jeden Punkt der 'Abtragekurve' im Bereich des Diffusionsprofiles ein Diffusionskoeffizient berechnen. Aus dem Satz von Werten einer solchen Auswertung wird dann durch Mittelung der anzugebende Wert für den Diffusionskoeffizienten erhalten. Ergebnisse einer solchen Rechnung sind in Abbildung 6 dargestellt. Die Streuung wird zu den

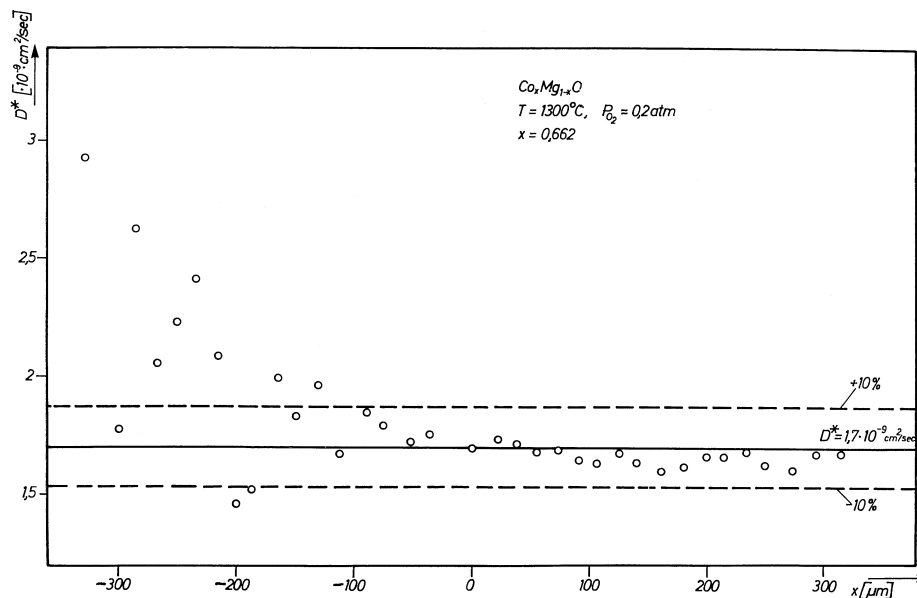


Abb. 6: Typisches Ergebnis der Berechnung von Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (76).

Randbereichen des Diffusionsprofils, besonders auf der Seite der dotierten Probe, größer, da sich hier die Zählstatistik stärker auswirkt.

Ist der Kontakt gestört, so liegen die nach der soeben erläuterten Auswertung erhaltenen Diffusionskoeffizienten zu tief, besonders in der Nähe der Kontaktebene. Um dies zu zeigen, wurden die berechneten 'Abtragekurven' in Abbildung 5 nach Gleichung 76 ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 7 dargestellt. Eine Auswertung bei gestörtem Kontakt ist möglich, wenn man dieser eine mittlere Geschwindigkeitskonstante für den Transport über die Kontaktebene zugrundelegt. Das Verfahren unter Benutzung von Gleichung 77 ist jedoch um einiges aufwendiger und in vertretbaren Zeiten nur unter Verwendung einer Rechenanlage möglich. Ausführlichere Betrachtungen hierzu wurden von Marquardt ⁶⁹⁾ angestellt.

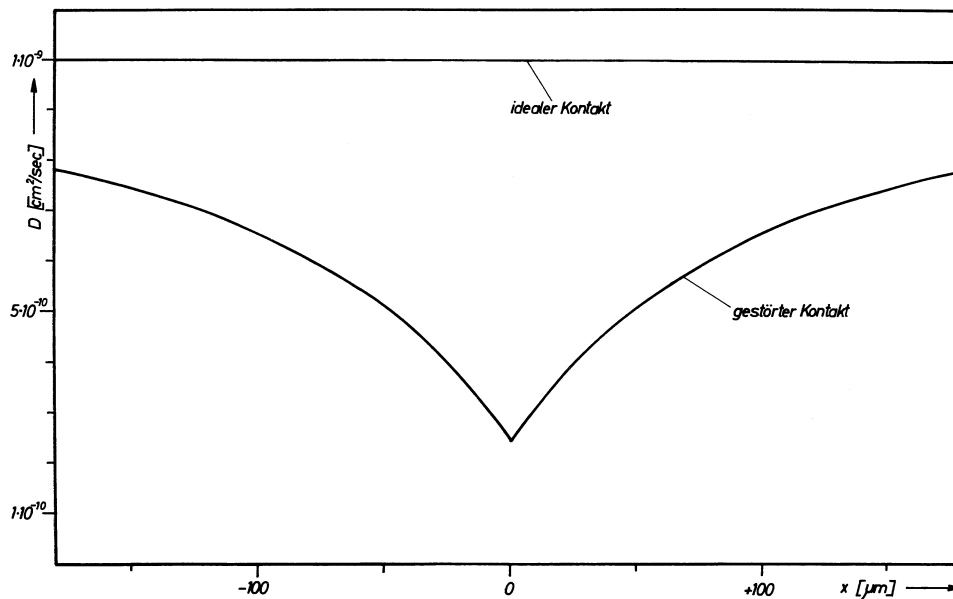


Abb. 7: Ergebnis der Auswertung der Restaktivitätskurven in Abb. 5 nach Gleichung (76).

Das für die polykristallinen Proben der Mischphase CoO-MgO verwendete Verfahren von Probenanordnung und Auswertung ist erforderlich, da einkristallines Material in geeigneter Größe nicht ohne erheblichen Aufwand herstellbar ist. Bei einer Direktauftragung oder Aufdampfen des radioaktiven

Isotops ist damit zu rechnen, daß ein Eindringen durch offenliegende Poren bereits vor dem eigentlichen Diffusionsversuch erfolgt. Infolge der dadurch nicht eindeutig definierten Anfangsbedingungen können sich dann verfälschte Ergebnisse ergeben.

Bei den Diffusionsmessungen am Magnetit wurde, wie schon angeführt, der Tracer direkt auf die Probenoberfläche aufgebracht. Unter der Voraussetzung, daß die aufgebrachte Schicht unendlich dünn ist, lautet die entsprechende Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes:

$$c = \frac{s}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 D \cdot t}\right) \quad (78)$$

s = aufgebrachte Tracermenge pro Flächeneinheit.

Eine experimentelle Überprüfung erbrachte auch für Magnetit das Ergebnis, daß bei nicht zu großen Eindringtiefen (< 500 µm) die Absorption der γ-Strahlen beim Zerfall des Eisen-59 nur einen Fehler von unter 1 % mit sich bringt. Daher wurde auch hier auf die Messung von Restaktivitäten zurückgegriffen. Durch Integration unter Vernachlässigung von Absorptionseinflüssen läßt sich zeigen, daß folgende Gleichung gilt:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right] \quad (79)$$

A = Restaktivität am Ort x

A₀ = Aktivität der Probe am Ort x = 0

Nach der gleichen Abtragechnik, die vorher kurz erläutert wurde, ergeben sich Abtragekurven, die den Halbprofilen in Abbildung 4 entsprechen. Mit Hilfe der tabellierten Fehlerfunktion wurden für jeden Punkt x > 0 Diffusionskoeffizienten berechnet. Ein typisches Ergebnis für vier verschiedene Proben eines Versuches ist in Abbildung 8 (siehe nächste Seite) dargestellt.

Die Abweichungen bei kleinen x-Werten in Abbildung 8 treten bei fast allen Versuchen stets in der gleichen Richtung auf. Eine mögliche Ursache hierfür könnten Verdampfungseffekte sein. Da es für ein Tracer-Teilchen, das einmal weit genug in den Kristall eindiffundiert ist, ziemlich gleichgültig

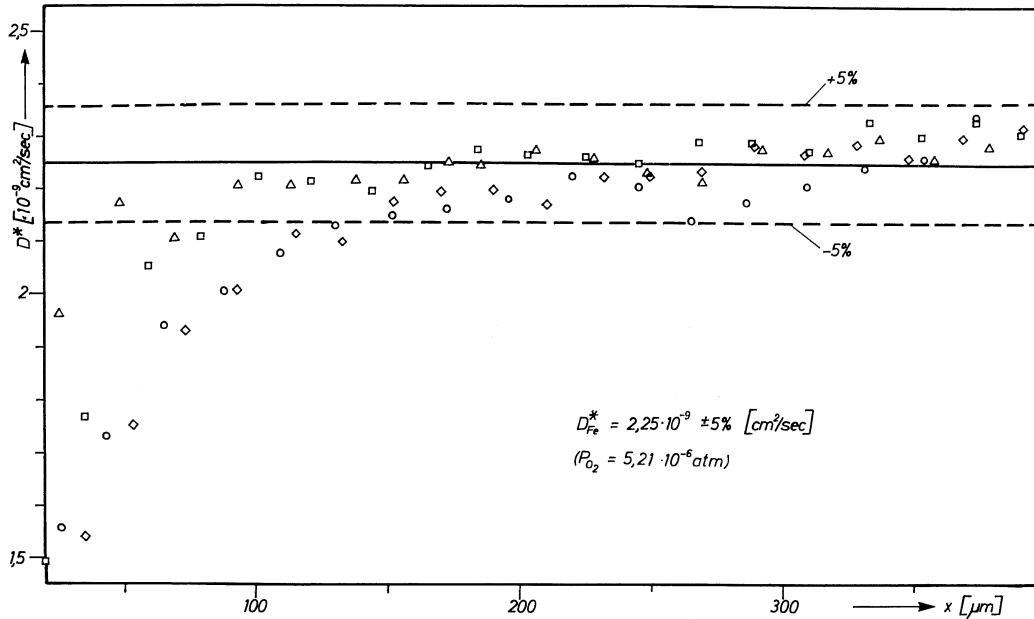


Abb. 8: Typisches Ergebnis der Berechnung von Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (79) (vier Proben abgetragen und ausgewertet).

ist, wenn sich Randbedingungen an der Oberfläche durch Verdampfung oder Kondensation vorher verdampfter Teilchen um einige Prozente ändern, thermodynamisches Gleichgewicht im Kristallinneren natürlich vorausgesetzt, können die Werte bei größeren Eindringtiefen als richtig angesehen werden und die beobachteten Abweichungen bei kleinen Eindringtiefen unberücksichtigt bleiben.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

5.1.1. Eigene Ergebnisse im Vergleich zu denen anderer Autoren

Am Mischkristall $(\text{Co},\text{Mg})\text{O}$ wurde bei 1300°C an Luft bei fünf verschiedenen Zusammensetzungen der Kobalttracerdiffusionskoeffizient gemessen. Dazu wurde die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebene Restaktivitätsmethode benutzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 zusammen mit denen von Marquardt⁶⁹⁾ nach dem gleichen Verfahren bei 1100 und 1200°C erhaltenen Werten dargestellt. Die Kobalttracerdiffusionskoeffizienten nehmen danach mit steigendem Magnesium-

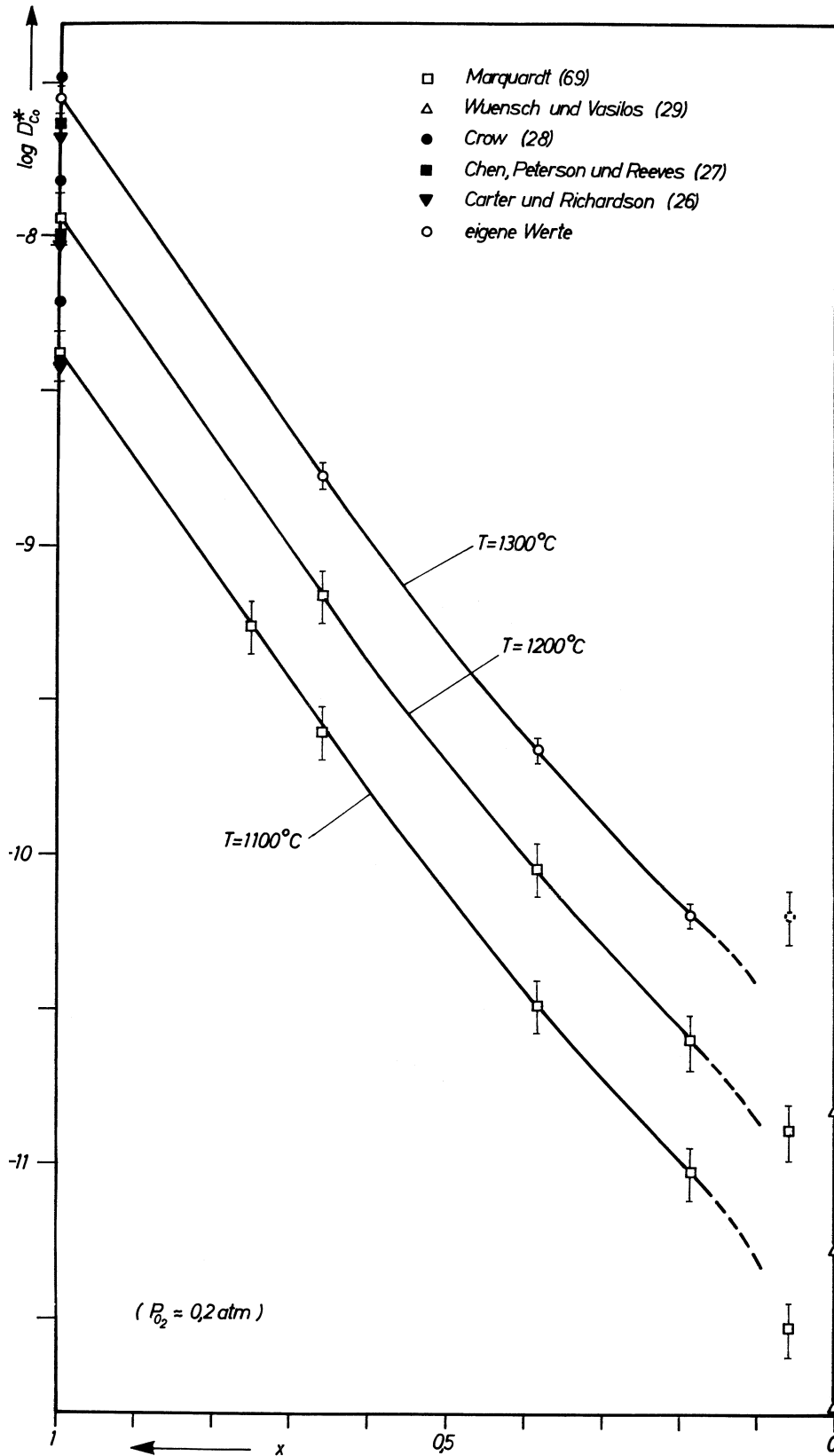


Abb.9: Co-Tracerdiffusionskoeffizienten in $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen.

oxidgehalt etwa exponentiell ab. Es ergibt sich eine andere exponentielle Abhängigkeit als bei der Leerstellenkonzentration. Gründe dafür sind das Auftreten von Korrelations-effekten und wahrscheinlich die bereits diskutierte Änderung des elektrischen Charakters der Leerstellen mit der Zusammensetzung. Die Aktivierungsenergie für die Kobaltdiffusion im Mischkristall (Co,Mg)O ist keine signifikante Funktion der Mischkristallzusammensetzung. Es ergibt sich ein Wert von etwa 41000 cal/Mol, vergleichbar mit ca. 38000 cal/Mol nach Chen, Peterson und Reeves ²⁷⁾ für die Kobaltdiffusion im Kobaltoxid, beziehungsweise mit etwa 36000 cal/Mol nach Crow ²⁸⁾, ebenfalls für die Diffusion von Kobalt im Kobaltoxid. Messungen von Wuensch und Vasilos ²⁹⁾ für die Kobaltdiffusion im Magnesiumoxid ergaben eine Aktivierungsenergie von ca. 47000 cal/Mol, die allerdings nicht direkt vergleichbar ist, da die Leerstellenkonzentration nicht mehr nach Gleichung 13 festgelegt wird. Die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten sind erst recht nicht zu vergleichen, da hierzu die Leerstellenkonzentration, einen Leerstellendiffusionsmechanismus vorausgesetzt, bekannt sein müßte. Einen Hinweis, daß tatsächlich ein Leerstellendiffusionsmechanismus vorliegt, liefern die um Größenordnungen streuenden Werte der Magnesiumtracerdiffusionskoeffizienten im Magnesiumoxid, die später noch angeführt werden. Mit steigender Reinheit sinken diese Werte stark ab. Dies legt den Schluß nahe, daß die Konzentration von Leerstellen im Magnesiumoxid weitgehend durch Verunreinigungen bestimmt wird und damit die Größe der Diffusionskoeffizienten.

Vergleicht man die in dieser Arbeit gemessenen Kobalttracerdiffusionskoeffizienten mit denen von Chen, Peterson und Reeves ²⁷⁾ beziehungsweise von Carter und Richardson ²⁶⁾, so liegen deren Werte um etwa 15 % niedriger. Der entsprechende Wert von Crow ²⁸⁾, mit Hilfe von $D_{Co}^* \propto a_{O_2}^{1/4}$ auf $P_{O_2} = 0,2$ atm umgerechnet, liegt um etwa 15 % höher als der eigene Wert. Da in den zitierten Arbeiten an Kobaltoxideinkristallen gemessen wurde, ist es sicher, daß die eigenen Ergebnisse Volumendiffusionsvorgängen zugeordnet werden können. Für die Ergebnisse im Mischkristall bis etwa

15 Mol % Kobaltoxid sollte dies auch gelten, da die Korngrößen etwa die gleichen wie bei den Kobaltoxidproben waren und Poren etwa gleicher Größe und Gestalt vorlagen. Für die Versuche an Proben mit 6 Mol % Kobaltoxid ist diese Aussage nicht möglich, da hier die Körner wesentlich kleiner waren. Es ist daher mit dem Auftreten von Korngrenzendiffusion in größerem Umfange zu rechnen. Da die Leerstellenkonzentration im Mischkristall (Co,Mg)O mit sinkendem Kobaltoxidgehalt etwa exponentiell abfällt, ist bei kleinen Kobaltoxidgehalten mit dem Einfluß von Verunreinigungen auf die Leerstellenkonzentration zu rechnen. Dies scheint neben dem Vorliegen von Korngrenzendiffusion bei den Messungen bei 6 Mol % Kobaltoxid der Fall zu sein. Der Einfluß von Verunreinigungen sollte bei allen anderen Proben vernachlässigbar sein. Dies folgt aus der Tatsache, daß bei Messungen von Marquardt⁶⁹⁾ an nach dem gleichen Verfahren und mit den gleichen Ausgangssubstanzen hergestellten Proben und an heißgepreßten Proben aus spektralreinen Ausgangssubstanzen bei 1200 °C und ca. 38 Mol % Kobaltoxid keine nennenswerten Abweichungen für den Kobaltracerdiffusionskoeffizienten auftraten.

5.1.2. Modellrechnung am System CoO-NiO

Um aus den gemessenen Kobaltracerdiffusionskoeffizienten Sprungfrequenzen zu berechnen, ist die Kenntnis von Korrelationsfaktoren nötig. Diese können durch die Messung von Magnesiumtracerdiffusionskoeffizienten ermittelt werden. Da solche Messungen bisher nicht durchgeführt wurden, soll versucht werden, mit geeigneten Annahmen zu Werten für Korrelationsfaktoren zu gelangen.

Im Mischkristall (Co,Ni)O, der hinsichtlich Fehlordnung, thermodynamischer Eigenschaften und Struktur qualitativ mit dem Mischkristall (Co,Mg)O vergleichbar ist, wurden sowohl die Kobalt- als auch die Nickeltracerdiffusionskoeffizienten als Funktion der Mischkristallzusammensetzung gemessen. Dies sollte erlauben, Rückschlüsse auf geeignete Annahmen zur Berechnung von Korrelationsfaktoren im Mischkristall (Co,Mg)O zu erhalten. Als Annahmen bieten sich

nach den Gleichungen 60 und 62 konstante Verhältnisse der Tracerdiffusionskoeffizienten oder aber der Sprungfrequenzen an.

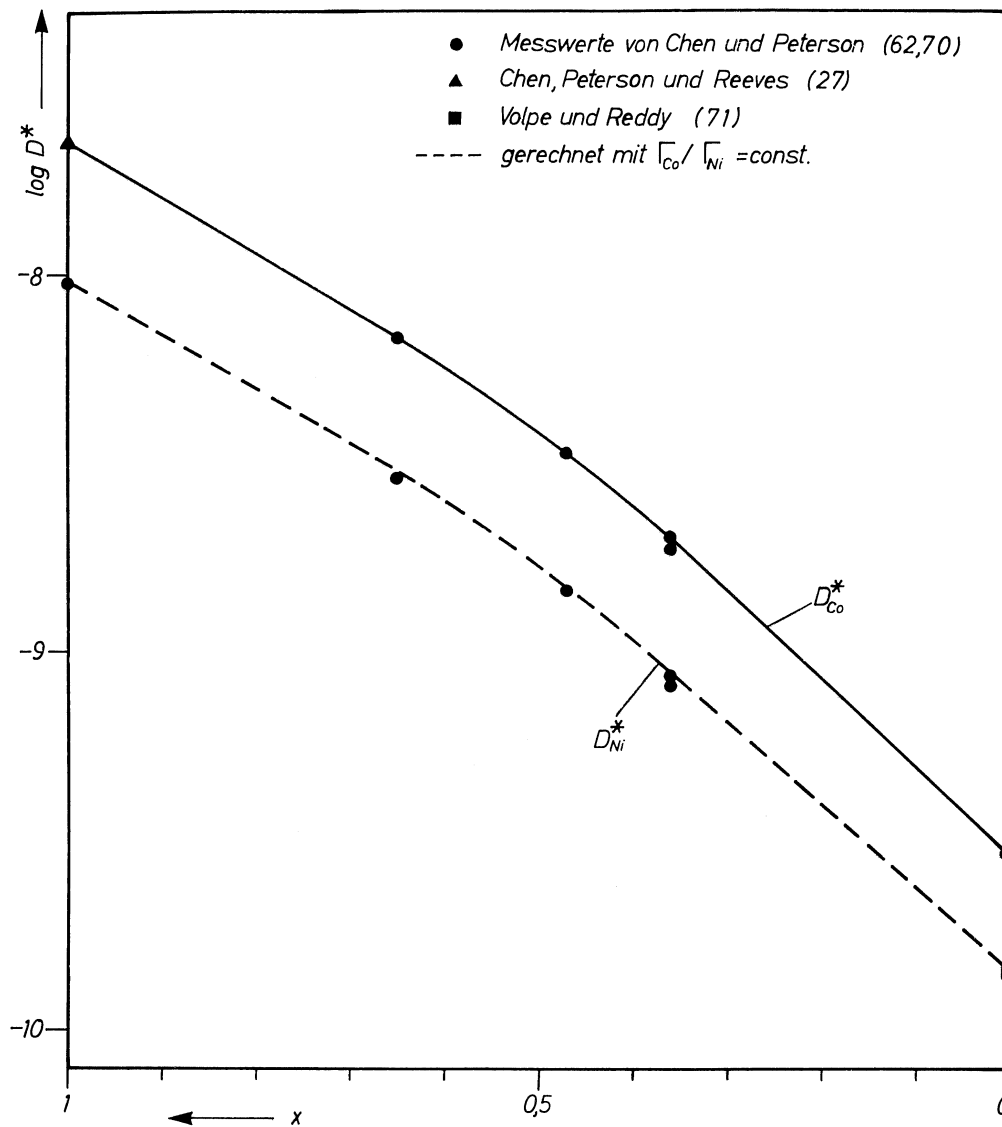


Abb. 10: Co- und Ni-Tracerdiffusionskoeffizienten in $Co_xNi_{1-x}O$ bei $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft.

Nach den in Abbildung 10 angeführten Meßwerten ergeben sich die Verhältnisse D_{Co}^*/D_{Ni}^* zu 2,4 im Kobaltoxid, beziehungsweise zu 2,07 im Nickeloxid. Für die Verhältnisse der Sprungfrequenzen Γ_{Co}/Γ_{Ni} ergibt sich unter Berücksichtigung von Korrelations-effekten 2,81 im Kobaltoxid, beziehungsweise 3,03 im Nickeloxid. Aus den angegebenen Werten folgt, daß die Annahme eines konstanten Verhältnisses der Sprungfrequenzen

wahrscheinlich vernünftiger als die eines konstanten Verhältnisses der Tracerdiffusionskoeffizienten ist, zumal es sich bei den Sprungfrequenzen um elementare Größen handelt. Legt man das Verhältnis der Sprungfrequenzen zu 2,81 durch die Meßwerte für die Kobalt- und Nickeldiffusion im Kobaltoxid fest, so lassen sich nach Gleichung 62 die Korrelationsfaktoren für die Kobalt- und Nickeldiffusion im Mischkristall berechnen. Mit Hilfe von Gleichung 63 und den berechneten Korrelationsfaktoren für die Nickeldiffusion lassen sich unter Verwendung der gemessenen Kobalttracerdiffusionskoeffizienten im Mischkristall Werte für Nickeltracerdiffusionskoeffizienten als Funktion der Mischkristallzusammensetzung berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abbildung 10 dargestellt. Es steht in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten für die Nickeldiffusion. Daher sollte eine solche Rechnung auch für den Mischkristall (Co,Mg)O eine brauchbare Methode zur Abschätzung von Magnesiumdiffusionsdaten sein.

5.1.3. Korrelationsfaktoren und Magnesiumtracerdiffusionskoeffizienten in (Co,Mg)O

Von Yurek und Schmalzried⁶⁴⁾ wurden bei 1300 °C an Luft Interdiffusionsversuche am System CoO-MgO durchgeführt. Bei diesen Messungen traten lokal Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht auf. Am kleinsten sind diese Abweichungen in der Nähe der reinen Komponenten, also bei sehr hohen oder sehr kleinen Kobaltoxidgehalten. Die Extrapolation der Daten von Yurek und Schmalzried bei hohen Kobaltoxidgehalten zum reinen Kobaltoxid ergibt einen Wert für den Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} von $5,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Wert muß gleich dem Tracerdiffusionskoeffizienten des Magnesiums sein (siehe Gleichungen 70 und 71). Mit diesem Wert und dem gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten des Kobalts im Kobaltoxid ergibt sich nach Gleichung 61 der Korrelationsfaktor für die Magnesiumdiffusion im Kobalt oxid zu 0,956. Das Verhältnis der Sprungfrequenzen $\Gamma_{\text{Co}}/\Gamma_{\text{Mg}}$ beträgt dann etwa 6. Dieses Verhältnis der Sprungfrequenzen

wurde nun analog der Rechnung im Mischkristall (Co,Ni)O für die Berechnung von Korrelationsfaktoren der Kationen nach Gleichung 62 als Funktion der Mischkristallzusammensetzung benutzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Zusätzlich wurden mit Gleichung 64 aus den

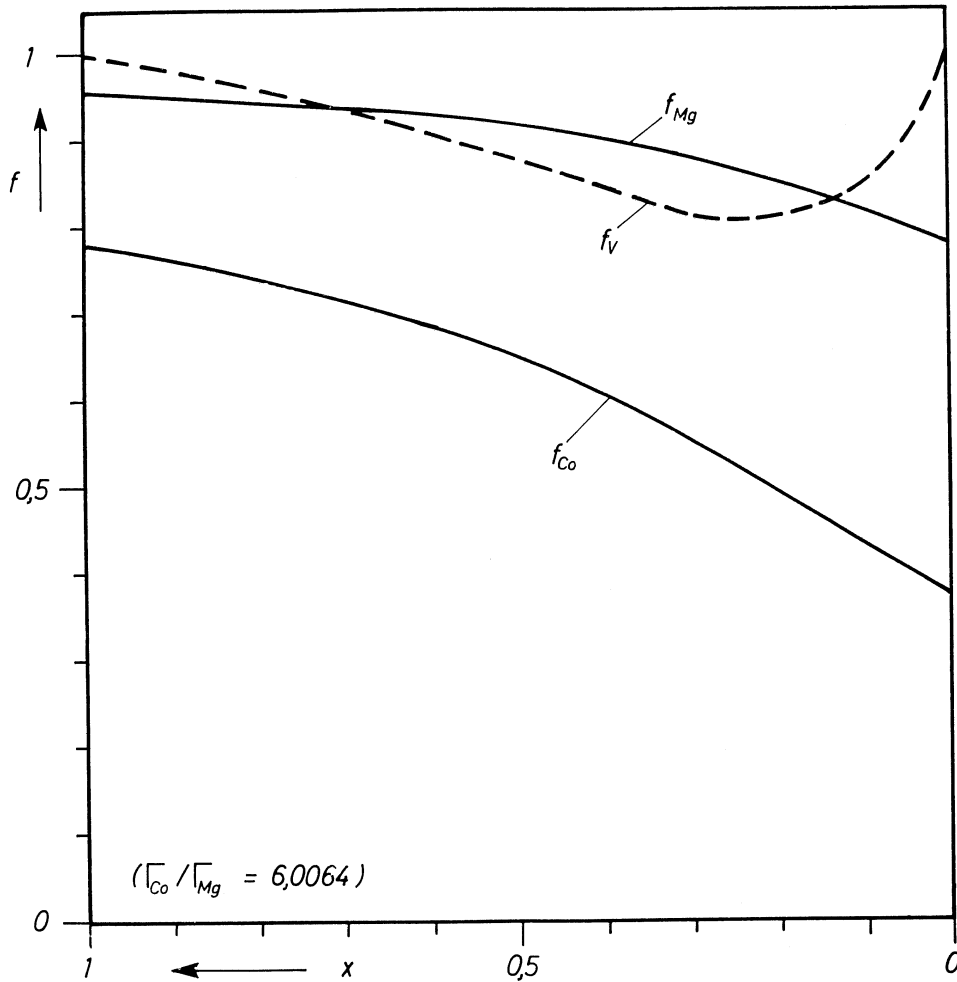


Abb. 11: Berechnete Korrelationsfaktoren in $Co_xMg_{1-x}O$ bei $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Korrelationsfaktoren der Kationen die Korrelationsfaktoren der Leerstellen als Funktion der Mischkristallzusammensetzung berechnet und ebenfalls in Abbildung 11 eingetragen. Mit sinkendem Kobaltoxidgehalt ist im Mischkristall (Co,Mg)O die Bewegung der Kobaltionen immer stärker korreliert, da die Zahl der im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates transportunwirksamen Rücksprünge steigt. Im reinen Magnesium-

oxid sind schließlich nur noch 37 % aller Sprünge der Kobaltionen transportwirksam. Umgekehrt ist die Bewegung der Magnesiumionen mit steigendem Kobaltoxidgehalt im Mischkristall immer weniger korreliert als im reinen Magnesiumoxid, so daß in reinem Kobaltoxid nur noch ca. 4 % der Sprünge transportunwirksam sind, im Gegensatz zu etwa 22 % im reinen Magnesiumoxid. Der Korrelationsfaktor der Leerstellen durchläuft als Funktion der Zusammensetzung des Mischkristalls (Co,Mg)O ein Minimum bei einem Kobaltoxidgehalt von etwa 25 Mol %. Die effektive Sprungfrequenz beträgt hier noch 80 % der elementaren, das heißt 20 % aller Sprünge der Leerstellen sind transportunwirksam im Sinne des mittleren Verschiebungsquadrates.

Mit Kenntnis der Korrelationsfaktoren können jetzt die Tracerdiffusionskoeffizienten von Magnesium analog der Berechnung der Nickeldiffusionskoeffizienten im vorausgehenden Abschnitt als Funktion der Zusammensetzung berechnet werden. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Abbildung 12 (siehe nächste Seite) in Vergleich zu den gemessenen Kobalttracerdiffusionskoeffizienten dargestellt. Das Verhältnis D_{Co}^*/D_{Mg}^* beträgt im Kobaltoxid 4,91 und im Mischkristall (Co,Mg)O bei 20 Mol % Kobaltoxid 3,47. Für reines Magnesiumoxid läßt sich nach Gleichung 63 dieses Verhältnis zu 2,81 berechnen. Vergleicht man diesen Wert mit den Verhältnissen, die sich aus den Kobalttracerdiffusionskoeffizienten im Magnesiumoxid nach Wuensch und Vasilos²⁹⁾ und den in Abbildung 12 zitierten Meßergebnissen verschiedener Autoren für die Diffusion von Magnesium im Magnesiumoxid ergeben, so findet man nur unter Verwendung des Wertes nach Harding und Price³¹⁾ in etwa eine Übereinstimmung ($D_{Co}^*/D_{Mg}^* = 3,31$). Ursache dafür ist, daß die Größe von Diffusionskoeffizienten im Magnesiumoxid bei 1300 °C weitgehend durch Verunreinigungen bestimmt wird und die angeführten Diffusionsdaten an verschiedenen reinen Magnesiumoxid-Kristallen erhalten wurden. Ausführliche Betrachtungen dazu wurden von Wuensch⁷²⁾ durchgeführt.

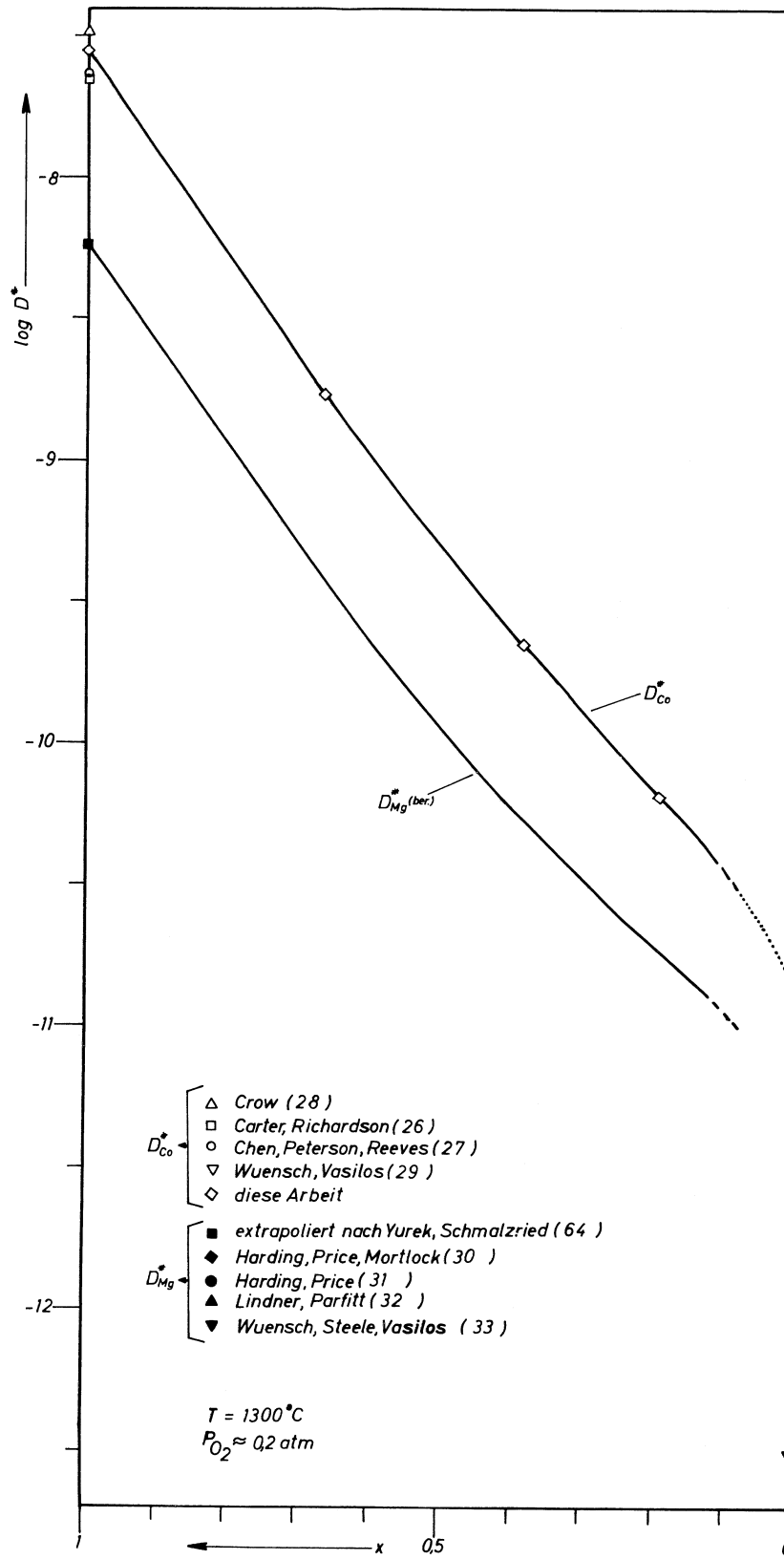


Abb. 12: Co- und Mg-Tracerdiffusionskoeffizienten in $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$.

5.1.4. Kationensprungfrequenzen in Mischkristall (Co,Mg)O

Nachdem die Korrelationsfaktoren im vorausgegangenen Abschnitt angegeben wurden, ist es möglich, Kationensprungfrequenzen zu berechnen, wenn die Konzentration der Leerstellen bekannt ist. Im Temperaturbereich zwischen 940 und 1200 °C wurden von Schwier, Dieckmann und Schmalzried ⁸⁾ Leerstellenkonzentrationen im Mischkristall (Co,Mg)O als Funktion von Zusammensetzung und Sauerstoffpartialdruck gemessen. Diese Werte wurden hier auf 1300 °C ($P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$) extrapoliert; sie sind in Abbildung 13 angeführt. Bis etwa 15 Mol % Kobaltoxid fällt die Leerstellenkonzentration exponentiell mit sinkendem Kobaltoxidgehalt ab und nimmt anschließend noch stärker ab.

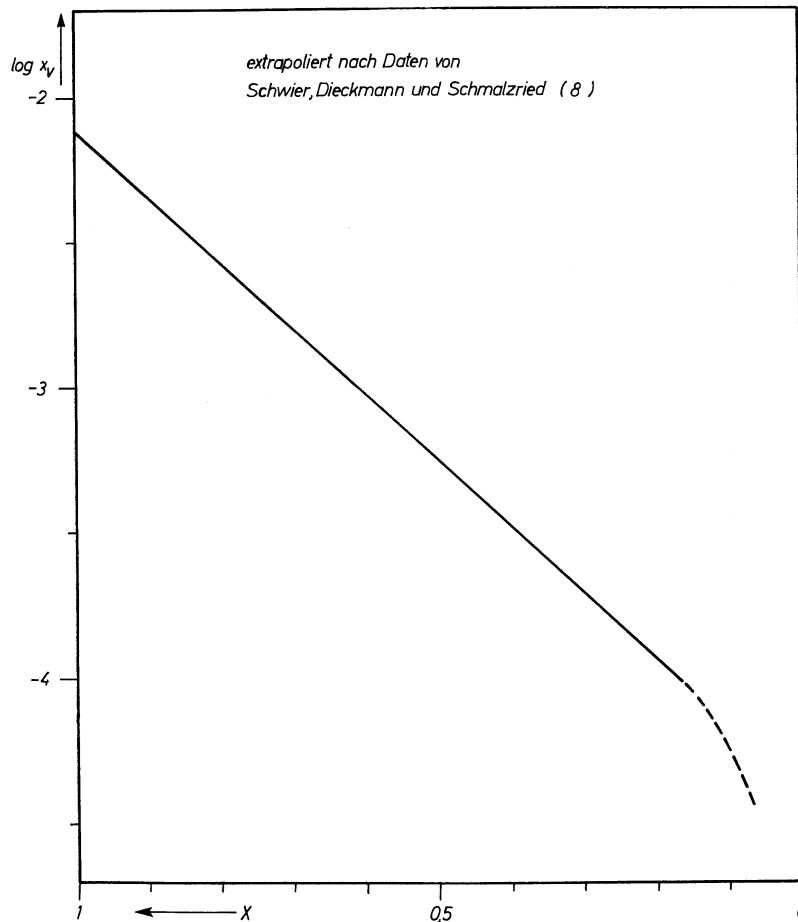


Abb. 13: Konzentration von Leerstellen im Kationenteilgitter in $Co_xMg_{1-x}O$ bei $T = 1300 \text{ °C}$ und $P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$.

Die Sprunglänge, das heißt der Abstand zwischen zwei Kationenplätzen, ändert sich im Mischkristall mit der Zusammensetzung um maximal 1 %¹⁸⁾. Dies konnte durch eigene Röntgenmessungen bestätigt werden. Zur Berechnung der Sprungfrequenzen wurde daher vereinfachend eine mittlere Sprunglänge von $a = 2,996 \text{ \AA}$ verwendet. Unter Verwendung der gemessenen Kobalttracerdiffusionskoeffizienten, der mittleren Sprunglänge a , den berechneten Korrelationsfaktoren für die Kobaltionen und den extrapolierten Werten für die Leerstellenkonzentration wurden nach Gleichung 41 die Sprungfrequenzen der Kobaltionen bei 1300 °C berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Sprungfrequenzen der Magnesiumionen wurden ebenfalls eingezeichnet ($\Gamma_{\text{Co}}/\Gamma_{\text{Mg}} \approx 6$).

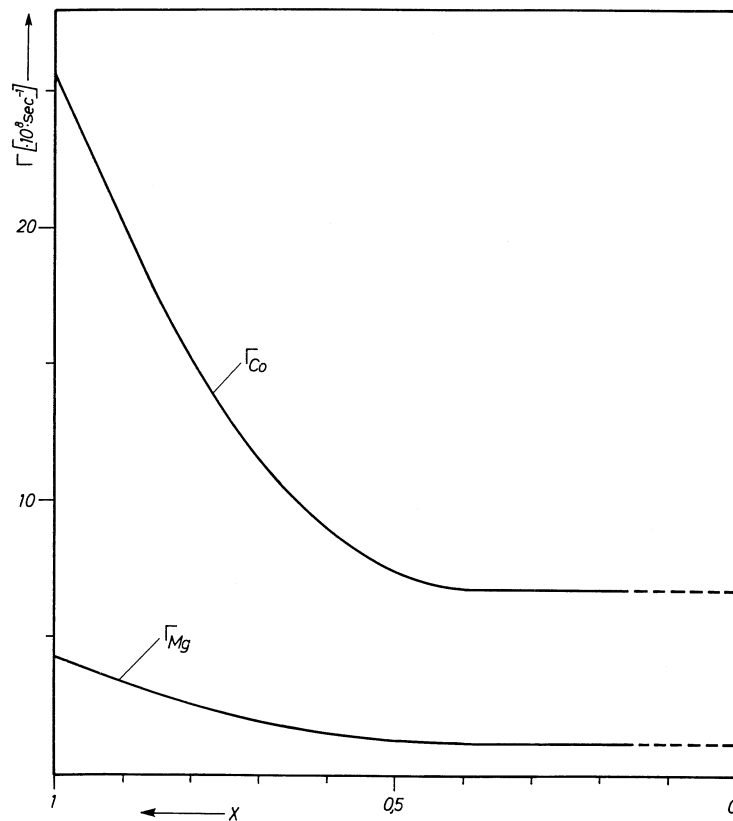


Abb. 14: Kationensprungfrequenzen in $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ bei $T = 1300 \text{ °C}$.

Mit sinkendem Kobaltoxidgehalt im Mischkristall erniedrigen sich die Werte der Sprungfrequenzen, bis sie bei etwa 40 Mol % Kobaltoxid einen etwa konstanten Wert annehmen. Die mittlere Ladungszahl der Leerstellen λ ist im Kobaltoxid gleich 1

und steigt mit sinkendem Kobaltoxidgehalt im Mischkristall bis auf 2 an und bleibt bei noch kleineren Kobaltoxidgehalten konstant⁷³⁾. Daraus könnte geschlossen werden, daß die nach den Gleichungen 2 beziehungsweise 3 formulierten einfach negativ geladenen Leerstellen eine höhere Sprungfrequenz besitzen als zweifach geladenen Leerstellen und daß die Sprungfrequenz der zweifach geladenen Leerstellen bei hohen Magnesiumoxidgehalten etwa konstant ist. Nach den zu Beginn dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen zur Wechselwirkung zwischen Punktfehlstellen und Kationen ist diese Argumentation jedoch nicht zwingend. Falls keine einfach geladenen Leerstellen existieren sollten, also die durchgeführte Rechnung nach der Debye-Hückel-Theorie in etwa gültig wäre, könnte diese Interpretation nicht aufrecht erhalten werden. Zur Erklärung der gefundenen Abhängigkeit könnte die bereits diskutierte 'Resonanz' dienen, das heißt die Änderung des elektronischen Charakters von Leerstellen mit der Mischkristallzusammensetzung. Eine Entscheidung, wodurch die zu beobachtende Abhängigkeit der Kationensprungfrequenzen von der Mischkristallzusammensetzung verursacht wird, kann nicht getroffen werden. Daß die Kationensprungfrequenzen bei hohen Magnesiumoxidgehalten einen konstanten Wert annehmen, erscheint als vernünftig, da die 'Resonanz' immer schwächer wird, nur noch eine Leerstellenart auftritt und das in Bezug auf die Fehlordnung 'inerte' Magnesiumion mehr und mehr in der Konzentration dominiert.

Nimmt man an, daß auch bei 1100 und 1200 °C die Sprungfrequenzen der Kationen bei kleinen Kobaltoxidgehalten im Mischkristall (Co,Mg)O einen konstanten Wert annehmen, so folgt unter Verwendung der Meßergebnisse von Marquardt⁶⁹⁾, daß dies etwa bei einem Verhältnis der Sprungfrequenzen Γ_{Co}/Γ_{Mg} von 6 der Fall ist und zwar in etwa bei den gleichen Zusammensetzungen wie bei 1300 °C. Also müßten auch bei 1100 und 1200 °C die in dieser Arbeit berechneten Korrelationsfaktoren gelten. Unter Verwendung dieser Korrelationsfaktoren, der Meßwerte von Marquardt und den entsprechenden Leerstellenkonzentrationen nach Schwier, Dieckmann und Schmalzried⁸⁾ lassen sich dann die Kationensprungfrequen-

zen auch bei diesen Temperaturen berechnen, wie auch Magnesiumtracerdiffusionskoeffizienten. Ermittelt man aus den Werten der Kationensprungfrequenzen dieser Arbeit und den für 1100 und 1200 °C abgeschätzten Werten Aktivierungsenergien für die Kobaltkationensprungfrequenzen, so ergeben sich Werte von ca. 33500 cal/Mol im Kobaltoxid und ca. 29500 cal/Mol bei Molenbrüchen $x \leq 0,4$. Trägt man die Aktivierungsenergien als Funktion der Mischkristallzusammensetzung auf, so ergibt sich ein ähnliches Bild, wie bei der Darstellung der Kationensprungfrequenzen als Funktion der Mischkristallzusammensetzung. Zahlenwerte zu diesen Rechnungen sind der Diplomarbeit von Marquardt ⁶⁹⁾ zu entnehmen.

5.1.5. Leerstellendiffusion in $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

Wie im theoretischen Teil dieser Arbeit gezeigt wurde, läßt sich der Leerstellendiffusionskoeffizient bei gegebener Mischkristallzusammensetzung als Funktion der Kationentracerdiffusionskoeffizienten und der Leerstellenkonzentration darstellen (siehe Gleichung 53). Da diese Größen aus Messungen beziehungsweise aus vorausgegangenen Rechnungen bekannt sind, läßt sich der Leerstellendiffusionskoeffizient berechnen. Ergebnisse einer solchen Rechnung sind in Abbildung 15 eingetragen (siehe nächste Seite). Vergleicht man den erhaltenen Wert im Kobaltoxid mit dem von Biegun, Fryt und Mrowec ⁷⁴⁾, so ergibt sich gute Übereinstimmung.

Zur Ermittlung von Leerstellendiffusionskoeffizienten werden meistens Relaxationsmessungen durchgeführt. Um die aus solchen Experimenten resultierenden Werte des chemischen Diffusionskoeffizienten der Leerstellen mit dem oben angeführten Diffusionskoeffizienten der Leerstellen vergleichen zu können, ist die Kopplung von Leerstellen- und Defektelektronenflüssen bei der Gleichgewichtseinstellung zu berücksichtigen. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Diffusionskoeffizienten wurde im Abschnitt 3.3. hergeleitet. Die zur Umrechnung erforderliche mittlere Ladungszahl der Leerstellen ist der Diplomarbeit von Dieckmann ⁷³⁾ zu entnehmen. Werte der durch die angeführte Umrechnung erhaltenen

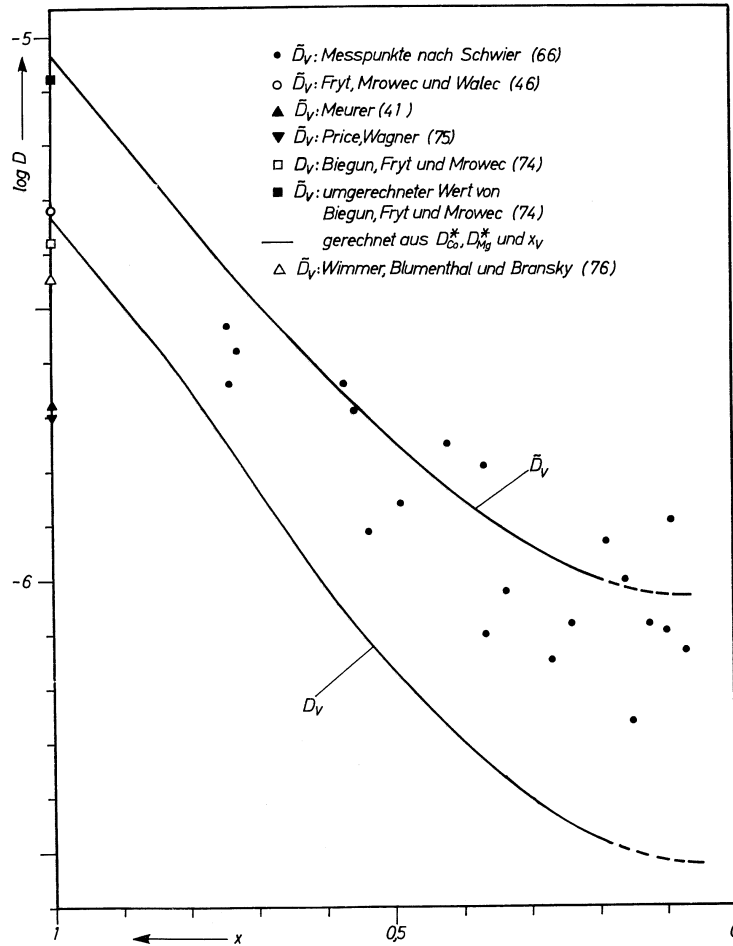


Abb. 15: Leerstellendiffusionskoeffizienten in $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ bei $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

chemischen Diffusionskoeffizienten der Leerstellen sind ebenfalls in Abbildung 15 aufgeführt. In diese Abbildung wurden weiterhin Meßwerte von Schwier⁶⁶⁾ eingetragen⁺. Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den stark streuenden Werten von Schwier ist erstaunlich gut, besonders wenn man berücksichtigt, welche Annahmen und wieviele verschiedene Meßergebnisse in die Berechnung der chemischen Diffusionskoeffizienten der Leerstellen eingegangen sind. Die eingezeichneten Werte von Schwier stellen Mittelwerte über in der Regel vier Relaxationsversuche dar; die chemischen Diffusionskoeffizienten der Leerstellen sind nach den Auswertungsunterlagen von Schwier zeitabhängig, wie dies auch bei den

⁺ Ein Teil dieser Meßwerte ist nicht in der Dissertation von Schwier enthalten; sie wurden seinen Auswertungsunterlagen entnommen.

Messungen von Price und Wagner ⁷⁵⁾ am Kobaltoxid der Fall war.

Eine Übereinstimmung des berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten der Leerstellen mit gemessenen Werten am Kobaltoxid ist nur größenordnungsmäßig vorhanden. Alle in der Literatur angegebenen Werte liegen niedriger. Der wohl zuverlässigste Wert aller angegebenen ist der von Wimmer, Blumenthal und Bransky ⁷⁶⁾. Er liegt um den Faktor 2,5 tiefer als der berechnete Wert. Ursache dafür könnte das Auftreten einer, relativ zum Diffusionsprozeß, langsamen Phasengrenzreaktion bei der Gleichgewichtseinstellung während der Relaxationsmessungen sein. Dies ist jedoch bei den Messungen von Wimmer, Blumenthal und Bransky nach deren eigenen Angaben auszuschließen. Nur mit der Annahme, daß die zur Rechnung verwendete Leerstellenkonzentration um 50 % zu klein ist und der gemessene Kobalttracerdiffusionskoeffizient um etwa 20 % zu groß ist, ist eine Übereinstimmung zu erzielen. Dies kann jedoch beides nicht der Fall sein. Berücksichtigt man die maximal möglich erscheinenden Fehler (ca. 20 % bei der Leerstellenkonzentration und ca. 10 % beim Kobalttracerdiffusionskoeffizienten), so ergibt sich noch immer ein Faktor von 1,8, um den der errechnete Wert höher liegt. Eine Begründung hierfür kann nicht gegeben werden.

5.1.6. Interdiffusionsdaten im System CoO-MgO

Führt man bei eingestelltem thermodynamischen Gleichgewicht am System CoO-MgO einen Interdiffusionsversuch durch, so hängt der sich aus dem Konzentrationsprofil mit Hilfe der Matano-Auswertung ergebende Interdiffusionskoeffizient nach Gleichung 70 mit den Tracerdiffusionskoeffizienten der Kationen zusammen, wie von Yurek und Schmalzried ⁶⁴⁾ gezeigt wurde. Ist die Voraussetzung lokalen thermodynamischen Gleichgewichts nicht erfüllt, wie zum Beispiel durch vom Gleichgewichtswert abweichende Leerstellenkonzentrationen, so gilt die 'Darken'sche Beziehung' nicht mehr. Dies war bei den schon angeführten Interdiffusionsversuchen von

Yurek und Schmalzried der Fall. Bestehen keine Möglichkeiten, Punktfehlstellen im Kristall auf- oder abzubauen, so ergibt sich durch Gleichsetzung der verschiedenen Kationenflüsse, daß Gleichung 71, die Nernst-Planck-Beziehung, den Zusammenhang zwischen Interdiffusionskoeffizient und Kationentracerdiffusionskoeffizienten richtig beschreibt, wie von Schmalzried ⁷⁾ gezeigt wurde. In diese Gleichung sind die Tracerdiffusionskoeffizienten bei den jeweiligen Mischkristallzusammensetzungen für die jeweilig vorhandenen Leerstellenkonzentrationen einzusetzen, die jedoch nicht bekannt sind. Nach beiden angeführten Gleichungen wurden mit den Kationentracerdiffusionskoeffizienten, die an Luft gelten, Interdiffusionsdaten berechnet und im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten von Yurek und Schmalzried ⁶⁴⁾ und den zur Rechnung verwendeten Werten der Kationentracerdiffusionskoeffizienten in Abbildung 16 (siehe folgende Seite) dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, ergeben die nach der Nernst-Planck-Beziehung berechneten Werte bei hohen Kobaltoxidgehalten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten. Dies ist jedoch mehr oder weniger zufällig, da Tracerdiffusionskoeffizienten benutzt wurden, die nur dann gelten, wenn thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt ist. Eine gleiche Rechnung am vergleichbaren System CoO-NiO zeigt, daß hier keine Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Interdiffusionskoeffizienten von Stiglich, Cohen und Whitmore ⁷⁷⁾ zu erhalten ist.

Die Abweichung der experimentell ermittelten Werte der Interdiffusionskoeffizienten von den nach den Darken'schen Gleichung berechneten ist auf lokale Abweichungen vom Punktfehlstellengleichgewicht zurückzuführen. Eine genauere Analyse wird in den Arbeiten von Yurek und Schmalzried ^{64,65)} angegeben. Die genaue Beschreibung der Interdiffusion im System CoO-MgO müßte den Auf- und Abbau von Punktfehlstellen in der Diffusionsprobe berücksichtigen. Da sich die Mischkristallzusammensetzung im Bereich des Konzentrationsprofils an einem Ort während des Versuches ständig ändert,

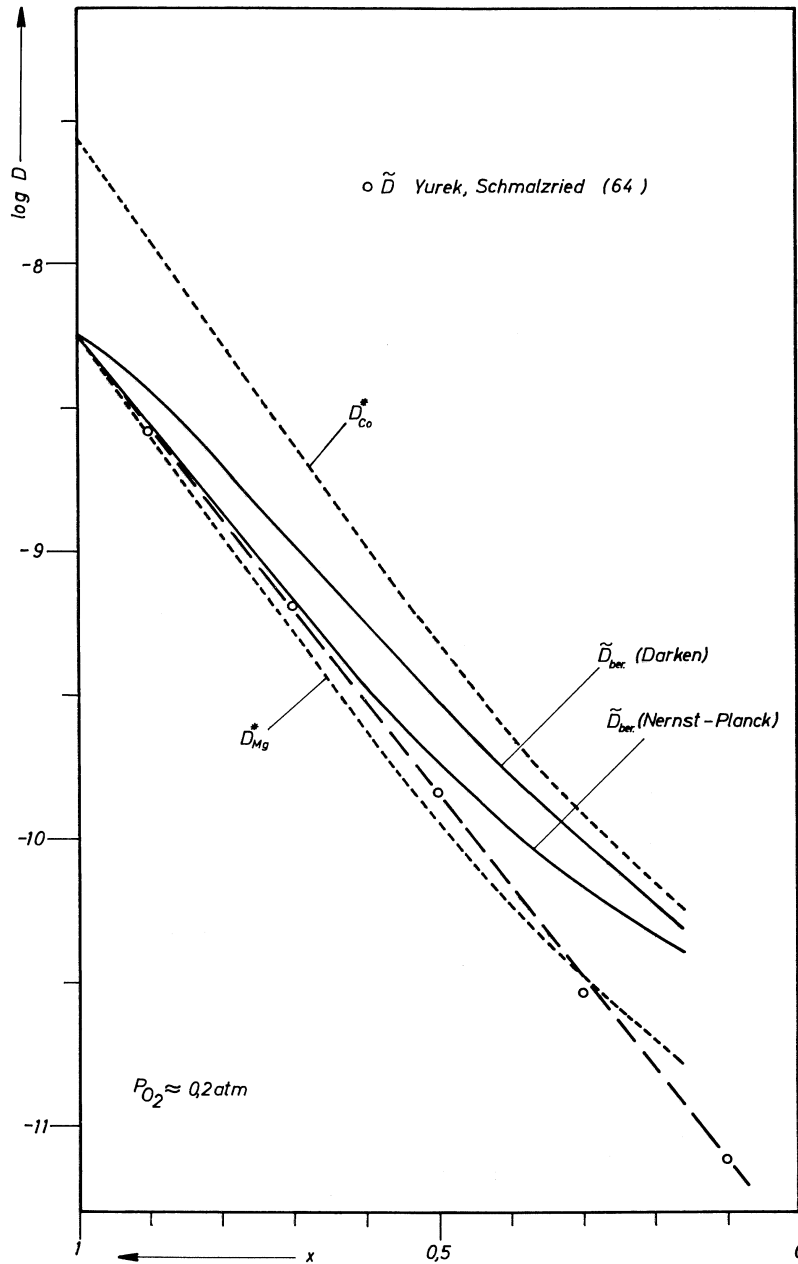


Abb. 16: Interdiffusionsdaten in $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ bei 1300 °C .

ändern sich an diesem Ort auch die Abweichungen vom inneren thermodynamischen Gleichgewicht mit der Zeit. Falls als Quellen und Senken für den Aufbau beziehungsweise den Abbau von Punktfehlstellen nicht nur äußere Oberflächen infrage kommen, ist es möglich, daß sich die Anzahl von Quellen und Senken während eines Diffusionsversuches ändert. Dadurch erscheint eine vollständige Beschreibung als ziemlich un-

möglich. Unter stark vereinfachenden Annahmen wurden von Lin ⁷⁸⁾ erste Ansätze durchgeführt, die jedoch im gegenwärtigen Stand nur wenig zur Lösung des diskutierten Problems beitragen können.

5.2. $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$

5.2.1. Ergebnisse im Vergleich zu anderen Autoren

Bei 1100 °C wurden Tracerdiffusionskoeffizienten von Eisen mit Hilfe des radioaktiven Isotops Eisen-59 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bestimmt. Dazu wurde die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebene Restaktivitätsmethode benutzt. Aus Abbildung 17 ist ersichtlich,

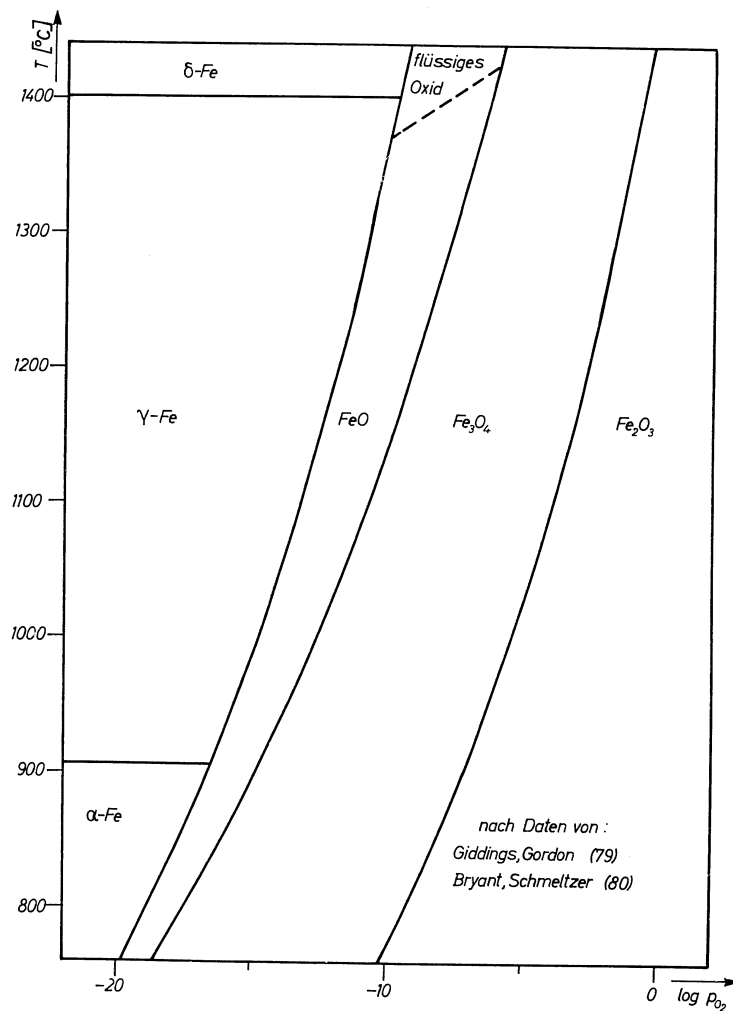


Abb. 17: Zustandsdiagramm des Systems Fe-O.

daß Magnetit bei 1100 °C bei Sauerstoffpartialdrucken zwischen etwa $1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-11}$ atm stabil ist. Die durchgeführten Tracerdiffusionsmessungen erstrecken sich über diesen gesamten Existenzbereich des Magnetits. Die aus diesen Messungen erhaltenen Werte sind in Abbildung 18 dargestellt.

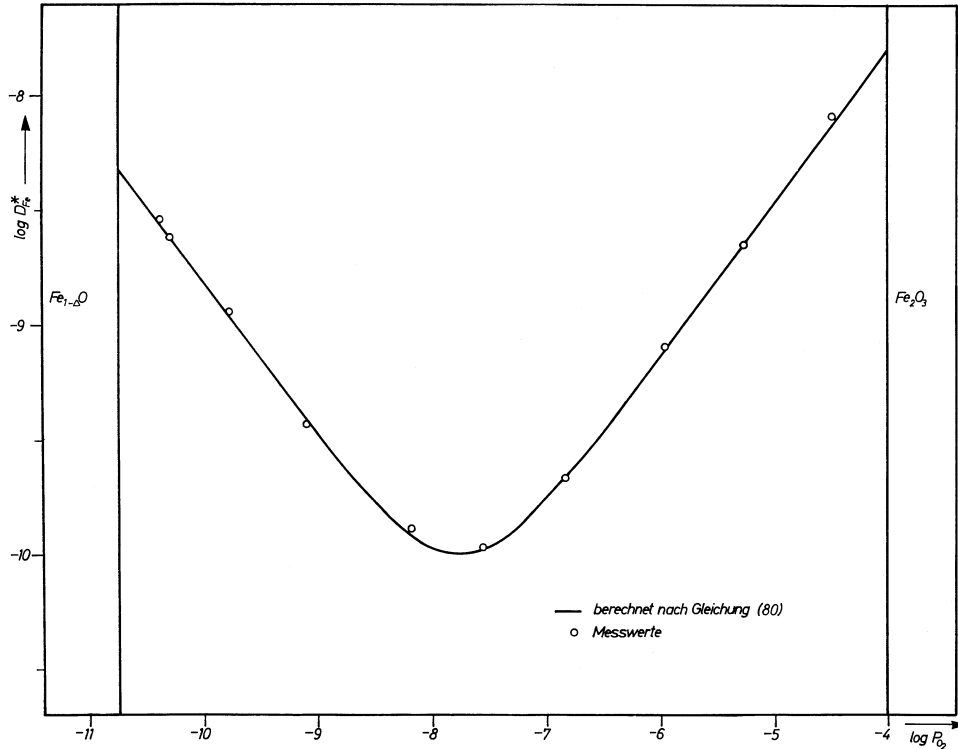


Abb. 18: Fe-Tracerdiffusionskoeffizienten in $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ bei $T = 1100 \text{ °C}$ als Funktion vom Sauerstoffpartialdruck.

Sie lassen sich mit der nachstehenden empirischen Gleichung beschreiben:

$$D_{\text{Fe}}^*(1100 \text{ °C}) = 10^{-15,47\bar{6}} \cdot P_{\text{O}_2}^{-2/3} + 10^{-5,12\bar{3}} \cdot P_{\text{O}_2}^{2/3} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (80)$$

Vergleicht man die gemessenen Werte mit denen von Schmalzried ³⁷⁾, die an polykristallinen, gesinterten Proben bei 1115 °C gemessen wurden, so ergibt sich wenig Übereinstimmung, weder in der Größe der Werte, noch in der Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die Werte von Schmalzried lassen sich durch folgende Gleichung ungefähr beschreiben:

$$D_{\text{Fe}}^*(1115 \text{ °C}) = 1,166 \cdot 10^{-6} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,397} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (81)$$

Himmel, Mehl und Birchenall³⁴⁾ haben zwischen 800 und 1000 °C bei konstanter Zusammensetzung von $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ mit Hilfe des Isotops Eisen-55 an polykristallinem Material Tracerdiffusionskoeffizienten gemessen. Die Zusammensetzung des Magnetits wurde dabei mit Hilfe von Gasgemischen eingestellt. Extrapoliert man auf 1100 °C, so liegt der Wert des Eisentracerdiffusionskoeffizienten für diese Temperatur ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$ atm) etwa um den Faktor 2,5 höher als der entsprechende Wert dieser Arbeit. Tracerdiffusionsmessungen mit dem gleichen Isotop an Magnetiteinkristallen und an polykristallinen Proben im Temperaturbereich zwischen 850 und 1075 °C in gereinigtem Argon wurden von Klotsman, Timofeyev und Trakhtenberg³⁵⁾ durchgeführt. Falls das von ihnen verwendete Argon einen Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-4} atm besaß, so liegt der auf 1100 °C extrapolierte Wert etwa 30 % über dem, der sich nach Gleichung 80 errechnen läßt.

An der Richtigkeit der jetzt gemessenen Werte bestehen kaum Zweifel. Alle in Abbildung 18 eingezeichneten Meßpunkte lassen sich mit einer maximal möglichen Abweichung von ± 10 %, einige sogar mit ± 5 % angeben. Die Zuordnung der gemessenen Diffusionskoeffizienten zu bestimmten Sauerstoffpartialdrucken ist eindeutig. Im Gegensatz zu den Messungen in den zitierten Arbeiten wurde hier während der Versuche der Sauerstoffpartialdruck gemessen statt eine Zuordnung aufgrund von Gasmischverhältnissen vorzunehmen. Die einwandfreie Funktion der dabei verwendeten Meßzelle konnte durch Nachmessen der bekannten Gleichgewichtspartialdrucke des Sauerstoffs für die Gleichgewichte $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei der Versuchstemperatur bestätigt werden. Eichungen mit Gasen in bestimmten Mischverhältnissen waren dagegen problematisch. Nur unter Verwendung sehr reiner Gase konnten nahezu theoretische Werte erhalten werden. Die durchgeführten Eichmessungen zeigten, daß Angaben von Gasmischverhältnissen zur Festlegung des Sauerstoffpartialdrucks mit Vorsicht anzusehen sind, zumindest dann, wenn keine genauen Angaben über die Reinheit der verwendeten Gase gemacht werden. Diese wichtige Information fehlt in den vor-

her angeführten Arbeiten, so daß die durchgeführten Vergleiche von Zahlenwerten nicht sehr aussagekräftig sind. Weiter bleibt die Frage offen, inwieweit Korngrenzendiffusion und Verunreinigungen die zitierten Ergebnisse beeinflusst haben. Eine Begründung für die Differenzen zwischen Literaturdaten und den hier mitgeteilten Werten für die Eisentracerdiffusionskoeffizienten im Magnetit kann daher zunächst nicht gegeben werden. Durch die im nächsten Abschnitt folgende Analyse der Messergebnisse dieser Arbeit wird ein Verständnis der Ergebnisse von Schmalzried ³⁷⁾ möglich, das später angegeben wird.

5.2.2. Kationendiffusionsmechanismus und Fehlordnung im $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$

Nach der Definitionsgleichung für den Tracerdiffusionskoeffizienten bei einem Leerstellenmechanismus (vergleiche Gleichung 41) ist dieser der Leerstellenkonzentration proportional. Liegt ein Zwischengittermechanismus vor, so ist der Tracerdiffusionskoeffizient proportional der Konzentration der jeweiligen Ionen im Zwischengitter. Bei einem Zwischengitterstoßmechanismus schließlich ist der Tracerdiffusionskoeffizient dem Produkt der Teilchenkonzentrationen im Zwischengitter und auf regulären Gitterplätzen proportional. Vergleicht man die Steigungen $d \log D_{\text{Fe}}^* / d \log P_{\text{O}_2}$ von $2/3$ beziehungsweise $-2/3$ in Abbildung 18 mit den im Abschnitt 2.1. hergeleiteten Beziehungen zwischen Defektkonzentrationen und den Sauerstoffpartialdruck, so folgt, daß bei hohen Sauerstoffpartialdrucken ein Leerstellendiffusionsmechanismus und bei niedrigen entweder ein Zwischengitter- oder aber ein Zwischengitterstoßmechanismus vorliegen muß. Eine Unterscheidung zwischen den beiden letztgenannten Mechanismen ist nicht möglich, da die Konzentration der Kationen auf regulären Gitterplätzen vom Sauerstoffpartialdruck nahezu unabhängig ist, was aus den Gleichungen zur Fehlordnung in Magnetit hervorgeht. Erst Messungen des Isotopeneffektes können eine Entscheidung dieser Frage ermöglichen.

Am Kobaltferrit wurden von Müller und Schmalzried⁸¹⁾ bei vergleichbaren Temperaturen Kobalttracerdiffusionsmessungen durchgeführt. Bei konstantem Kobaltgehalt findet auch im Kobaltferrit mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck, wie beim einfachen Magnetit, ein Übergang von einem Leerstellenmechanismus zu einem Zwischengitter- beziehungsweise einem Zwischengitterstoßmechanismus statt. Aus den gleichen Gründen wie beim Magnetit kann nicht entschieden werden, welcher der beiden letztgenannten Mechanismen bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken tatsächlich auftritt. Den Strukturbeobachtungen von Müller und Schmalzried ist zu entnehmen, daß die im Kobaltferrit enthaltenen Kobaltionen hauptsächlich mit der Oxidationszahl +2 im Oktaederteilgitter vorliegen. Durch eine genaue Analyse der auftretenden Fehlordnungsgleichgewichte im Zusammenhang mit Diffusionsdaten folgt, daß im wesentlichen die Beweglichkeit von Kobalt-II-Ionen die Größe der Kobalttracerdiffusionskoeffizienten im Kobaltferrit bestimmt. Dies könnte analog auch für Eisen-II-Ionen im Magnetit gelten, was jedoch nicht unbedingt der Fall sein muß.

In Abbildung 18 entspricht die Lage des Minimums des Eisentracerdiffusionskoeffizienten als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks einer Leerstellenkonzentration im Oktaederteilgitter des Magnetits von etwa $1,1 \cdot 10^{-4}$, wie sich aus Literaturdaten^{10—13)} abschätzen läßt. Bei welchen Zusammensetzungen der Übergang zwischen Leerstellen- und Zwischengitter-, beziehungsweise Zwischengitterstoßmechanismus bei anderen Temperaturen erfolgt, läßt sich allgemein nicht festlegen. Hierzu müßten die Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen auftretenden Kationensprungfrequenzen und des Frenkel-Fehlordnungsgleichgewichts, sowie die Korrelationsfaktoren bekannt sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Erst weitere Messungen zur Kationendiffusion im Magnetit bei anderen Temperaturen werden diese Frage beantworten können. Solche Messungen sind zur Zeit in Vorbereitung.

Nach der Fehlstellenthermodynamik im Magnetit folgt aus den gefundenen Steigungsmaßen $d \log D_{\text{Fe}}^* / d \log P_{\text{O}_2}$, daß bei

allen Sauerstoffpartialdrücken, bei denen Magnetit bei 1100 °C stabil ist, anscheinend eine ideale Lösung von Punktfehlstellen vorliegt. Dies ist zunächst erstaunlich, wenn man berücksichtigt, daß bei hohen Sauerstoffpartialdrücken etwa 1 % der Kationenplätze nicht besetzt ist. Im Kobaltoxid vergleichsweise ist bei etwa gleicher Konzentration und Temperatur mit einfach geladenen Leerstellen zu rechnen, oder aber, wie gezeigt wurde, näherungsweise eine Beschreibung unter Verwendung der Debye-Hückel-Theorie mit der Voraussetzung zweifach geladener Leerstellen mit kleinen Aktivitätskoeffizienten möglich. Nimmt man an, daß auch im Magnetit Assoziate zwischen Leerstellen und Kationen auftreten, so ändert dies, wie sich durch die Formulierung entsprechender Massenwirkungsgleichungen leicht zeigen läßt, an dem abgeleiteten Zusammenhang zwischen Leerstellenkonzentration und Sauerstoffpartialdruck praktisch nichts. Grund dafür ist, daß Leerstellen im Magnetit Minoritätsfehlstellen sind. Führt man jedoch Aktivitätskoeffizienten in die Gleichungen nach dem Massenwirkungsgesetz ein, so ändern sich die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeiten mit dem Sauerstoffpartialdruck, sofern die Aktivitätskoeffizienten signifikante Funktionen des Sauerstoffpartialdrucks sind. Im Magnetit werden infolge der hohen Konzentrationen von Eisen-II- und Eisen-III-Ionen im Oktaederteilgitter elektrische Felder, die von geladenen Punktfehlstellen ausgehen, weitgehend abgeschirmt, so daß Wechselwirkungskräfte klein werden. Dadurch gehen die Werte der Aktivitätskoeffizienten der Punktfehlstellen gegen 1 und hängen kaum vom Sauerstoffpartialdruck ab. Dies ist der Grund, warum Punktfehlstellen im Magnetit als ideal gelöst anzusehen sind. Die Debye-Hückel-Theorie ist für den Magnetit nicht anwendbar, bedingt durch die angeführte Abschirmung.

Konzentrationen von Punktfehlstellen, speziell von Eisenionen im Zwischengitter, können aus den vorliegenden Diffusionsdaten nicht angegeben werden, da hierzu Sprungfrequenzen, Sprunglängen und Korrelationsfaktoren von Kationen auf regulären Gitterplätzen und auf Zwischengitterpositionen bekannt sein müßten. Dies ist zur Zeit jedoch nicht der Fall.

Dotiert man Magnetit mit Kationen, deren Oxidationszahl im Mittel nicht 2,66 beträgt, so werden die Konzentrationen von Leerstellen und von Eisenionen im Zwischengitter beeinflusst. Infolge der bereits mehrfach angesprochenen Pufferwirkung der Eisen-II- und Eisen-III-Ionen im Magnetit ergeben sich bei einem Dotierungszusatz von ca. 1 Mol % beispielsweise vierwertiger Ionen jedoch nur so geringe Konzentrationsänderungen, so daß sie sich mit Hilfe von Diffusionsmessungen im Rahmen üblicher Meßgenauigkeiten nicht nachweisen lassen, falls keine Assoziationseffekte auftreten. Daher können im Falle des Magnetits Tracerdiffusionsmessungen an dotierten Proben nicht dazu dienen, Konzentrationsangaben für Eisenionen im Zwischengitter und eine Aussage über ihren Ladungszustand zu ermöglichen.

Für die Meßergebnisse von Schmalzried ³⁷⁾ für die Eisentracerdiffusion im Magnetit als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks folgt aus den vorausgegangenen Betrachtungen, daß die Abweichungen gegenüber den Werten in dieser Arbeit nicht auf den Einfluß von Verunreinigungen auf Volumendiffusionsvorgänge zurückzuführen sind. Da Schmalzried ³⁷⁾ seine Messungen an sehr feinkörnigem, polykristallinem Material durchführte, bieten sich Korngrenzen- und Übergangseffekte zwischen den Sinterstellen der einzelnen Körner als mögliche Erklärung an. Infolge der Komplexität solcher Effekte (Jonker) wäre eine weitere Analyse weitgehend spekulativ, so daß auf sie verzichtet wird. Daß sich in dieser Arbeit nicht ähnliche Ergebnisse wie bei Schmalzried ergeben haben, dürfte somit auf die Art der Probenherstellung, die mit einem Zonenschmelzen vergleichbar ist und nahezu einkristalline Proben liefert, zurückzuführen sein.

6. Zusammenfassung

Im Mischkristall (Co,Mg)O wurden hauptsächlich bei 1300 °C an Luft unter Verwendung polykristallinen Materials Kobalttracerdiffusionskoeffizienten mit Hilfe des radioaktiven Isotops Kobalt-60 nach einer Restaktivitätsmethode als Funktion der Mischkristallzusammensetzung gemessen. Der Kobalttracerdiffusionskoeffizient fällt mit sinkendem Kobaltoxidgehalt im Mischkristall bis etwa 15 Mol % Kobaltoxid etwa exponentiell ab. Unter geeigneten Annahmen wurden Korrelationsfaktoren für Kationen und Leerstellen berechnet und Werte für Magnesiumtracerdiffusionskoeffizienten abgeschätzt. Mit Hilfe bekannter Leerstellenkonzentrationen wurden Kationensprungfrequenzen berechnet. Sie sinken mit sinkendem Kobaltoxidgehalt im Mischkristall ab, bis sie schließlich bei 40 Mol % Kobaltoxid einen etwa konstanten Wert annehmen. Aus den gemessenen Kobalttracerdiffusionskoeffizienten und den abgeschätzten Magnesiumdiffusionskoeffizienten wurden Daten für die Leerstellendiffusion und für Interdiffusionsvorgänge berechnet und mit experimentell ermittelten Werten anderer Autoren verglichen.

Am Magnetit wurden unter Verwendung des ebenfalls radioaktiven Isotops Eisen-59 bei 1100 °C Eisentracerdiffusionskoeffizienten an nahezu einkristallinem Material bestimmt. Bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken liegt ein Zwischengitter- oder ein Zwischengitterstoßmechanismus vor, während bei hohen Sauerstoffpartialdrücken ein Leerstellendiffusionsmechanismus auftritt. Aus den Ergebnissen folgt, daß Punktfehlstellen im Magnetit bis zu Konzentrationen von etwa 1 Mol % als ideal gelöst anzusehen sind.

7. Literaturverzeichnis

- 1) A.B. Lidiard
in "Handbuch der Physik", Herausgeber S. Flügge, Band XX, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg (1957) 246—349
- 2) H. Schmalzried
in "Progress in Solid State Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press New York (1965) 265—303
- 3) A.-M. Anthony
in "Sintering and Related Phenomena", Materials Science Research 6 (1973) 1—18
- 4) J.B. Wagner, Jr.
in "Sintering and Related Phenomena", Materials Science Research 6 (1973) 29—47
- 5) J. Corish, P.W.M. Jacobs
in "Surface and Defect Properties of Solids", 2 (1973) 160—228
- 6) H. Schmalzried
"Festkörperreaktionen", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1971)
- 7) H. Schmalzried
"Solid State Reactions", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1974)
- 8) G. Schwier, R. Dieckmann, H. Schmalzried, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 402
- 9) G. Zintl
Z. physik. Chem. N.F. 48 (1966) 340
- 10) L.S. Darken, R.W. Gurry
J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 1938
J. Amer. Chem. Soc. 68 (1946) 798
- 11) J. Smiltens
J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 4877, 4881
- 12) H.—G. Sockel, H. Schmalzried
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72 (1968) 745
- 13) H. Schmalzried, J.D. Tretjakow
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70 (1966) 180

- 14) "The Radiochemical Manual", Second Edition, Editor B.J. Wilson, The Radiochemical Centre, Amersham (1966)
- 15) P. Kofstad
"Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, New York (1972)
- 16) F.A. Kröger
"The Chemistry of Imperfect Crystals", 2nd revised Edition, North-Holland Publishing Company (1974), Vol. 2
- 17) L. Pauling
"Die Natur der chemischen Bindung", 2. verbesserte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964)
- 18) Landolt—Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen" 1,4 Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg (1955) 23, 61, 98, 143
- 19) W.K. Chen, R.A. Jackson
J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 1309
- 20) J.B. Holt
Proc. Brit. Ceram. Soc. 9 (1967) 157
- 21) B.A. Thompson
Ph.D. Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute (1962), (University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan)
- 22) Y. Oishi, W.D. Kingery
J. Chem. Phys. 33 (1960) 905
- 23) L.H. Rovner
Ph.D. Thesis, Cornell University (1966), (Technical Report No. 10, Contract No. Nonr-40(31), Office of Naval Research, Washington, D.C.)
- 24) J.E. Castle, P.L. Surman
J. Phys. Chem. 71 (1967) 4255
- 25) J.E. Castle, P.L. Surman
J. Phys. Chem. 73 (1969) 632
- 26) R.E. Carter, F.D. Richardson
Trans. AIME 200 (1954) 1244
- 27) W.K. Chen, N.L. Peterson, W.T. Reeves
Phys. Rev. 186,3 (1969) 887

- 28) W.B. Crow
J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 258 C, (Abstract)
- 29) B.J. Wuensch, T. Vasilos
J. Chem. Phys. 36 (1962) 2917
- 30) B.C. Harding, D.M. Price, A.J. Mortlock
Phil. Mag. 23 (1971) 399
- 31) B.C. Harding, D.M. Price
Phil. Mag. 26 (1972) 253
- 32) R. Lindner, G.D. Parfitt
J. Chem. Phys. 26 (1957) 182
- 33) B.J. Wuensch, W.C. Steele, T. Vasilos
J. Chem. Phys. 58 (1973) 5258
- 34) L. Himmel, R.F. Mehl, C.E. Birchenall
Trans. AIME 197 (1953) 827
- 35) S.M. Klotsman, A.N. Timofeyev, I.Sh. Trakhtenberg
Fiz. metal. metalloved 10,5 (1961) 732
- 36) V.I. Izvekov
Akad. Nauk. Belarus. SSR 1 (1958) 64
- 37) H. Schmalzried
Z. physik. Chem. N.F. 31 (1962) 184
- 38) G. Schwier, H. Schmalzried
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 77 (1973) 721
- 39) D.S. Tannhauser
J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 25
- 40) J. Robin
Ann. Chimie 12,10 (1955) 389
- 41) H. Meurer
Dissertation TU Clausthal (1970)
- 42) B. Fisher, D.S. Tannhauser
J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1194
- 43) B. Fisher, D.S. Tannhauser
J. Chem. Phys. 44 (1966) 1663

- 44) N.G. Eror, J.B. Wagner, Jr.
J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1597
- 45) I. Bransky, J.M. Wimmer
J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 801
- 46) E. Fryt, S. Mrowec, T. Walec
Oxid. Metals 7 (1973) 117
- 47) E. Aukrust, A. Muan
Trans. AIME 227 (1963) 1378
- 48) M. Rigaud, G. Giovannetti, M. Hone
J. Chem. Therm. 6 (1974) 993
- 49) H. Flood, D.G. Hill
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61 (1957) 18
- 50) J. Sticher
Dissertation TU Clausthal (1975)
- 51) A.R. Allnatt, M.H. Cohen
J. Chem. Phys. 40 (1964) 1860
- 52) A.R. Allnatt, M.H. Cohen
J. Chem. Phys. 40 (1964) 1871
- 53) G. Kortüm
"Lehrbuch der Elektrochemie", 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1962)
153 ff.
- 54) K. Compaan, Y. Haven
Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 786
- 55) J. Bardeen, C. Herring
in "Imperfections in Nearly Perfect Crystals", edited by W. Shockley, Wiley-Inter-
science New York (1952)
- 56) A.H. Schoen, R.W. Lowen
Bull. Amer. Phys. Soc. Series II, 5 (1960) 280
- 57) H.J. de Bruin, G.E. Murch
Phil. Mag. 27 (1973) 1475
- 58) J.R. Manning
Phys. Rev. 116 (1959) 819

- 59) J.R. Manning
"Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals", D. van Nostrand Company, Inc.,
Princeton, New Jersey (1968)
- 60) J.R. Wynnycyk, H. Schmalzried, H.-G. Sockel
Z. physik. Chem. N.F. 68 (1969) 30
- 61) H.-G. Sockel, H. Schmalzried, J.R. Wynnycyk
Z. physik. Chem. N.F. 68 (1969) 49
- 62) W.K. Chen, N.L. Peterson
J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 881
- 63) J.R. Manning
Acta Met. 15 (1967) 817
- 64) G.J. Yurek, H. Schmalzried
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78 (1974) 1379
- 65) G.J. Yurek, H. Schmalzried
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79 (1975) 255
- 66) G. Schwier
Dissertation TU Clausthal (1973)
- 67) H. Schmalzried
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66 (1962) 572
- 68) J. Crank
"The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Amen House, London E.C.
4 (1957)
- 69) W. Marquardt
Diplomarbeit TU Clausthal (1975)
- 70) W.K. Chen, N.L. Peterson
J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 1093
- 71) M.L. Volpe, J. Reddy
J. Chem. Phys. 53 (1970) 1117
- 72) B.J. Wuensch
Proceedings of Ninth University Conference on Ceramic Science (June 1974), Case
Western Reserve University, Cleveland, Ohio

- 73) R. Dieckmann
Diplomarbeit TU Clausthal (1972)
- 74) T. Biegun, E. Fryt, S. Mrowec
Z. Nauk. AGH, No. 281, Mat-Fiz-Chem 6 (1971) 41
- 75) J.B. Price, J.B. Wagner
Z. physik. Chem. N.F. 49 (1966) 257
- 76) J.M. Wimmer, R.N. Blumenthal, I. Bransky
J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 269
- 77) J.J. Stiglich, Jr., J.B. Cohen, D.H. Whitmore
J. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973) 119
- 78) P.L. Lin
Persönliche Mitteilung
- 79) R.A. Giddings, R.S. Gordon
J. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973) 111
- 80) P.E.C. Bryant, W.W. Smeltzer
J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1409
- 81) W. Müller, H. Schmalzried
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68 (1964) 270

8. Anhang: Zahlenwerte

8.1. $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

$T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{O}_2} \approx 0,2 \text{ atm}$

Tabelle 1

x	D_{Co}^*	f_{Co}	f_{Mg}	f_V	D_{Mg}^*
1,0	$2,80 \cdot 10^{-8} +$	0,781	0,956	1,000	$5,70 \cdot 10^{-9}$
0,9	$1,26 \cdot 10^{-8}$	0,763	0,951	0,980	$2,62 \cdot 10^{-9}$
0,8	$5,50 \cdot 10^{-9}$	0,741	0,945	0,958	$1,17 \cdot 10^{-9}$
0,7	$2,40 \cdot 10^{-9}$	0,715	0,938	0,933	$5,24 \cdot 10^{-10}$
0,662	$1,70 \cdot 10^{-9} +$				
0,6	$1,05 \cdot 10^{-9}$	0,684	0,928	0,906	$2,37 \cdot 10^{-10}$
0,5	$4,90 \cdot 10^{-10}$	0,646	0,917	0,877	$1,16 \cdot 10^{-10}$
0,4	$2,40 \cdot 10^{-10}$	0,602	0,901	0,847	$5,98 \cdot 10^{-11}$
0,384	$2,20 \cdot 10^{-10} +$				
0,3	$1,26 \cdot 10^{-10}$	0,551	0,880	0,813	$3,35 \cdot 10^{-11}$
0,2	$6,92 \cdot 10^{-11}$	0,493	0,854	0,815	$2,00 \cdot 10^{-11}$
0,188	$6,50 \cdot 10^{-11} +$				
0,1		0,432	0,820	0,851	
0		0,373	0,781	1,000	

+ = gemessene Werte, Toleranzen $\pm 10 \%$; restliche D_{Co}^* -Werte interpoliert.

Alle Diffusionskoeffizienten sind in cm^2/s angegeben. Der D_{Mg}^* -Wert bei $x = 1$ stammt von Quelle 64). Zur Berechnung der Korrelationsfaktoren und der Magnesiumtracerdiffusionskoeffizienten wurde folgendes Verhältnis der Sprungfrequenzen verwendet: $\Gamma_{\text{Co}} / \Gamma_{\text{Mg}} = 6,0064$.

Tabelle 2

x	x_V	Γ_{Co}	Γ_{Mg}
1,0	$7,76 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^9$	$4,28 \cdot 10^8$
0,9	$4,57 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^9$	$3,35 \cdot 10^8$
0,8	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^9$	$2,55 \cdot 10^8$
0,7	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^9$	$1,94 \cdot 10^8$
0,6	$9,55 \cdot 10^{-4}$	$8,93 \cdot 10^8$	$1,49 \cdot 10^8$
0,5	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$7,51 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^8$
0,4	$3,31 \cdot 10^{-4}$	$6,70 \cdot 10^8$	$1,12 \cdot 10^8$
0,3	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$6,68 \cdot 10^8$	$1,11 \cdot 10^8$
0,2	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$6,81 \cdot 10^8$	$1,13 \cdot 10^8$

x_V -Werte extrapoliert nach Quelle 8). Sprungfrequenzen Γ_i in (sec^{-1}) angegeben.

Tabelle 3

x	D_V	λ	\tilde{D}_V	$\tilde{D}_{\text{Darken}}$	$\tilde{D}_{\text{Nernst-P.}}$
1,0	$4,62 \cdot 10^{-6}$	1,00	$9,23 \cdot 10^{-6}$	$5,70 \cdot 10^{-9}$	$5,70 \cdot 10^{-9}$
0,9	$3,25 \cdot 10^{-6}$	1,00	$6,49 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-9}$	$2,84 \cdot 10^{-9}$
0,8	$2,25 \cdot 10^{-6}$	1,00	$4,51 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$
0,7	$1,47 \cdot 10^{-6}$	1,22	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-9}$	$6,85 \cdot 10^{-10}$
0,6	$9,69 \cdot 10^{-7}$	1,42	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$5,61 \cdot 10^{-10}$	$3,43 \cdot 10^{-10}$
0,5	$6,89 \cdot 10^{-7}$	1,63	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^{-10}$	$1,87 \cdot 10^{-10}$
0,4	$5,09 \cdot 10^{-7}$	1,76	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-10}$	$1,09 \cdot 10^{-10}$
0,3	$4,11 \cdot 10^{-7}$	2,00	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$9,82 \cdot 10^{-11}$	$6,89 \cdot 10^{-11}$
0,2	$3,32 \cdot 10^{-7}$	2,00	$9,97 \cdot 10^{-7}$	$5,93 \cdot 10^{-11}$	$4,63 \cdot 10^{-11}$

λ -Werte nach Quelle 73).

Diffusionskoeffizienten in cm^2/s .

8.2. $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$

T = 1100 °C

Tabelle 4

P_{O_2} (atm)	D_{Fe}^* (cm^2/s)
$3,35 \cdot 10^{-5}$	$8,20 \cdot 10^{-9} \pm 10 \%$
$5,21 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-9} \pm 5 \%$
$1,07 \cdot 10^{-6}$	$8,10 \cdot 10^{-10} \pm 5 \%$
$1,50 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-10} \pm 5 \%$
$2,85 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-10} \pm 10 \%$
$6,89 \cdot 10^{-9}$	$1,30 \cdot 10^{-10} \pm 10 \%$
$8,19 \cdot 10^{-10}$	$3,70 \cdot 10^{-10} \pm 10 \%$
$1,67 \cdot 10^{-10}$	$1,15 \cdot 10^{-9} \pm 10 \%$
$5,00 \cdot 10^{-11}$	$2,45 \cdot 10^{-9} \pm 5 \%$
$4,18 \cdot 10^{-11}$	$2,90 \cdot 10^{-9} \pm 5 \%$

Lebenslauf

- 2.5.1947 geboren in Bremervörde als Sohn des Friseurmeisters Paul Dieckmann und seiner Ehefrau Hildburg, geb. Grau
- 1953 — 1957 Besuch der Volksschule in Karlshöfen (Kreis Bremervörde) und in Bremervörde
- 1957 — 1959 Besuch der Mittelschule in Bremervörde
- 1959 — 1966 Besuch der St. Viti-Schule (mathematisch-naturwissenschaftliches und neusprachliches Gymnasium) in Zeven
- Februar 1966 Reifeprüfung
- April 1966 Beginn des Chemie-Studiums an der TU Clausthal
- Oktober 1966 bis
März 1968 Ableistung des Grundwehrdienstes
- April 1968 Fortsetzung des Chemie-Studiums an der TU Clausthal
- Oktober 1972 Hauptexamen
- seit Oktober 1972 am Institut für theoretische Hüttenkunde und angewandte physikalische Chemie tätig, zunächst 1 Jahr als graduerter Student, dann als wissenschaftlicher Mitarbeiter
- November 1972 Eheschließung mit Frl. Christine König