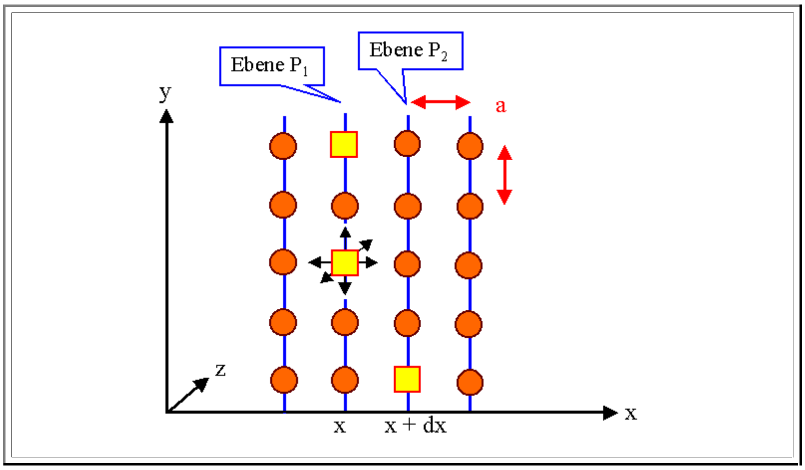
6.2.3 Diffusionskoeffizient und atomare Mechanismen

- Wir suchen eine Beziehung, die den Diffusionstrom j des *1. Fickschen Gesetzes* mit den individuellen Sprüngen von irgendwelchen Teilchen koppelt.
  - Dabei beschränken wir uns der Einfachheit halber auf Materialien mit bekannten (und einfachen) Mechanismen der atomaren Diffusion - in anderen Worten, wir behandeln Sprünge von Leerstellen oder Zwischengitteratomen in einfachen Kristallen wie in Kapitel 6.2.1 behandelt.
  - Wir behandeln das Problem außerdem in einer *eindimensionalen* Geometrie, denn wir sind nur am Prinzip interessiert.
  - Die Erweiterung auf drei Dimensionen, komplizierte Kristalle, exotische atomare Mechanismen usw., obwohl nicht unbedingt trivial, bringt keine wirklich grundlegenden neuen Einsichten und wird hier nur kursorisch gestreift.
- Betrachten wir nun zwei Netzebenen eines einfachen Kristalls, die senkrecht zur betrachteten *Diffusionsrichtung* stehen und diffusionsfähige Teilchen enthalten - im Beispiel sind das (sehr viele) Leerstellen:



- Wir interessieren uns nur für den (Netto) Fluß der Leerstellen in x - Richung, den *Diffusionsstrom der Leerstellen*. Der Fluß von *Atomen*, die über einen Leerstellenmechanismus diffundieren, wäre dann entgegengesetzt gleichgroß.
  - Wir unterstellen *kein* Gleichgewicht, sondern eine vom Ort abhängige Leerstellenkonzentration $c_V(x,y,z)$. Da wir das Problem eindimensional betrachten, nehmen wir nur eine Abhängigkeit der Lerstellenkonzentation von der x - Richtung an, $c_V(x,y,z) = c_V(x)$.
  - Wir haben auf jeder der betrachteten Ebenen eine bestimmte *Zahl* an Leerstellen pro Einheitsfläche oder **Flächenkonzentration** $c_F(x)$ (Einheit damit cm^{-2}), die über die lokale **Volumenkonzentration** $c_V(x)$ berechenbar ist.
  - Die Beziehung dazu ist einfach, wir müssen nur die Volumenkonzentration c_V mit a zu multiplizieren, um aus der Volumendichte eine Flächendichte bzw. Zahl pro Einheitsfläche zu machen..
  - Wer das nicht unmittelbar einsieht oder zumindest nach kurzem Nachdenken verifizieren kann, sollte unbedingt obigen Link betätigen!
- Wir bezeichnen jetzt die *Flächendichte* aus Gründen der Schreibökonomie direkt mit dem Index der Ebene; d.h. P_1 ist die *Flächendichte* der Leerstellen auf der P_1-Ebene, usw.. Wir haben dann

$$P_1 = a \cdot c_V(x)$$

$$P_2 = a \cdot c_V(x + dx)$$

- Nun kommt ein essentieller Trick: Wir setzen $dx = a$ = Gitterkonstante für die betrachtete kubisch-primitive Geometrie, weil kleinere differentielle dx keinen physikalischen Sinn mehr ergeben, und erhalten

$$P_2 = a \cdot c_V(x + a)$$

- Als nächstes betrachten wir die Sprungraten in x - Richtung, d.h. denjenigen Anteil der Sprünge der Leerstellen auf einer der betrachteten Ebenen, der in x - Richtung erfolgt.
  - Wir definieren

    - $r_{1\text{-}2}$ = Sprungrate in x - Richtung von P_1 nach P_2
    - $r_{2\text{-}1}$ = Sprungrate in $-x$ - Richtung von P_2 nach P_1

    und erhalten für unsere simple kubische Geometrie

$$r_{1\text{-}2}(T) = r_{2\text{-}1}(T) = \frac{1}{6} \cdot r(T)$$

- Die Sprungrate in ***x***- oder ***–x*** -Richtung der Leerstellen irgendeiner Ebene ist nämlich **1/6** der Gesamtzahl der Sprünge ***r*(*T*)**. Denn von den *sechs* geometrisch möglichen Spüngen führt nur *einer* in die **+*x***- bzw. ***–x*** -Richtung. Die Sprungrate selbst ist, wie wir wissen, in einem gegebenen Material nur eine Funktion der Temperatur ***T***.

Damit erhalten wir für die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde und $\mathbf{cm^2}$ von $\mathbf{P_1}$ nach $\mathbf{P_2}$ springen, d.h. für den *rechts*gerichteten Anteil des Diffusionstrom $j_{1\text{-}2}$ (und das ist *nicht* der *Netto*diffusionsstrom des **1.** Fickschen Gesetzes!),

$$j_{1\text{-}2} = P_1 \cdot r_{1\text{-}2}$$

- Das ist, wenn man so will, der Strom an Leerstellen, der aus der Ebene $\mathbf{P_1}$ in ***x*** - Richtung *hinausfließt*. Dieser Strom wird teilweise kompensiert durch den Stromanteil $j_{2\text{-}1}$, der von $\mathbf{P_2}$ nach $\mathbf{P_1}$ *zurückfließt*. Dieser Stromanteil ist gegeben durch .

$$j_{2\text{-}1} = P_2 \cdot r_{2\text{-}1}$$

- Mit den obigen Beziehungen erhält man für die beiden Teilströme .

$$j_{1\text{-}2} = \frac{r \cdot a \cdot c(x)}{6}$$

$$j_{2\text{-}1} = \frac{r \cdot a \cdot c(x + a)}{6}$$

Der *Nettostrom* j_x in ***x*** - Richtung nach dem **1.** Fickschen Gesetz ist nun genau die *Differenz* der beiden Teilströme, wir erhalten

$$j_x = j_{1\text{-}2} - j_{2\text{-}1}$$

$$j_x = -\frac{a \cdot r}{6} \cdot \Big(c(x + a) - c(x) \Big)$$

- Erweitern wir mit ***a*/d*x*** (und berücksichtigenm dass **d*x* = *a*** gesetzt wurde) erhalten wir für *eine* Dimension

$$j_x = -\frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{c(x + a) - c(x)}{dx} = -\frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

- Wir müssen nur noch den *Vorfaktor* vor der Ableitung mit dem *Diffusionskoeffizienten* ***D*** gleichsetzen , d.h. wir definieren jetzt

$$D := \frac{a^2 \cdot r}{6}$$

- und wir haben unmittelbar das **1. Ficksche Gesetz**

$$j_x = -\frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx} = -D \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

- Das **1.** Ficksche Gesetz kann also für den eindimensionalen Fall der Diffusion in kubisch primitiven Kristallen in einfacher Weise physikalisch sauber hergeleitet werden (Mathematiker hätten allerdings etwas Bauchweh bei der verwendeten Identität **d*x* = *a***).
  - Gleichzeitig erhalten wir (für das kubisch primitive Gitter) einen Ausdruck für den *phänomenologischen* Diffusionskoeffizienten ***D***, der ausschließlich die *atomaren* Größen *Gitterkonstante* und *Sprungrate* enthält.
- Die Erweiterung auf (fast) beliebige Kristalle ist nun schnell pauschal zu vollziehen.
  - Die einzige Größe, die Gittereigenschaften widerspiegelt, ist der Faktor **1/6** und die Sprungdistanz, die nicht immer **= *a*** sein muß, sondern allgemein, für den Sprungtyp **i**, Δx_i sein kann. Der Index **i** numeriert, auf das obige Beispiel bezogen, die **6** geometrisch verschiedenen Sprünge und berücksichtigt, daß in komplizierteren Gittern, die ***x***-Komponente des Sprungs von **i** abhängen kann.
  - Der Diffusionskoeffizient ist dann gegeben durch

$$D(T) = g \cdot a^2 \cdot r(T)$$

  - wobei ***g*** eine gitterspezifische Konstante, der sogenannte **Geometriefaktor** ist, und ***D*(*T*)** die Temperaturabhängigkeit der Sprungrate hat.
- Der Geometriefaktor ***g*** eines Gitters ist dabei wie folgt definiert:

$$g = \tfrac{1}{2} \cdot \sum_i \left(\frac{\Delta x_i}{a}\right)^2$$

  - Der Faktor **1/2** berücksichtigt, daß in der Summierung über alle möglichen Sprünge nur die Hälfte genommen werden darf, da die andere Hälfte dem Rücksprung entspricht; der Ausdruck $\Delta x_i/a$ berücksichtigt nur die ***x***-Komponente eines Sprungs in Bruchteilen der Gitterkonstante ***a*** des betrachteten Gitters.
  - Für einfache Gitter ist ***g*** leicht berechenbar und für das **fcc** und **bcc** Gitter netterweise **= 1**; wir machen dazu gleich eine Übung.
- Die Erweiterung auf *drei* Dimensionen ist damit auch schnell vollzogen.
  - In *isotropen* Kristallen (das sind neben den kubischen Kristallen auch alle Polykristalle mit statistischer Orientierung der Körner), ist *keine* Richtung ausgezeichnet; die Gleichung für die ***x*** Komponente gilt auch für die ***y***- und ***z***-Komponente des Diffusionstroms. Mit der bekannten Gleichung für die Sprungrate erhalten wir die verallgemeinerte *Vektorgleichung* des **1.** Fickschen Gesetzes:

$$j(r,T) = -D_0 \cdot \exp -\frac{E_M}{kT} \cdot \nabla c(x,y,z)$$

  - In dem Vorfaktor D_0 steckt jetzt alles was nicht so ganz spannend oder gut bekannt ist: Die Anlauffrequenz(en), der Geometriefaktor, die Gitterkonstante(n), und vielleicht noch (unwichtige) Terme, die wir hier gar nicht betrachtet haben.
- In *anisotropen* Kristallen wird es komplizierter. Dann muß jede Richtung getrennt betrachtet werden, aus dem skalaren Diffusionskoeffizient wird ein **Tensor**. Damit wollen wir uns aber hier nicht weiter befassen.

Übung 6.2-4
Gitterfaktoren

- Es bleibt noch eine Frage offen, die Frage die wirklich von **Einstein** (und **Smoluchowski**) zuerst gestellt und beantwortet wurde (die obige Ableitung folgt indirekt daraus).
  - Wenn ein Teilchen bei *jedem* Sprung eine fixe Distanz zurücklegt und *jede* möglich Richtung eines Sprungs *gleich wahrscheinlich ist* (d. h. die Sprünge sind rein statistisch), wie weit kommt es dann *im Mittel* nach ***N*** Sprüngen?
  - Oder, gegeben die Sprungrate ***r***, wie weit kommt es im Mittel nach ***t*** Sekunden (entsprechend ***r · t*** Sprüngen)?
  - Eine einfache Frage, mit einer sehr einfachen Antwort, und einer sehr schwierigen Herleitung!
- Dieses Thema wollen wir im nächsten Unterkapitel näher betrachten.