

Die Methoden zur Bestimmung der Selbstdiffusion in festen Stoffen

ROLAND LINDNER und GEORG JOHANSSON

*Abteilung "Kristallkinetik", Institut für Silikatforschung, Chalmers Technische Hochschule,
Göteborg, Sweden*

Die Bestimmung der Konstante der Selbstdiffusion in festen Stoffen hat Interesse aus folgenden Gründen:

Die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Temperatur hat die Form

$$D = D_0 \cdot \exp (-E/RT)$$

wobei beim Vorliegen reiner Gitterdiffusion die Energiegrösse E in Beziehung zu gitterenergetischen Grössen gebracht werden kann¹. Der Faktor D_0 ist ebenfalls wichtig, da auch er in Zusammenhang mit gittertheoretischen Grössen steht und zur Entscheidung über den Charakter der jeweils vorliegenden Fehlordnung beitragen kann². Schliesslich ist die Kenntnis der Selbstdiffusionskonstante nötig für quantitative Ansätze zur Berechnung der Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen, bei denen im allgemeinen die Diffusion als zeitbestimmende Teilreaktion auftritt¹.

Während früher die Bestimmung der Selbstdiffusion nur indirekt möglich war, können die in der letzten Zeit mit Hilfe radioaktiver Indikatoren durchgeführten Bestimmungen als direkt⁴ angesehen werden, wenn man von dem Isotopieeffekt absieht, der indessen im allgemeinen zu klein ist, um auf die oben genannten Betrachtungen einwirken zu können⁵.

Aus allen diesen Gründen sind im hiesigen Institut eine Reihe Selbstdiffusionsbestimmungen unter Verwendung verschiedener Methoden im Gange. Während über die experimentellen Ergebnisse demnächst berichtet werden soll, seien schon hier die zur Zeit existierenden und erprobten Methoden zusammengestellt.

DIE METHODEN

Zunächst die Methoden, die ohne Verwendung radioaktiver Isotope auskommen.

1. Bestimmung mit Hilfe von Indikatorsubstanzen

Als Indikatorsubstanz bezeichnet man eine solche Substanz, die der zu untersuchenden chemisch möglichst ähnlich ist; so ist z. B. CuJ als Indikatorsubstanz für AgJ verwendet worden.

Man ermittelt für das Indikatorion die »spezifische Ionenbeweglichkeit« im Mischkristall AgJ/CuJ, d. h. den Anteil der Kupferionen an der Leitfähigkeit des Mischkristalls, dividiert durch ihren Molenbruch ⁶. Ermittelt man auch ihre Diffusionskonstante in AgJ, (etwa nach der Methode von Stefan Kawalki), so muss dieser letzte Wert offenbar mit dem Quotienten der spezifischen Leitfähigkeit des reinen AgJ und der oben definierten »spezifischen Ionenbeweglichkeit« der Kupferionen in CuJ/AgJ multipliziert werden, um die Selbstdiffusionskonstante des Ag in AgJ zu ergeben ⁷.

2. Bestimmung aus der Ionenleitfähigkeit

Die als Nernst-Einsteinsche Formel bekannte Beziehung zwischen Diffusionskonstante und Beweglichkeit liefert durch den Vergleich mit dem aus der spezifischen Leitfähigkeit erhaltenen Ausdruck für die Beweglichkeit

$$D = \frac{n \cdot \kappa}{F \cdot c \cdot z \cdot e} kT$$

wobei D die Diffusionskonstante, n die Überführungszahl, κ die spezifische Leitfähigkeit, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, c die Konzentration in Äquival./cm³, z die Valenz des betrachteten Ions, F die Faradaykonstante und e die Elementarladung bedeuten.

Die strengere Theorie dieser Beziehung und die Grenze ihrer Verwendbarkeit finden sich in der Arbeit von Wagner ⁸. (Bei den im allgemeinen untersuchten Substanzen und Temperaturen ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Diffusionskonstante und spezifischer Leitfähigkeit von der Grössenordnung 10⁻⁵, wenn erstere in cm²/sek, die letztere in Ohm⁻¹cm⁻¹ gemessen wird.)

Bei den folgenden beiden Methoden werden zwar radioaktive Indikatoren verwendet, die Selbstdiffusionskonstante wird aber nur indirekt ermittelt.

3. Bestimmung aus der Geschwindigkeit beim Isotopenaustausch

Wenn bei einer Austauschreaktion zwischen zwei Phasen, die das gleiche Element enthalten und von denen die eine radioaktiv indiziert ist, die Diffusion in der anderen Phase als langsamste Teilreaktion zeitbestimmend ist, lässt sich die Selbstdiffusionskonstante in dieser Endphase bestimmen⁹.

Sollte der eigentliche Austausch zeitbestimmend sein, so lässt sich für die Diffusion in der Endphase zumindest ein Minimalwert angeben. So hat Zimen¹⁰ für die Selbstdiffusionskonstante der Silberionen in einer AgBr-Photoschicht bei Zimmertemperatur als unteren Grenzwert $D = 2 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ gefunden.

4. Bestimmung aus dem Diffusionsanteil des Emaniervermögens

Bei der Analyse der Hahnschen Emaniermethode gelangten Flügge und Zimen¹¹ zu einer Abschätzung der Selbstdiffusionskonstante.

Auf einem anderen Weg geht Jagitsch¹² vor, der aus der Übereinstimmung des Temperaturinkrementes der elektrischen Leitfähigkeit einiger fester Salze mit dem Temperaturinkrement des Diffusionsanteiles ihres Emaniervermögens auf einen Zusammenhang zwischen dieser letzten Grösse und der Selbstdiffusion schloss und sie einander direkt proportional setzt.

Wir gehen nun zu den radioaktiven Messmethoden über, wobei wir zwei Hauptgruppen unterscheiden können: Bei der einen (5—7) wird die durch Diffusion eintretende Verteilung des Radioindikators nach Zerlegung des Diffusionsmediums untersucht. Dies könnte prinzipiell auch bei Verwendung stabiler Indikatorisotope und massenspektrographischer Analyse geschehen. (Auf einen ähnlichen Fall der Bestimmung einer Selbstdiffusionskonstante wies A. Klemm hin¹³.) Bei der zweiten Gruppe (8—11) ist eine Zerlegung nicht nötig, sondern die Verteilung wird unter Zuhilfenahme der Absorption durch direkte Messung der Strahlung bestimmt.

5. Die Methode von Stefan und Kawalki

Das Prinzip der Methode ist alt und oft auf Fremddiffusionsuntersuchungen angewendet worden. Im radioaktiven Versuch werden 3 inaktive Tabletten von bestimmter Dicke auf eine gleich dicke indizierte Tablette gepresst und nach der Diffusion wieder getrennt. Die nun vorliegende Verteilung der

Aktivität wird bestimmt. Die daraus resultierende Diffusionskonstante ist den in der Fachliteratur oft wiedergegebenen Stefan-Kawalkischen Tabellen zu entnehmen.

6. Die Ausbreitung einer dünnen Schicht

Die aktive Substanz wird in einer sehr dünnen Schicht auf eine Tablette des zu untersuchenden Stoffes aufgebracht. Nach der Diffusion wird die Tablette in möglichst dünne Fraktionen senkrecht zur »Diffusionsrichtung« zerlegt und die radioaktive Konzentration dieser Fraktionen bestimmt. Der Konzentrationsverlauf bei erwähnten Anfangsbedingungen ist bekanntlich:

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Trägt man also $\ln C$ als Funktion von x^2 auf, so erhält man eine gerade Linie, deren Neigung $-1/4 Dt$ ist. So mass Banks¹⁴ die Selbstdiffusionskonstante in metallischem Zink zwischen 10^{-8} und 10^{-9} cm²/sec. Bei noch feinerer Zerlegung dürfte man so noch 1–2 Zehnerpotenzen geringere Diffusionskonstanten messen können.

7. Bestimmung durch Übergang bei idealem Kontakt

Zwei Tabletten, von denen die eine aktiv und die andere inaktiv ist, werden mit absolut ebenen und glatten Oberflächen aufeinander gepresst und unter Druck gehalten, worauf sie auf Diffusionstemperatur gebracht werden¹⁵. Die Diffusion der radioaktiven Substanz geschieht in Richtung auf die inaktive Tablette, die nach erfolgter Diffusion wieder abgenommen und auf ihre Radioaktivität hin untersucht werden kann. Die Vollständigkeit des Kontaktes kann durch gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit kontrolliert werden.

Für die überdiffundierte Menge gilt:

$$S = q C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

woraus die Diffusionskonstante zu errechnen ist, da die Kontaktfläche q und die Konzentration C_0 bekannt sind. Mit der Methode sind Diffusionskonstanten zwischen 10^{-12} und 10^{-15} cm²/sec bei verschiedenen Bleisalzen gemessen worden¹⁶. Theoretisch gesehen ist der Anwendbarkeitsbereich der Methode

beliebig gross; in der Praxis ist die geringste damit messbare Diffusionskonstante durch die Notwendigkeit des eben nur bei einer bestimmten Temperatur ausreichend guten Kontaktes gegeben; die grösste damit messbare Diffusionskonstante durch die bei hohen Temperaturen eintretende Rekristallisation, die eine Trennung ohne Schädigung der Tabletten verhindert.

8. Bestimmung auf Grund der Absorption von α -Strahlung

Anfangsbedingungen wie bei 6, die Schicht ist α -strahlend. Es wird die Ionisation, die durch ein senkrecht von der Tablettenoberfläche ausgehendes Strahlenbündel hervorgerufen wird, vor und nach der Diffusion gemessen¹⁷. Den Wert vor der Diffusion setzt man = 1. Für den Konzentrationsverlauf nach der Diffusion gilt der unter 6 erwähnte Ausdruck, das heisst, dass

$$\int_0^{a-b} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx$$

α -Strahlen ins Elektroskop gelangen, wobei a die Reichweite der betrachteten α -Strahlen in dem untersuchten Medium und b eine der durchdrungenen Luftschicht (und eventuell einer das Elektroskop verschliessenden Folie) äquivalente Strecke in eben diesem Medium ist. Da im Elektroskop aber nicht die Anzahl der Strahlen, sondern der durch sie hervorgerufene Ionisationsstrom gemessen wird, muss die Änderung der Ionisationsfähigkeit der α -Strahlen mit der durchdrungenen Materieschicht korrigiert werden. Es gilt für die Verminderung der Ionisationswirkung eine Funktion $I = \varphi(x)$, also für die gemessene Aktivität:

$$A = \int_0^{a-b} \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} (1 - \varphi(x)) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx$$

Führt man $\xi = \frac{a-b}{2\sqrt{Dt}}$ ein, so gilt:

$$A = \psi(\xi) - \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{a-b} \varphi(x) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx, \text{ wobei } \psi \text{ das}$$

Fehlerintegral bedeutet.

Die Auswertung geschieht graphisch.

Für die Ableitung der Formeln in 8 und 9, wie auch der übrigen Diffusionsformeln, vgl. den Artikel von Fürth¹⁸. Hevesy und Seith¹⁷ massen mit dieser Methode Diffusionskonstanten von 10^{-9} — 10^{-10} cm²/sec.

9. Bestimmung auf Grund der Absorption von Rückstossstrahlung

Diese Methode ist dadurch möglich, dass die Folgeprodukte von α -Strahlern einen Rückstoss geringer Reichweite erfahren und selbst auf Grund ihrer eigenen Radioaktivität bestimmt werden können, nachdem sie auf einer elektrisch geladenen Platte gesammelt worden sind. Diese Rückstossausbeute verringert sich offenbar mit fortschreitender Diffusion einer sehr dünnen Schicht aktiver Substanz, die auf eine Tablette des zu untersuchenden Stoffes aufgebracht war. Für die Anzahl der nach erfolgter Diffusion die Tablette verlassenden Rückstossatome gilt ein Ansatz wie in 8. Allerdings liegt in diesem Falle kein annähernd paralleles Bündel vor, sondern alle die Tablette verlassenden Rückstossteilchen werden auf Grund ihres ionisierten Zustandes auf die Auffangplatte gezogen. Nun verlässt aber die Tablette von den Rückstossstrahlen, die von der Tiefe x ausgehen, nur ein Anteil, der sich zur Gesamtstrahlung verhält wie die Oberfläche einer Kugelhaube von der Höhe $a-x$ zur Oberfläche einer Halbkugel mit dem Radius a . (a ist die Reichweite in dem untersuchten Stoff). Dieses ergibt einen Korrektionsfaktor $1-x/a$; also wird

$$A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \left(1 - \frac{x}{a}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx$$

Dieses führt schliesslich zu:

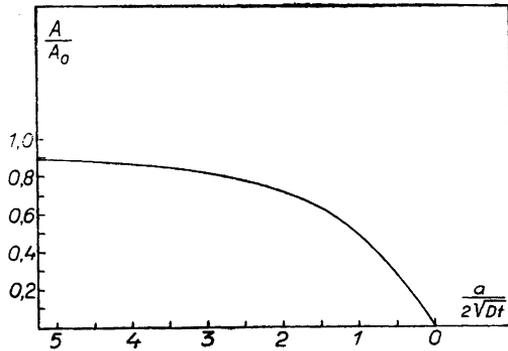
$$A = \psi(\xi) - \frac{1}{\xi\sqrt{\pi}} (1 - e^{-\xi^2}) \quad \text{mit } \xi = \frac{a}{2\sqrt{Dt}}$$

Die Diffusionskonstante entnimmt man aus der graphischen Darstellung. Eine solche sei wiedergegeben in Fig. 1¹⁶. Mit der Rückstossmethode massen Hevesy und Seith¹⁷ Diffusionskonstanten zwischen 10^{-14} und 10^{-17} cm²/sec.

10. Methode der aktiven Teiltabelle

Diese Methode (vgl. 5) wurde zuerst von Zimen und Hillert^{19,20} angewendet. Auf eine inaktive Tablette wird eine aktive Schicht von der Dicke l aufgepresst (erst zu $1/4$, später zu $1/2$ der Gesamtdicke h gewählt) und im Laufe der Diffusion die Aktivitätsabnahme auf des aktiven sowie Aktivitäts-

Fig. 1. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Diffusionskonstante D (bei bekannter Versuchszeit t und Rückstossreichweite A) aus der Änderung der relativen Aktivität A/A_0 bei der Rückstossmethode.



zunahme auf der inaktiven Seite bestimmt. Unter Verwendung der Reihenentwicklung von Stefan-Kawalki und der allgemeinen Absorptionsformel für β -Strahlung:

$$A = \int_0^l C e^{-\mu x} dx$$

ergibt sich schliesslich für die Aktivitätsabnahme:

$$A_1 = C_0 \left[\frac{1}{\mu} (1 - e^{-\mu l}) \frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp \left(- \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Dt \right) \sin \frac{\pi n h}{l} \right. \\ \left. \frac{1 - e^{-\mu l} \cos \pi n}{\mu \left[1 + \left(\frac{n\pi}{\mu l} \right)^2 \right]} \right]$$

und für die Aktivitätszunahme eine entsprechender Ausdruck.

Es genügt im allgemeinen, den Ausdruck für $n = 1$ und $n = 3$ auszuwerten. Die Diffusionskonstante entnimmt man auch hier einer graphischen Darstellung. Eine solche, die wir bei der Untersuchung von Kalziumsalzen verwendeten²¹, wobei Diffusionskonstanten zwischen 10^{-7} und 10^{-9} cm^2/sec gemessen wurden, sei in Fig. 2 wiedergegeben. Sie gilt für das Produkt $\mu l = 29$. (μ ist der Absorptionskoeffizient in cm^{-1}).

11. Methode der aktiven dünnen Schicht

Wie in 6, 8 und 9 wird eine dünne radioaktive Schicht durch Diffusion zur Ausbreitung gebracht.

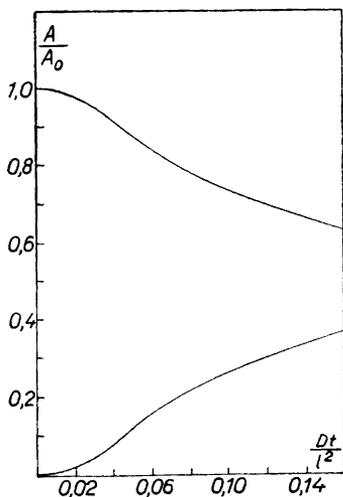


Fig. 2. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Diffusionskonstante D (bei bekannter Versuchszeit t und Tablettendicke l) aus der Änderung der relativen Aktivität A/A_0 bei der Methode der aktiven Teiletlette.

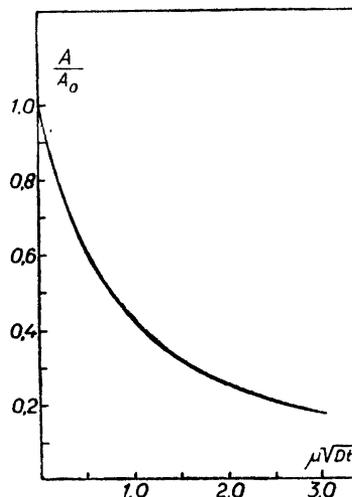


Fig. 3. Graphische Darstellung zur Ermittlung der Diffusionskonstante D (bei bekannter Versuchszeit t und bekanntem Absorptionskoeffizienten μ) aus der Änderung der relativen Aktivität A/A_0 bei der Diffusion einer aktiven dünnen Schicht.

Wie dort gilt für die Konzentrationsverteilung der Aktivität Q :

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Zusammen mit der Absorptionsformel

$$A = \int_0^{\infty} C e^{-\mu x} dx$$

ergibt sich schliesslich für die gemessene Aktivität nach der Diffusion:

$$A = A_0 e^{\mu^2 Dt} \left[1 - \psi(\mu \sqrt{Dt}) \right]$$

Diesen Ausdruck haben drei verschiedene Autoren unabhängig voneinander angegeben²²⁻²⁴. Die Auswertung geschieht mit Hilfe der graphischen Darstellung

$$\frac{A}{A_0} = f(\mu \sqrt{Dt})$$

die in Fig. 3 gezeigt wird. Mit dieser Methode wurden z. B. bei der Selbstdiffusion von Zn in ZnO Werte zwischen 10^{-8} und 10^{-11} cm²/sec gemessen ²¹.

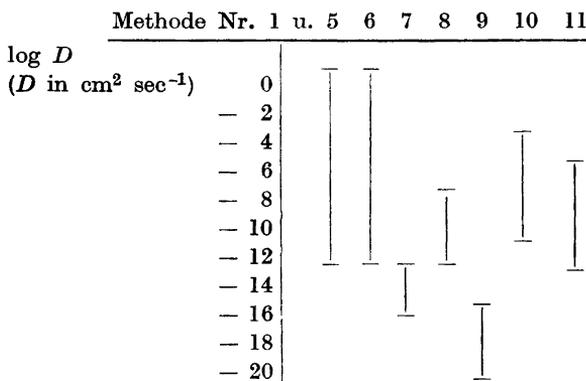
Will man ausserdem die Konzentrationsverteilung und damit die Konstanz des Diffusionskoeffizienten kontrollieren, so kann man auf der aktiven Seite der Tablette dünne Schichten abschmiegeln und jedesmal die Aktivität der Resttablette messen ²³, die sich zur ursprünglichen Aktivität verhält wie

$$\frac{1 - \psi(y_1)}{1 - \psi(y_0)}$$

wobei x die abgeschmiegelte Schicht und $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \mu\sqrt{Dt}$ ist.

Zum Schluss werde die grössenordnungsmässige Empfindlichkeit einiger der hier besprochenen Methoden miteinander verglichen. (Ein solcher Vergleich ist natürlich etwas willkürlich, da z. B. die Strahlungshärten der radioaktiven Indikatoren von Fall zu Fall beträchtlich variieren können und die Anwendung aktiver dünner Schichten bei höheren Temperaturen durch eintretende Verdampfung beschränkt wird.) Rechnet man mit den üblichen Werten und setzt für die Dauer des Diffusionsversuches als Grenzen 10^3 und 10^6 Sekunden, so erhält man folgendes Bild.

Man sieht, dass bei ein und dem gleichen System in verschiedenen Temperaturbereichen die Anwendung verschiedener Methoden möglich ist ^{16,18,20} und dass in jedem Bereich mindestens eine Methode zur Messung der für die Festkörperforschung wichtigen Selbstdiffusionskonstanten existiert. Dies den auf diesem Gebiet arbeitenden Fachkollegen in übersichtlicher Weise darzubieten ist der Zweck dieser Mitteilung.



ZUSAMMENFASSUNG

Eine zusammenfassende Betrachtung der Methoden zur Bestimmung des Selbstdiffusion in festen Stoffen wird gegeben, wobei die Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Methoden miteinander verglichen werden. —

Wir danken Prof. J. A. Hedvall und Doz. K. E. Zimen für ihr Interesse an dieser Arbeit, ferner *Statens Tekniska Forskningsråd* und *Nobelstiftelsen* für die Bereitstellung von Mitteln.

LITTERATUR

1. Frenkel, J. *Z. Physik* **35** (1926) 652.
Jost, W. *J. chem. Phys.* **1** (1933) 466.
Jost, W. *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen* (1937).
Schottky, W. *Z. Phys. Chem.* **B 29** (1935) 335.
2. Barrer, R. *Diffusion in and through solids*. Cambridge (1941).
Mott, N. F., und Gurney, E. W. *Electronic processes in ionic crystals*. Oxford (1940) S. 29 ff.
3. Wagner, C. *Z. physikal. Chem.* **B 34** (1936) 309.
4. Zimen, K. E. *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* **A 21** (1946) Nr. 16.
5. Klemm, A. *Z. physikal. Chem.* **193** (1943) 29.
6. Tubandt, C., Reinhold, V., Jost, W. *Z. physik. Chem.* **129** (1927) 69.
7. Tubandt, C., Reinhold, V., Jost, W. *Z. anorg. Chem.* **177** (1928) 253.
8. Wagner, C. *Z. physik. Chem.* **B 11** (1931) 139.
9. Zimen, K. E. *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* **A 20** (1945) Nr. 18.
10. Zimen, K. E. *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.* **A 23** (1946) Nr. 16.
11. Flügge, S., Zimen, K. E. *Z. phys. Chem.* **B 42** (1939) 179.
12. Jagitsch, R. *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.* (1940) 38; (1941) 41.
13. Klemm, A. *Naturwissenschaften* **31** (1944) 69.
14. Banks, F. R. *Phys. Rev.* **59** (1941) 376.
15. Lindner, R. *J. Chem. Soc. London* (im Druck).
16. Lindner, R. Unveröffentlicht.
17. de Hevesy, G., und Seith, W. *Z. Physik* **56** (1931) 790.
18. Fürth, R. *Handb. d. physikal. und techn. Mechanik*. Bd. VII (1928) S. 635 ff.
19. Zimen, K. E., Hillert, M., und Johansson, G. *J. Chem. Soc. London* (im Druck).
20. Hillert, M. Examensarbeit. Göteborg 1946.
21. Lindner, R. Unveröffentlicht.
22. Steigman, J., Stockley, W., und Nix, F. C. *Phys. Rev.* **56** (1939) 13.
23. Anderson, J. S., und Richards, J. R. *J. Chem. Soc. London* (1946) 537.
24. Johansson, G. Examensarbeit. Göteborg (1947).

Eingegangen am 24. November 1949.