

6.4 Zusammenfassung / Merkpunkte zu Kapitel 6: Kinetik

▶ Kinetik bedeutet hier: Lehre vom Weg ins Gleichgewicht durch *Bewegung* (von Atomen) mit "Nettoeffekt" *und* "Bewegung" im **TD GG** ohne "Nettoeffekt"

- Weg Nichtgleichgewicht \rightarrow Gleichgewicht: Es muss sich netto "was" ändern!
- Bei Festkörpern / Kristallen: Atome müssen *diffundieren*

▶ Zu betrachtender Elementarprozess: "*Sprung*" eines Teilchens (=Atom).

- Atome "springen" aber auch im Gleichgewicht! Was zählt ist nur der Nettoeffekt (im Gleichgewicht=0)
- Analogie: Girokonto. Kein Nettoeffekt falls Zufluß=Abfluß

▶ Sprünge erfolgen immer über *Energiebarrieren* (besser: Enthalpiebarrieren).

- Ansatz für Sprungrate r =Zahl Sprünge *eines* Teilchens pro Sekunde:

▶ Für $p(\Delta E)$ gilt *immer* der *Boltzmannfaktor*:

- Extrem wichtige Gleichung; wird sehr häufig auftauchen!
- $p(\Delta E)$ für Atome in einem Kristall ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in den Vibrationen um die Ruhelage (mit "statistischen" Amplituden) die Energie ΔE steckt.

▶ Damit Gesamtsprungrate R von N Teilchen über Barriere E .

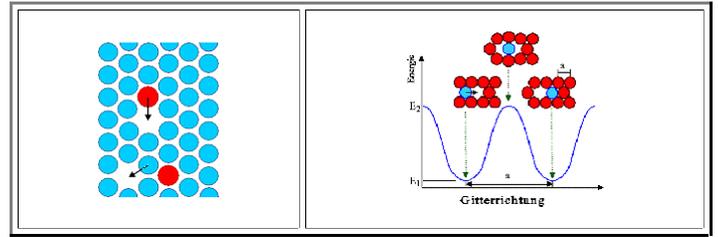
- Vorfaktor A enthält die Anlauffrequenz ν und evtl. noch andere ("unwichtige") Faktoren

▶ Gleichgewicht zwischen zwei E -Niveaus **1** und **2** bedingt $R_{1-2}=R_{2-1}$

- Damit *Zentralformel* für die "Besetzung" von E -Niveaus im **TD GG**
- Entscheidend ist nur $E_1 - E_2$; ΔE bestimmt nur, wie lange es dauert, bis **GG** eingestellt ist.

▶ Verallgemeinert und mit leichter Näherung ($N_i \ll N_0$) erhält man eine Zentralformel der Materialwissenschaft:

- Verteilung *klassischer* Teilchen im **TD GG** auf gegebene Energieniveaus E_i mit Grundniveau $E_0=0$ eV für *alle* Systeme.

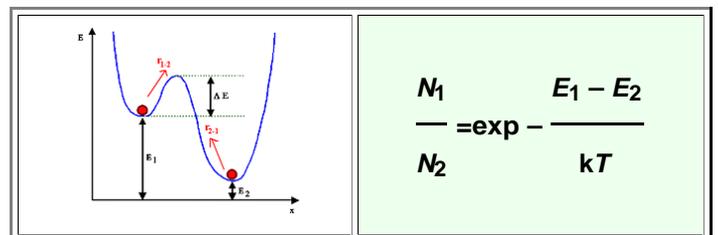


$$r = \nu \cdot p(\Delta E)$$

ν =Anlauffrequenz;
 $p(\Delta E)$ Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der Energiebarriere ΔE

$$p(\Delta E) = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$R = N \cdot r = A \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$



$$N_i = N_0 \cdot \exp - \frac{E_i}{kT}$$

- Diese Art der Verteilung von Teilchen auf verschiedene E-Niveaus heißt *Boltzmannverteilung* oder *Boltzmannstatistik*.
- Bedeutung Boltzmannstatistik: *Nie mehr Abzählen und Kombinatorik für Entropieanteil der freien Energie / Enthalpie!*

➤ Anwendung auf atomare Fehlstellen (AF) im TD GG:

- Teilchen (i.d.R.=Atome) habe zwei E-Niveaus: Grundniveau E_0 auf Gitterplatz, und "angeregtes" Niveau E_F (=Bildungsenergie) bei Bildung einer AF

$$N_{AF} = N_0 \cdot \exp - \frac{E_F}{kT}$$

➤ Fremdatome (FA) springen entweder als Zwischengitteratome ("i") direkt, oder als substitutionelle FA indirekt über Leerstellen ("V"). Was für substitutionelle oder interstitielle FA gilt, muss aber automatisch auch für die "normalen" Gitteratome gelten; man spricht dann von "Selbstdiffusion".

$$r_i(\text{ein } i) = v \cdot \exp - \frac{S_{M,i}}{k} \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT} = D_i \cdot \exp - \frac{E_{M,i}}{kT}$$

- Die zu überwindende Energiebarriere heißt $E_M =$ *Wanderungsenergie* (oder Migrationsenergie) des betrachteten Teilchens; die jeweiligen Sprungraten r sind damit gegeben.

$$r_V(\text{alle } V) = D_V \cdot \exp - \frac{E_{M,V}}{kT} \cdot \exp - \frac{E_{F,V}}{kT}$$

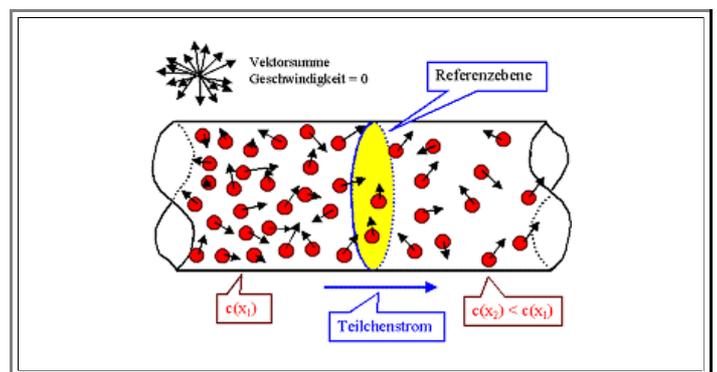
- Der Vorfaktor D enthält im wesentlichen die Anlauffrequenz v und die "Wanderungsentropie" S_M . Der Term $\exp(-S_M/k)$ ist aber ≈ 1

Typische Wanderungsenergien
 $\approx 0,5 \text{ eV}$ für die Zwischengitteratome
 $\approx 1 \text{ eV}$ für Leerstellen.

- In r_V für *alle* Atome steckt auch die *Konzentration* der Leerstellen, da die Wahrscheinlichkeit des Sprungs eines *Gitteratoms* das Produkt der Sprungwahrscheinlichkeit und der Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle als Nachbar zu haben, ist. (Es springen immer genau so viele Atome wie Leerstellen).

➤ Wichtig ist die *Diffusionsstrom(dichte)* j_{Diff} =Zahl der Teilchen, die pro Sekunde durch die Einheitsfläche A springen.

- $[j_{Diff}] = s^{-1} \cdot cm^{-2}$
- Wichtig ist die Unterscheidung zwischen *Partialstrom* (nur links \Rightarrow rechts oder rechts \Rightarrow links) und *Nettostrom*=Differenz der Partialströme.
- Nettostrome können $=0$ sein trotz großer Partialströme!



➤ Die beiden empirisch gefundenen *Fickschen Diffusionsgesetze* beschreiben:

1. Den *Nettoddiffusionsstrom* als Konsequenz eines Konzentrationsgradientens $\nabla c(r)$
2. Die zeitliche Änderung der Konzentration in einem Volumenelement bei r aus der Bilanz des Zu- und Abflusses; sie ist proportional zur 2. Ableitung der Konzentration.

$$j(r) = -D \cdot \nabla c(r)$$

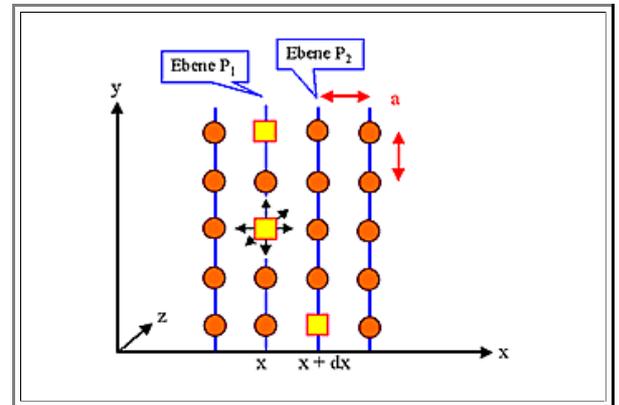
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta c$$

- In beiden Gleichungen taucht dieselbe Proportionalitätskonstante auf, sie heißt **Diffusionskoeffizient**.
- Die vermeintlich simplen Differentialgleichungen haben i.d.R. komplizierte Lösungen, die typischerweise statistische Funktionen enthalten.

Berechnet man den Diffusionsstrom atomar, erhält man eine Beziehung zwischen dem phänomenologisch definierten Diffusionskoeffizienten D und den atomaren Größen Gitterkonstante a und Sprungrate r (und eine Begründung der empirischen Fickschen Gesetze).

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

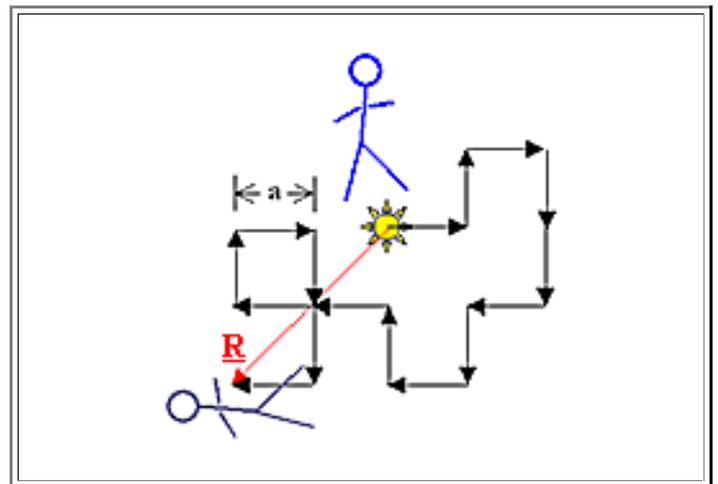
$$D := \frac{a^2 \cdot r}{6}$$



"Random Walk"=Schrittweise Bewegung mit gleicher Wahrscheinlichkeit für jede Schrittmöglichkeit.

- Zentralfrage: Wie groß ist **mittlerer Abstand** $\langle R^2 \rangle = R$ zwischen Startpunkt und Endpunkt nach N Schritten mit Schrittweite a
- Schwere Frage, einfache Antwort: ($i=1,2,3$ für ein-, zwei- oder dreidimensionalen RW).

$$\langle R^2_{i,N} (i\text{-dim}) \rangle = R^2 = i \cdot N \cdot a^2$$



Mit $N=r \cdot t$, der Sprungrate r aus den alten Beziehungen sowie der Verknüpfung von r mit dem Diffusionskoeffizienten D , erhält man für die **Diffusionslänge** L , dem mittleren Abstand vom Startpunkt als Funktion der Zeit, eine **fundamentale Beziehung**, die wir noch oft brauchen werden:

- Schrittweite a und Gitterkonstante a_0 sind nicht immer identisch, aber i.d.R. nicht sehr verschieden.
- Die Näherungsformel ist praktisch immer gut genug.

$$L(t) = \left(\langle R_N^2(t) \rangle \right)^{1/2} = \frac{a}{a_0} \cdot \left(6 \cdot D \cdot t \right)^{1/2}$$

$$L(t) \approx \left(D \cdot t \right)^{1/2}$$