

Thermodiffusion in binären und ternären Oxiden

vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Chem. Hauke Timm

geb. am 25.01.1968 in Kiel

Hannover 1999

Referent: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. J. Janek
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. H. Schmalzried
Tag der Promotion: 16. Dezember 1998
Datum der Veröffentlichung: Januar 1999

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom August 1995 bis Oktober 1998 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. J. Janek angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Janek für die interessante Themenstellung und die hervorragende, ja fast schon freundschaftliche, Betreuung dieser Arbeit. Manche unserer unzähligen, nicht nur fachlichen, Diskussionen waren für mich von großem Wert.

Herrn Prof. Dr. H. Schmalzried danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die mir die Möglichkeit gegeben hat, vertiefende Erkenntnisse über die physikalisch-chemische Festkörperchemie zu erlangen. Außerdem danke ich ihm für die Übernahme des Korreferates und sein stetes Interesse am Fortschreiten der Arbeit.

Herrn Dr. C. Korte danke ich für sein großes Interesse und seine fortwährende Gesprächsbereitschaft.

Herrn Dr. J. Köpke vom Mineralogischen Institut der Universität Hannover gilt mein Dank für die Hilfe beim Arbeiten mit der Mikrosonde und fruchtbare Anregungen zur Einkapselung von Oxidproben.

Herrn Dipl.-Ing. G. Willmann vom Laserzentrum der Universität Hannover danke ich für das Bohren kleiner Löcher in Oxidkeramiken.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für ein angenehmes und fruchtbares Arbeitsklima.

Zum besonderen Dank bin ich den Angestellten des Institutes - allen voran Herrn Düngefeld und Frau Majoni - für ihre kompetente und kooperative Arbeit verpflichtet.

Elisabeth und Marit danke ich für viel Verständnis bei wissenschaftlichen Frustrationen und unermüdliche Versuche, mich aus dem Elfenbeinturm zu befreien.

Meinen Eltern und Großeltern bin ich mehr als dankbar. Ihre finanzielle und moralische Unterstützung war das Fundament dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Hauke Timm

Thermodiffusion in binären und ternären Oxiden

In Festkörpern (und allen anderen Phasen) zieht ein Temperaturgradient und damit ein Wärmefluß einen Teilchenfluß nach sich; und zwar auch dann, wenn das Material gegen die Umgebung geschlossen ist (SORET-Effekt). Im Falle geladener Teilchen treten neben der eigentlichen Entmischung zusätzliche thermoelektrische Effekte auf (SEEBECK-Effekt). Diese kinetische Wechselwirkung von Teilchen- und Wärmefluss ist ein mikroskopisch noch nicht hinreichend verstandenes Phänomen. Phänomenologisch werden diese Überlagerungserscheinungen im Rahmen der linearen irreversiblen Thermodynamik durch das Auftreten von Nichtdiagonalelementen der Form L_{iq} in der Transportkoeffizientenmatrix beschrieben. Als charakteristische Größe läßt sich die Überführungswärme Q_i^* definieren, die das Ausmaß der Kopplung und auch die Richtung der thermodiffusiven Entmischung im Temperaturgradienten angibt.

In dieser Arbeit konnte mit Hilfe einer elektrochemischen Kette die ionische Thermokraft von Kupferionen in Kupfer(I)-oxid zeitlich aufgelöst verfolgt werden. Aus diesen Messungen wird die Überführungswärme der beweglichen Komponente Kupfer in Kupfer(I)-oxid ermittelt und auf die Überführungswärme der mobilen Punktdefekte geschlossen. Diese werden wiederum mit theoretischen Modellen der Überführungswärme verglichen. Als Ergebnis wird ein Zusammenhang mit der Migrationsenthalpie der Teilchensprünge erhalten, der den Ergebnissen von kürzlich durchgeführten molekulardynamischen Simulationen entspricht.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die thermodiffusive Entmischung (SORET-Effekt) des ternären (quasi-binären) Cobaltmagnesiumoxids untersucht, das als ideale feste Lösung betrachtet werden kann. Magnesium reichert sich an der heißen Seite um bis zu mehrere mol-% an. Aus dem Experiment wird die Differenz der Überführungswärmen der beweglichen Komponenten Cobalt und Magnesium zugänglich. Die Größenordnung dieser Differenz konnte bestimmt werden. Sie ist mit keinem theoretischen Modell in Einklang zu bringen. Zusätzlich zur Entmischung trat eine Porenbewegung in Richtung der heißen Seite der Proben auf, die auf den Leerstellenkonzentrationsgradienten, hervorgerufen durch den Temperaturgradienten, zurückgeführt werden kann. Die Geschwindigkeit der Poren ist unabhängig vom Radius und hängt wiederum von der Überführungswärme ab.

Schlagwörter: Diffusion / Oxide / Thermodiffusion

Abstract

Hauke Timm

Thermal Diffusion in Binary und Ternary Oxides

A temperature gradient applied to an ionic crystal (or other phases) leads to a flux of matter, in addition to a heat flux, even if the crystal is separated from the surrounding by an impermeable cover (SORET effect). If the mobile particles are charged one observes additional thermoelectric effects (SEEBECK effect). This kinetic interaction between matter fluxes and the heat flux is yet not fully understood. The effects can be described within linear irreversible thermodynamics in the form of off-diagonal elements L_{iq} in the matrix of the transport coefficients. The heat of transport Q_i^* is defined as a characteristic quantity, which describes the degree and the direction of any demixing in an temperature gradient.

Time-resolved measurements of the ionic thermopower of cuprite ($\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$) with a solid galvanic cell are presented in the first part of this work. On the basis of these measurements the heat of transport of the mobile copper component is evaluated. From this result, the heat of transport of copper vacancies is determined and compared with theoretical models. The comparison of the heat of transport of the copper vacancies with the migration enthalpy of the copper ions leads to a result, which agrees with recently made simulations based on molecular dynamic principles.

In the second part of this work the thermal demixing in a temperature gradient (SORET effect) of the ternary (quasi binary) cobaltous magnesium oxide, which can be described as an ideal oxide solution, is investigated. After an experiment, the hotter side has been enriched with magnesium in the order of a few mol-%. The experimentally determined quantity is the difference of the heats of transport of the mobile components, cobalt and magnesium. There is yet no theoretical model available which describes the experimental results correctly. In addition to the thermal demixing, pore migration to the hotter side was observed. The reason for this migration is a gradient of copper vacancies driven by the temperature gradient. The velocity of the pores depends on the heat of transport of the vacancies and not on the radius of the pore.

Key Words: Diffusion / Oxides / Thermomigration

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	4
1 Theorie der Thermodynamik irreversibler Prozesse	9
1.1 Die Entropieproduktion	9
1.2 Phänomenologische Transportgleichungen	10
1.3 Isotherme Diffusion	13
1.4 Nichtisotherme Prozesse	14
1.4.1 Die Überführungsenergie	14
1.4.2 Die Überführungswärme	14
1.4.3 Beschreibung nichtisothermer Transportprozesse auf der Basis von Ladungsträgern	16
1.4.4 Thermodiffusive Entmischung im Temperaturgradienten (SORET-Effekt)	19
1.4.5 Die Thermokraft	23
2 Theoretische Modelle für Überführungswärmen	28
2.1 Ionische Gitterdefekte	29
2.1.1 Das Modell von BRINKMANN/LECLAIRE (1954)	29
2.1.2 Das Modell von WIRTZ (1943)	31

2.1.3	Das Modell von SCHOTTKY (1965)	33
2.1.4	Das Modell von GILLAN (1977)	35
2.2	Elektronische Gitterdefekte	37
3	Ionische Thermokraft von Kupfer(I)-oxid	40
3.1	Das System $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$	40
3.2	Elektrochemische Sonden	45
3.3	Die nichtisotherme Kette	
	$\text{Pt}(\text{O}_2) \text{YSZ} \text{Cu}_{2-\delta}\text{O} \text{YSZ} \text{Pt}(\text{O}_2)$	46
3.3.1	Die geschlossene Kette	
	$\text{Pt}(\text{O}_2) \text{YSZ} \text{Cu}_{2-\delta}\text{O} \text{YSZ} \text{Pt}(\text{O}_2)$	47
3.3.2	Die offene Kette	
	$\text{Pt}(\text{O}_2) \text{YSZ} \text{Cu}_{2-\delta}\text{O}(\text{O}_2) \text{YSZ} \text{Pt}(\text{O}_2)$	54
3.4	Experimentelle Durchführung	56
3.5	Ergebnisse	59
	3.5.1 Das geschlossene System	60
	3.5.2 Das offene System	65
3.6	Diskussion	67
3.7	Literaturvergleich	70
4	Thermodiffusive Entmischung von $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$	74
4.1	Das Modellsystem $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$	74
4.2	Formale Behandlung	78
	4.2.1 Thermodiffusive Entmischung von $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$	78
	4.2.2 Porenbewegung im Temperaturgradienten	82
4.3	Experimentelle Durchführung	88

	3
4.3.1 Darstellung der Mischoxide	88
4.3.2 Durchführung der Entmischungsexperimente	89
4.4 Ergebnisse	90
4.5 Diskussion	97
4.6 Vergleich mit der Literatur	105
Zusammenfassung und Ausblick	110
Anhang	112
Konzentrationsprofile	112
Abkürzungen und Symbole	117
Verwendete Chemikalien	120
Literaturverzeichnis	121

Einleitung

Die meisten makroskopischen Eigenschaften von Festkörpern, wie z. B. elektrische oder ionische Leitfähigkeit, Wärmeausdehnung, plastische Verformbarkeit u. a. werden durch die Anwesenheit von Defekten im Kristallgitter beeinflusst. Diffusion kann im kristallinen Festkörper letztendlich nur aufgrund von Defekten erfolgen.

Die gerichtete Diffusion als Teilchenbewegung (Massetransport) im Konzentrationsgefälle (-gradienten) ist ein schon lange, auch im Festkörper, bekanntes und verstandenes Phänomen. Die Thermodiffusion, d. h. durch einen Temperaturgradienten hervorgerufener Massetransport, ist dagegen bis heute kaum verstanden, obwohl Überlagerungserscheinungen zwischen Masse- und Wärmetransport schon relativ früh beobachtet wurden.

Bereits 1823 entdeckte SEEBECK den später nach ihm benannten Effekt, daß die beiden auf unterschiedliche Temperaturen gebrachten Lötstellen eines aus zwei verschiedenen Metallen bestehenden Leiterkreises einen, wenn auch sehr geringen, Stromfluß hervorrufen. Heute ist dieser Effekt bei der Temperaturmessung mit Thermoelementen allgegenwärtig. Den Umkehrereffekt, d. h. die Entstehung einer Temperaturdifferenz zwischen den Lötstellen eines aus zwei Metallen bestehenden Leiterkreises bei Stromfluß, entdeckte PELTIER 1834.

Thermodiffusion von neutralen Teilchen wurde zuerst an Flüssigkeiten untersucht. 1856 beobachtete LUDWIG die Wanderung von gelöstem Natriumsulfat zur kälteren Seite eines im Temperaturgradienten befindlichen U-Rohres. SORET entdeckte diesen Effekt ebenfalls 1879 unabhängig von LUDWIG in wässrigen Lösungen von Kalium-, Natrium-, und Lithiumchlorid.

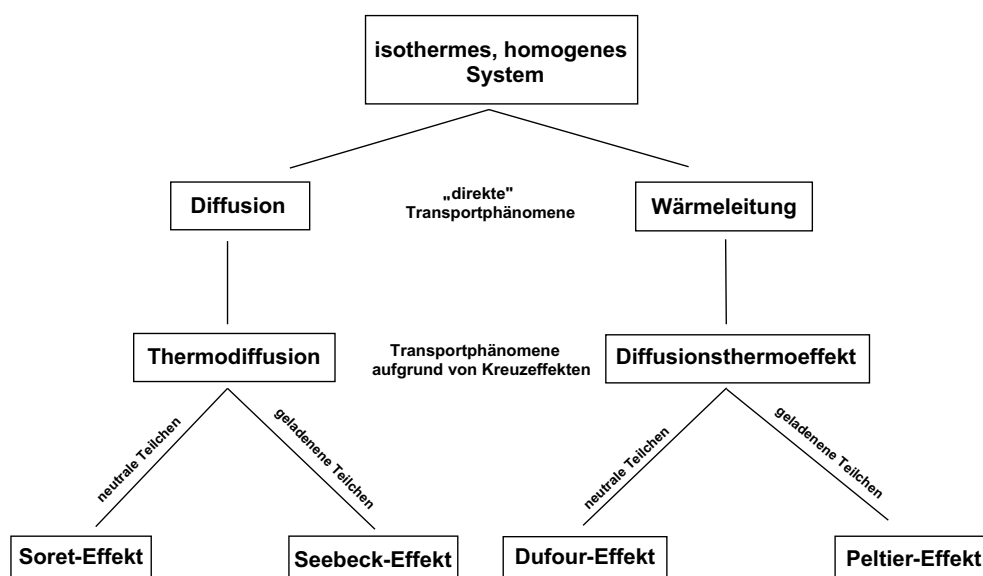


Abb. E-1: Schematische Übersicht der Transportphänomene, die durch Temperatur- und Konzentrationsgradienten ausgelöst werden können.

rid, Kaliumnitrat und Kupfersulfat. Alle Salze reicherten sich an der kälteren Seite eines Tubus, dessen Enden auf unterschiedliche Temperaturen gehalten wurden, an. Nach den Entdeckern wird dieser Effekt Soret- oder LUDWIG-Soret-Effekt genannt. Umgekehrt ruft ein Teilchenfluß in einem Konzentrationsgradienten einen Wärmefluß hervor. Dieser später nach ihm benannte Effekt wurde von DUFOUR 1872 in Gasmischungen beobachtet und zog eine interessante Anwendung, das von CLUSIUS und DICKEL entwickelte CLUSIUSsche Trennungsröhr (1938-1944), nach sich. Es handelt sich um einen Glaszylinder, in dessen Mitte sich ein Heizdraht befindet. Leichte Moleküle diffundieren zum Draht und werden durch Konvektion nach oben, schwerere an der Wand angesammelte Moleküle nach unten transportiert. Dieser Effekt ist so masseempfindlich, daß sogar Isotopentrennung möglich ist. Die oben historisch umrissenen Phänomene werden in Abb. E-1 zusammengefaßt.

In der Technik spielen diese Prozesse zum Teil eine erhebliche Rolle. Die meisten modernen Werkstoffe sind Mehrkomponentensysteme, z. B. Legierungen oder Keramiken. Werden diese Stoffe einem großen Temperaturgradienten ausgesetzt, so können aufgrund thermodynamischer Entmischung die Eigenschaften der Werkstoffe bis hin zur Unbrauchbarkeit verändert werden.

Beispiele sind das Uran(IV)-oxid in Kernbrennstäben, Keramiken für den Hochtemperaturofenbau oder Stähle für spanabhebende Werkzeuge. Aber auch in der Mikroelektronik kann Thermodiffusion eine Rolle spielen. Halbleiter sind häufig homogen mit einem geringen Anteil von Fremdatomen dotiert. Durch Thermodiffusion können sich Fremdatome an einer Seite anreichern und die lokalen elektronischen Eigenschaften des Materials verändern. Umgekehrt läßt sich die Messung von (lokalen) Thermokräften ausnutzen, um die Homogenität eines Materials zu überprüfen, da diese Methode äußerst empfindlich ist [1].

In einer vorangegangenen Arbeit von KORTE [2] wurden an verschiedenen gut untersuchten Modellsystemen der Festkörperelektrochemie, den Silbersulfiden und -seleniden, genaue Messungen zur Thermodiffusion in diesen Materialien durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit sollten Experimente an Oxiden, die zwar schwieriger zu untersuchen, aber technisch interessantere Materialien sind, durchgeführt werden.

Die Oxidkeramiken zeichnen sich durch hohe Korrosionsbeständigkeit und thermische Stabilität aus. Deshalb zählen diese Materialien zu den Hochtemperaturwerkstoffen. Oxidkeramiken lassen sich innerhalb der Werkstoffwissenschaften grob in zwei Gruppen einteilen:

- *Einkomponentige Oxide* sind binäre Verbindungen, wie z. B. Aluminiumoxid (Schleifmittel, Wärmeisolator u. a.), Magnesiumoxid (feuerfeste Materialien), Uran(IV)-oxid (Kernbrennstäbe) und auch das in dieser Arbeit untersuchte Kupfer(I)-oxid (Halbleiter, Katalysatormaterial zur Entgiftung von Abgasen in Hochöfen und dgl.).
- *Mehrkomponentige Oxide* sind mindestens ternäre Verbindungen, wie z. B. Ferrite und Titanate (Magnetwerkstoffe) oder PLZT-Keramiken (aus Bleizirconattitanaten aufgebaute Werkstoffe mit ausgeprägten optischen, ferro- und piezoelektrischen Eigenschaften), Hochtemperatursupraleiter und das in dieser Arbeit untersuchte Cobaltmagnesiumoxid.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur Messung der ionischen Thermokraft von Kupfer(I)-oxid und zur thermodiffusiven Entmischung des

Mischoxids ($\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}$)O durchgeführt. Ziel war es, das theoretisch bis heute noch nicht genügend verstandene Phänomen der Thermodiffusion durch Experimente weiter aufzuklären. Dies sollte gerade an den Oxiden als einer technisch relevanten Materialgruppe durchgeführt werden. In der Literatur gibt es aufgrund zahlreicher experimenteller Schwierigkeiten kaum zuverlässige Daten. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, aus Messungen der ionischen Thermokraft mittels einer elektrochemischen Kette die Überführungswärme der beweglichen Komponente Kupfer und damit auch den Grad der Entmischung zu bestimmen. Das Ergebnis stützt neuere theoretische Ergebnisse, die mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen gewonnen wurden. Zum zweiten wurde die thermodiffusive Entmischung des quasi-binären Kobaltmagnesiumoxids an Poly- und Einkristallen untersucht. Dabei konnte ein deutlicher Entmischungseffekt beobachtet werden. Das Magnesiumoxid reichert sich bis zu mehrere mol-% über der homogenen Ausgangszusammensetzung am heißen Ende an. Zusätzlich konnte eine Porenbewegung vom kalten zum heißen Ende beobachtet werden, die zur Materialdegradation beitrug.

Die nichtisothermen Transportprozesse lassen sich mit den Gleichungen der irreversiblen Thermodynamik beschreiben. Im ersten Kapitel werden die für das Verständnis dieser Arbeit erforderlichen formalen Zusammenhänge dargelegt. Dabei wird die Überführungswärme als zentrale Größe zur Beschreibung von nichtisothermen Transportprozessen erläutert.

Es gab in der Vergangenheit zahlreiche Versuche, sich den nichtisothermen Transportprozessen mit theoretischen Modellen zu nähern. Auf atomarer Basis wurde versucht, den Sprungprozess eines Gitterdefekts mit thermodynamischen Größen zu beschreiben und daraus die Überführungswärme abzuleiten. Bis heute existiert jedoch kein Modell, das thermodiffusive Effekte in Festkörpern korrekt beschreibt. Kapitel II stellt die wichtigsten Modelle in historischer Reihenfolge vor.

In Kapitel III werden Messungen der ionischen Thermokraft an p-halbleitendem Kupfer(I)-oxid unter verschiedenen Bedingungen vorgestellt. Nach der formalen Behandlung der verwendeten elektrochemischen Kette werden der Versuchsaufbau und die Ergebnisse vorgestellt. Es zeigt sich, daß Kupfer sich zur kälteren Seite bewegt. Abschließend werden die Ergebnisse disku-

tiert und mit theoretischen Modellen und Experimenten aus der Literatur verglichen.

In Kapitel IV wird die thermodiffusive Entmischung der festen Lösung von Cobalt- und Magnesiumoxid untersucht. Aus den Entmischungsprofilen kann die Differenz der Überführungswärmen der beweglichen Komponenten Cobalt und Magnesium bestimmt werden. Nach kurzer Darstellung der formalen Zusammenhänge und der Versuchsdurchführung werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Ein Vergleich mit den wenigen in der Literatur durchgeführten Experimenten schließt das Kapitel ab. Da während der Experimente auch eine Porenbewegung beobachtet wurde, werden außerdem einige grundsätzliche Überlegungen zur Porenbewegung im Temperaturgradienten angestellt und auf das untersuchte System bezogen.

Am Ende der Arbeit werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt und ein Ausblick für zukünftige Untersuchungen gegeben.

Kapitel 1

Theorie der Thermodynamik irreversibler Prozesse

Im folgenden Kapitel werden die Grundzüge der irreversiblen Thermodynamik, die das formale Fundament dieser Arbeit bilden, knapp umrissen. Die moderne Theorie irreversibler Prozesse wurde 1931 von ONSAGER begründet [3][4], der für diese Arbeiten 1968 den Nobelpreis erhielt. Seitdem sind zahlreiche Standardwerke (u. a. von PRIGOGINE [5], DE GROOT [6], HAASE [7] und BARANOWSKI [8]) erschienen, in denen die Grundlagen und Anwendungen sehr ausführlich dargestellt werden.

1.1 Die Entropieproduktion

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse unterscheidet sich von der Gleichgewichtsthermodynamik unter anderem dadurch, daß die Zeitabhängigkeit der thermodynamischen Variablen berücksichtigt werden muß. Da die thermodynamischen Größen nur für Gleichgewichtszustände definiert sind, wird durch Einführung des *lokalen Gleichgewichts* ihre Verwendung auch bei irreversiblen Prozessen berechtigt. Das lokale Gleichgewicht bedeutet, daß ein hinreichend kleines Volumenelement mit mittleren Variablen, die denen im Gleichgewicht entsprechen, beschrieben werden kann. Diese Annahme trifft natürlich umso eher zu, je näher sich das System am Gleichgewicht befindet.

Die zentrale thermodynamische Größe ist die Entropieproduktion $\Pi^1 = dS/dt$. Wird die GIBBSSche Fundamentalgleichung nach der Zeit abgeleitet:

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt} - \sum_i \mu_i \frac{dx_i}{dt} \quad (1.1)$$

müssen die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden thermodynamischen Größen und Variablen bilanziert werden (d. h. ihre Zeitabhängigkeit muß charakterisiert werden). Dieser Schritt soll hier nicht explizit durchgeführt werden. Es sei an dieser Stelle auf die Monographie von BARANOWSKI [8] verwiesen. Unter Vernachlässigung von Reaktionstermen und innerer Reibung folgt als Ergebnis für die Entropieproduktion (pro Volumeneinheit):

$$T \cdot \Pi = \sum_i \vec{j}_i \cdot \vec{X}_i + \vec{j}_u \cdot \vec{X}_u \quad (1.2)$$

mit \vec{j}_i als Teilchen- und \vec{j}_u als Energiefluß und den Kräften

$$\vec{X}_i = -T \nabla \frac{\tilde{\mu}_i}{T} \quad \text{und} \quad \vec{X}_u = T \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.3)$$

Allgemein ergibt sich die Entropieproduktion aus der Summe von Produkten der Flüsse mit ihren entsprechenden Kräften. Es sei hervorgehoben, daß die Wahl der konjugierten Flüsse und Kräfte keineswegs eindeutig festgelegt ist, d. h. die Flüsse und Kräfte können je nach Bedarf transformiert werden. Als einzige Bedingung muß die Invarianz der Entropieproduktion berücksichtigt werden. Also gilt (mit Einbeziehung des Energieflusses in die Laufzahl i):

$$T \cdot \Pi = \sum_i \vec{j}_i \vec{X}_i = \sum_i \vec{j}'_i \vec{X}'_i \quad (1.4)$$

1.2 Phänomenologische Transportgleichungen

In erster Näherung werden lineare Abhängigkeiten zwischen den Flüssen und ihren thermodynamischen Kräften angenommen. Das beinhaltet zum einen, daß die Kräfte entsprechend klein sind, damit höhere Potenzen im

¹Häufiger ist in der Literatur als Symbol σ zu finden, Π wird hier gewählt um Verwechslungen mit spezifischen Leitfähigkeiten zu vermeiden.

Vergleich mit den linearen Gliedern vernachlässigt werden können (Gleichgewichtsnähe) und zum anderen, daß die Transportkoeffizienten L unabhängig von den Kräften sind. Für den Zusammenhang zwischen den Flüssen und ihren korrespondierenden Kräften kann dann angenommen werden:

$$\vec{j}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \vec{X}_k \quad (1.5)$$

Diese Gleichung sagt aus, daß jede Kraft auf den Fluß der Teilchen i wirkt bzw. diesen hervorrufen kann. Für die Flüsse der Teilchen $i = 1$ bis r und den Energiefluß kann dann folgendes Gleichungssystem aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \vec{j}_1 &= L_{11} \vec{X}_1 + L_{12} \vec{X}_2 + L_{13} \vec{X}_3 + \cdots + L_{1r} \vec{X}_r + L_{1u} \vec{X}_u \\ \vec{j}_2 &= L_{21} \vec{X}_1 + L_{22} \vec{X}_2 + L_{23} \vec{X}_3 + \cdots + L_{2r} \vec{X}_r + L_{2u} \vec{X}_u \\ &\vdots \\ \vec{j}_r &= L_{r1} \vec{X}_1 + L_{r2} \vec{X}_2 + L_{r3} \vec{X}_3 + \cdots + L_{rr} \vec{X}_r + L_{ru} \vec{X}_u \\ \vec{j}_u &= L_{u1} \vec{X}_1 + L_{u2} \vec{X}_2 + L_{u3} \vec{X}_3 + \cdots + L_{ur} \vec{X}_r + L_{uu} \vec{X}_u \end{aligned} \quad (1.6)$$

Gl. (1.6) lautet in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{J} = \mathbf{LX} \quad (1.7)$$

mit

$$\mathbf{X} = (\vec{X}_1 \vec{X}_2 \cdots \vec{X}_r \vec{X}_u) \quad \text{und} \quad \mathbf{J} = \begin{pmatrix} \vec{j}_1 \\ \vec{j}_2 \\ \vdots \\ \vec{j}_r \\ \vec{j}_u \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

und

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1r} & L_{1u} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2r} & L_{2u} \\ \vdots & & & & \vdots \\ L_{r1} & L_{r2} & \cdots & L_{rr} & L_{ru} \\ L_{u1} & L_{u2} & \cdots & L_{ur} & L_{uu} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

\mathbf{L} ist die sogenannte Transportkoeffizientenmatrix. Die Diagonalkoeffizienten L_{11}, L_{22} usw. verknüpfen einen Fluß mit seiner direkten Kraft und sind mit

den entsprechenden Diffusionskoeffizienten D_1, D_2 usw. proportional. L_{uu} ist mit dem Wärmeleitkoeffizienten λ verknüpft. Die in der Matrix (1.9) auftretenden Kreuz- oder Querkoeffizienten der Form L_{ik} und L_{iu} beschreiben Überlagerungserscheinungen, d. h. Wechselwirkungen zwischen den Teilchen oder einen durch einen Temperaturgradienten hervorgerufenen Teilchentransport (Thermodiffusion) bzw. einen durch Diffusion hervorgerufenen Wärmestrom (DUF0UR-Effekt). Bei der Kopplung der Flüsse und Kräfte ist allerdings das CURIESche Symmetrieprinzip zu berücksichtigen:

Nur solche thermodynamischen Kräfte und Flüsse dürfen miteinander gekoppelt werden, die denselben tensoriellen Charakter aufweisen.

D. h. der Diffusionsstrom (Vektor) kann mit dem Wärmefluß (Vektor) gekoppelt werden, aber nicht mit einer chemischen Reaktionsrate (Skalar).

Zentrale Bedeutung kommt der ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehung zu. Diese Relation besagt, daß die Koeffizientenmatrix symmetrisch ist:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad \text{bzw.} \quad L_{ui} = L_{iu} \quad (1.10)$$

Das bedeutet, daß aus der Messung des Wärmestromes bei der isothermen Diffusion der durch einen Temperaturgradienten hervorgerufene Diffusionsfluß berechnet werden kann. Diese Äquivalenz wird bei theoretischen Arbeiten zur Thermodiffusion ausgenutzt (Abschnitt 2.1.4).

Da die Entropieproduktion immer positiv oder Null (Gleichgewicht) sein muß, müssen die Diagonalkoeffizienten positiv sein. Die Kreuzeffekte sind in ihrem quantitativen Ausmaß in aller Regel kleiner als die direkten irreversiblen Effekte. Es gelten folgende Ungleichungen:

$$L_{ii} \geq 0 \quad L_{ii}L_{kk} - L_{ik}^2 \geq 0 \quad (1.11)$$

Durch die Kreuzeffekte wird die Entropieproduktion zunächst erniedrigt (z. B. Entmischung durch Thermodiffusion). Da die Entropie bei irreversiblen Prozessen stets zunehmen muß, bedeutet Gl. (1.11) physikalisch, daß der entropievermindernde Einfluß der Kreuzeffekte den entropievergrößernden Einfluß der Diagonalkoeffizienten nicht übertreffen darf. Wichtig ist in diesem Zusammenhang noch das Prinzip der minimalen Entropieproduktion:

Ein stationärer Zustand ist genau dann erreicht, wenn die Entropieproduktion einen minimalen Wert erreicht hat.

Im Falle der Thermodiffusion wird genau dann der stationäre Zustand erreicht, wenn der Diffusionsfluß, der durch den Temperaturgradienten ausgelöst worden ist, durch Aufbau eines Konzentrationsgradienten verschwindet und der Zustand der maximalen Entmischung einer ursprünglich homogenen Phase erreicht wird (Soret-Zustand).

1.3 Isotherme Diffusion

Bei der isothermen Diffusion verschwinden alle Ausdrücke innerhalb der Kräfte, die einen Temperaturgradienten beinhalten. Die Kräfte sind dann nur noch durch die Gradienten der elektrochemischen Potentiale gegeben. Der Kraftvektor lautet entsprechend:

$$\mathbf{X} = (\nabla \tilde{\mu}_1 \nabla \tilde{\mu}_2 \cdots \nabla \tilde{\mu}_r \ 0) \quad (1.12)$$

In einem Material mit zwei beweglichen und neutralen Komponenten ($\tilde{\mu}_i = \mu_i$) „1“ und „2“ lautet der Fluß von „1“ dann:

$$\vec{j}_1 = -L_{11} \nabla \mu_1 - L_{12} \nabla \mu_2 \quad (1.13)$$

Der Transportkoeffizient L_{12} charakterisiert die Wechselwirkungen zwischen den beweglichen Teilchen. Werden diese Wechselwirkungen in erster Näherung vernachlässigt ($L_{12} = 0$), was in vielen Systemen gerechtfertigt erscheint, ergibt sich die vereinfachte Transportgleichung:

$$\vec{j}_1 = -L_{11} \nabla \mu_1 = -L_{11} RT \frac{d \ln a_1}{dx} \stackrel{\text{ideal}}{=} -\frac{L_{11} RT}{c_1} \nabla c_1 \quad (1.14)$$

Wird Gl. (1.14) mit dem FICKSchen Gesetz verglichen, folgt für den Komponentendiffusionskoeffizienten:

$$D_1 = \frac{L_{11} RT}{c_1} = L_{11} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_T \quad (1.15)$$

Für geladene Teilchen gilt, daß die diagonalen Transportkoeffizienten der direkt meßbaren Leitfähigkeit proportional sind:

$$L_{11} = \frac{\sigma_1}{(zF)^2} \quad (1.16)$$

1.4 Nichtisotherme Prozesse

1.4.1 Die Überführungsenergie

Durch Definition von linearen Beziehungen zwischen den Transportkoeffizienten der Diffusion und des Energieflusses in Gl. (1.6) werden die Überführungsenergien U_i^* eingeführt:

$$L_{iu} = \sum_{j=1}^r L_{ij} U_j^* \quad (1.17)$$

Die physikalische Bedeutung der Überführungsenergie wird klar, wenn beispielhaft der Fluß einer mobilen Komponente „1“ und der Energiefluß betrachtet werden:

$$\begin{aligned} \vec{j}_1 &= L_{11} \vec{X}_1 + L_{1u} \vec{X}_u \\ \vec{j}_u &= L_{u1} \vec{X}_1 + L_{uu} \vec{X}_u \end{aligned} \quad (1.18)$$

Im isothermen Fall reduziert sich Gl. (1.18) zu

$$\begin{aligned} \vec{j}_1 &= L_{11} \vec{X}_1 \\ \vec{j}_u &= L_{u1} \vec{X}_1 \end{aligned} \quad (1.19)$$

und es folgt:

$$\left(\vec{j}_u \right)_{\nabla T=0} = \frac{L_{u1}}{L_{11}} \vec{j}_1 = U_1^* \vec{j}_1 \quad (1.20)$$

Gl. (1.20) kann für Systeme mit r mobilen Komponenten verallgemeinert werden:

$$\left(\vec{j}_u \right)_{\nabla T=0} = \sum_{i=1}^r U_i^* \vec{j}_i \quad (1.21)$$

Die Überführungsenergie U_i^* ist also die von einem Einheitsfluß der Teilchensorte i transportierte innere Energie im isothermen Fall pro Zeiteinheit und Einheitsfläche.

1.4.2 Die Überführungswärme

Die Überführungsenergie U_i^* hat den Nachteil, daß sie nicht invariant in Bezug auf die Wahl des Energienullpunktes der thermodynamischen Größen ist. Es ist vorteilhaft, stattdessen die reduzierte Wärme Q_i^* einzuführen. Um

zum reduzierten Wärmefluß \vec{j}'_u zu kommen, muß das Gleichungssystem (1.6) unter Berücksichtigung der Invarianz der Entropieproduktion transformiert werden. Durch die Operation

$$T \cdot \Pi = \mathbf{J}'\mathbf{X}' = \mathbf{A}\mathbf{J}(\mathbf{A}^T)^{-1}\mathbf{X} = \mathbf{J}\mathbf{X} \quad (1.22)$$

wird mit der Transformationsmatrix

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ -(\bar{H}_1 + z_1 F \phi) & -(\bar{H}_2 + z_2 F \phi) & -(\bar{H}_3 + z_3 F \phi) & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (1.23)$$

ein neuer Satz von Flüssen und Kräften erhalten:

$$\mathbf{X}' = \begin{pmatrix} \vec{X}'_1 \\ \vec{X}'_2 \\ \vdots \\ \vec{X}'_r \\ \vec{X}'_u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\nabla \tilde{\mu}_1 - \bar{S}_1 \nabla T \\ -\nabla \tilde{\mu}_2 - \bar{S}_2 \nabla T \\ \vdots \\ -\nabla \tilde{\mu}_r - \bar{S}_r \nabla T \\ -\frac{1}{T} \nabla T \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

$$\mathbf{J}' = \begin{pmatrix} \vec{j}'_1 \\ \vec{j}'_2 \\ \vdots \\ \vec{j}'_r \\ \vec{j}'_u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{j}_1 \\ \vec{j}_2 \\ \vdots \\ \vec{j}_r \\ \vec{j}_u - \sum_{i=1}^r (\bar{H}_i + z_i F \phi) \vec{j}_i \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Dabei ergeben sich auch veränderte Transportkoeffizienten L'_{ab} :

$$\mathbf{L}' = \begin{pmatrix} L'_{11} & L'_{12} & \cdots & L'_{1r} & L'_{1u} \\ L'_{21} & L'_{22} & \cdots & L'_{2r} & L'_{2u} \\ \vdots & & & & \vdots \\ L'_{r1} & L'_{r2} & \cdots & L'_{rr} & L'_{ru} \\ L'_{u1} & L'_{u2} & \cdots & L'_{ur} & L'_{uu} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

Analog zu Gl. (1.17) läßt sich aus den neuen Transportkoeffizienten die Beziehung

$$L_{iq} = L'_{iu} = \sum_{j=1}^r L'_{ij} Q_j^* \quad (1.27)$$

definieren. Die Größe Q_j^* wird reduzierte Überführungswärme genannt. Nur sie ist eine meßbare Größe in der Beschreibung nichtisothermer Prozesse. Die anschauliche physikalische Bedeutung ist ähnlich der Überführungsenergie. Q_i^* ist die von einem Einheitsfluß der Teilchen i im isothermen Fall transportierte Wärme pro Zeiteinheit und Fläche:

$$\left(\vec{j}_u\right)_{\nabla T=0} = \left(\vec{j}_q\right)_{\nabla T=0} = \sum_{i=1}^r Q_i^* \vec{j}_i \quad (1.28)$$

Überführungswärme und Überführungsenergie hängen wie folgt zusammen:

$$Q_i^* = U_i^* - (\bar{H}_i + z_i F \phi) \quad (1.29)$$

Das Konzept der Überführungswärmen wurde bereits 1926 von EASTMAN formuliert [9]. Bis auf die Teilchenflüsse haben sich alle Größen durch die Transformation verändert. Der Übersichtlichkeit halber wird im weiteren Verlauf der Arbeit der Index „ $'$ “ weggelassen, obwohl weiter mit dem reduzierten Wärmefluß gerechnet wird. Der Unterschied zwischen Überführungsenergien und Überführungswärmen wird von BECKER [10] anschaulich am Beispiel der Thermodiffusion idealer Gase demonstriert.

1.4.3 Beschreibung nichtisothermer Transportprozesse auf der Basis von Ladungsträgern

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird für die Beschreibung von Strukturelementen die KRÖGER-VINK-Notation² verwendet. Die Konzentration von einzelnen Strukturelementen kann niemals unabhängig von anderen Strukturelementen variiert werden. Es ist daher sinnvoll, Bauelemente einzuführen. Das sind Kombinationen von Strukturelementen, die sehr wohl unabhängig von anderen Bauelementen dem Kristall zugeführt oder entzogen werden können.

²S_P^L, für das Atom S (bzw. V für eine Leerstelle) im Teilgitter P (i = Zwischengitter, c = Leitungsband, v = Valenzband) mit der relativen Ladung L („ $'$ “ = negative Ladung, „ \bullet “ = positive Ladung). Strukturelemente sind z. B. einfach geladene Kationen im Zwischengitter A_i[•] oder Elektronenlöcher im Valenzband h_v[•].

Die elektronischen Bauelemente sind:

$$n \equiv e'_c - h_c^\times \quad (1.30)$$

$$p \equiv h_v^\bullet - e_v^\times \quad (1.31)$$

Zur Beschreibung der FRENKEL-Fehlordnung im Kationenuntergitter (bei einfach geladenen Kationen) lauten die Bauelemente:

$$i \equiv A_i^\bullet - V_i^\times \quad \text{„Zwischengitterion“} \quad (1.32)$$

$$V \equiv V'_A - A_A^\times \quad \text{„Leerstelle“} \quad (1.33)$$

In einem elektrochemischen Experiment sind nur die Nettoflüsse der ionischen und elektronischen Ladungsträger meßbar. Der Fluß von Ionen kann über verschiedene Bauelemente erfolgen, und die für den Ladungstransport lokal verantwortlichen Bauelemente können bei Variation der Zusammensetzung einer Verbindung wechseln. Betrachtet werden in einer Verbindung mit FRENKEL-Fehlordnung der Kationenfluß „1“, der Elektronenfluß „2“ und der Wärmefluß „q“. Es lassen sich dann folgende phänomenologische Transportgleichungen aufstellen:

$$\begin{aligned} \vec{j}_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{1q}X_q \\ \vec{j}_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{2q}X_q \\ \vec{j}_q &= L_{q1}X_1 + L_{q2}X_2 + L_{qq}X_q \end{aligned} \quad (1.34)$$

Die Teilchenflüsse werden als unabhängig angenommen, d. h. es gilt

$$L_{12} = L_{21} = 0. \quad (1.35)$$

Werden die Kräfte entsprechend der Kraftmatrix (1.24) eingesetzt, folgt für die Teilchenflüsse aus Gl. (1.34):

$$\vec{j}_1 = L_{11}(-\nabla\tilde{\mu}_1 - \bar{S}_1\nabla T) + L_{1q}\left(-\frac{1}{T}\nabla T\right) \quad (1.36)$$

$$\vec{j}_2 = L_{22}(-\nabla\tilde{\mu}_2 - \bar{S}_2\nabla T) + L_{2q}\left(-\frac{1}{T}\nabla T\right) \quad (1.37)$$

Mit Einführung der Überführungswärmen:

$$\frac{L_{1q}}{L_{11}} = Q_1^* \quad \frac{L_{2q}}{L_{22}} = Q_2^* \quad (1.38)$$

folgt aus den Gl. (1.36) und Gl. (1.37):

$$\vec{j}_1 = -L_{11} \left[\nabla \tilde{\mu}_1 + \left(\bar{S}_1 + \frac{Q_1^*}{T} \right) \nabla T \right] \quad (1.39)$$

$$\vec{j}_2 = -L_{22} \left[\nabla \tilde{\mu}_2 + \left(\bar{S}_2 + \frac{Q_2^*}{T} \right) \nabla T \right] \quad (1.40)$$

Der Ausdruck $\bar{S}_i + Q_i^*/T$ wird *Transportentropie* S_i^* genannt. Die Flüsse der Ladungsträger sind aus den Flüssen der Bauelemente zusammengesetzt:

$$\vec{j}_1 = \vec{j}_i - \vec{j}_v \quad \vec{j}_2 = \vec{j}_n - \vec{j}_p \quad (1.41)$$

Bei Beachtung des lokalen Gleichgewichts

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_i = -\tilde{\mu}_v \quad \tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_n = -\tilde{\mu}_p \quad (1.42)$$

werden für die Zusammensetzung der Überführungswärmen der Ladungsträger folgende Ausdrücke erhalten (vgl. [11][12]):

$$Q_1^* = \frac{\psi_i \alpha_i^2}{1 + \psi_i \alpha_i^2} Q_i^* - \frac{\psi_i^{-1} \alpha_i^{-1}}{1 + \psi_i^{-1} \alpha_i^{-2}} Q_v^* + \frac{\psi_i - 1}{(\psi_i \alpha_i + \alpha_i^{-1})(\alpha_i + \alpha_i^{-1})} \Delta H_F^\circ \quad (1.43)$$

$$Q_2^* = \frac{\psi_e \alpha_e^2}{1 + \psi_e \alpha_e^2} Q_n^* - \frac{\psi_e^{-1} \alpha_e^{-1}}{1 + \psi_e^{-1} \alpha_e^{-2}} Q_p^* + \frac{\psi_e - 1}{(\psi_e \alpha_e + \alpha_e^{-1})(\alpha_e + \alpha_e^{-1})} \Delta H_e^\circ \quad (1.44)$$

Neben den Reaktionsenthalpien des FRENKEL- und Elektron-Loch-Gleichgewichts ΔH_F° und ΔH_e° treten in Gl. (1.43) und (1.44) die Überführungswärmen der Bauelemente (Zwischengitterion: Q_i^* , Leerstelle: Q_v^* , Elektron im Leitungsband: Q_n^* und Elektronloch im Valenzband: Q_p^*) auf. ψ repräsentiert das Verhältnis der elektrischen Beweglichkeiten ($u_i = (z_i F L_{ii})/c_i$) des jeweiligen Bauelementes

$$\psi_i = \frac{u_i}{u_v} \quad \psi_e = \frac{u_n}{u_p} \quad (1.45)$$

α bezeichnet einen relativen Konzentrationsparameter

$$\alpha_i = \frac{x_i}{x_i^\#} = \frac{x_v^\#}{x_v} \quad \alpha_e = \frac{x_n}{x_n^\#} = \frac{x_p^\#}{x_p}, \quad (1.46)$$

wobei „#“ die Defektkonzentration im reinen und stöchiometrischen Kristall symbolisiert. Sobald durch Dotierung oder Stöchiometrieabweichung die

Konzentration eines Bauelements überwiegt, nähern sich die Überführungswärmen der Ladungsträger den folgenden Grenzwerten:

$$\alpha_i \gg 1 \rightarrow Q_1^* \approx Q_i^* \quad \text{„Zwischengitterbereich“} \quad (1.47)$$

$$\alpha_i \ll 1 \rightarrow Q_1^* \approx -Q_v^* \quad \text{„Leerstellenbereich“} \quad (1.48)$$

$$\alpha_e \gg 1 \rightarrow Q_2^* \approx Q_n^* \quad \text{„Elektronenbereich“} \quad (1.49)$$

$$\alpha_e \ll 1 \rightarrow Q_2^* \approx -Q_p^* \quad \text{„Löcherbereich“} \quad (1.50)$$

In der Nähe des stöchiometrischen Punktes kann der Enthalpieterm von entscheidendem Einfluß sein. Sind die Beweglichkeitsverhältnisse der an einem Ladungsträgerfluß beteiligten Bauelemente nicht gleich eins, existiert für die Überführungswärme des Ladungsträgers in der Nähe des stöchiometrischen Punktes ein Extremum. Die genaue Lage hängt vom Beweglichkeitsverhältnis ab, die Amplitude vom Beweglichkeitsverhältnis und von der Defektbildungsenthalpie. Ist das Beweglichkeitsverhältnis größer als eins, tritt für die Überführungswärme des jeweiligen Ladungsträgers in der Nähe des stöchiometrischen Punktes ein Maximum, andernfalls ein Minimum auf. Ist das Beweglichkeitsverhältnis gleich eins, existiert am stöchiometrischen Punkt nur ein Wendepunkt. Abb. 1-1 verdeutlicht das am Beispiel von elektronischen Überführungswärmen. Es ist darauf zu achten, daß Gl. (1.43) und Gl. (1.44) nur für reine FRENKEL-Fehlordnung gelten.

1.4.4 Thermodynamische Entmischung im Temperaturgradienten (SORET-Effekt)

Zur Beschreibung des Transports einer neutralen Komponente A (z. B. in einer Verbindung $AO_{1-\delta}$) genügen zwei Flußgleichungen die den Teilchen- und den Wärmefluß beschreiben. Die Kopplung von Ionen- und Elektronenfluß führt zur Flußgleichung der Komponente³:

$$\vec{j}_A = -L_A \left[\nabla \mu_A + \left(\bar{S}_A + \frac{Q_A^*}{T} \right) \nabla T \right] \quad (1.52)$$

³Gl. (1.52) läßt sich unter Berücksichtigung von Gl. (1.15) und Gl. (1.56) in eine dem FICKSchen Gesetz entsprechende Form umschreiben:

$$\vec{j}_A = -D_{AcA} \frac{\nabla c_A}{c_A} - D_A^T c_A \frac{\nabla T}{T} \quad (1.51)$$

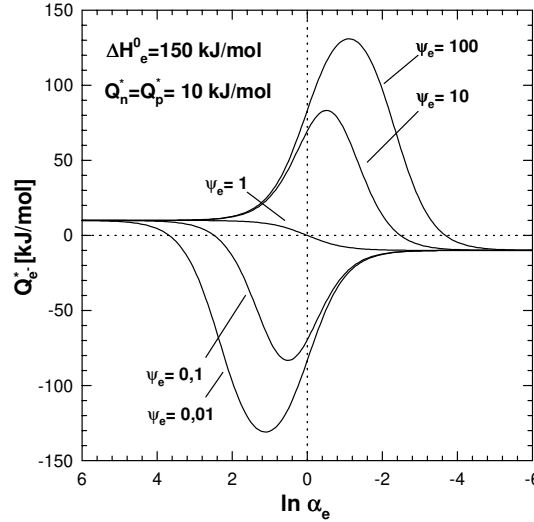


Abb. 1-1: Die elektronische Überführungswärme als Funktion des Zusammensetzungsparmeters. Ein ähnlicher Verlauf ist für $Q_{A^{z+}}^*$ im Falle von FRENKEL-Fehlordnung zu erwarten.

Für eine Komponente, die einwertige Kationen bildet, gilt:

$$Q_A^* = Q_{A^+}^* + Q_{e^-}^* \quad (1.53)$$

Nur Q_A^* ist experimentell zugänglich. Die Überführungswärmen der Ladungsträger sind prinzipiell nicht meßbar⁴.

In Abb. 1-2 sind einige theoretische Kurvenverläufe der Überführungswärme des Sauerstoffs ($Q_O^* = Q_{O_2^-}^* - 2Q_{e^-}^*$) bei willkürlich gewählten thermodynamischen Daten und Bewegungsverhältnissen in einem Oxid $AO_{2\pm\delta}$ dargestellt.

Der Soret-Zustand zeichnet sich durch die größtmögliche Entmischung aus. Im stationären Zustand ist der Fluß der Komponente A Null:

$$\vec{j}_A \equiv 0 \quad (1.54)$$

und Gl. (1.52) läßt sich dann umstellen:

$$\nabla \mu_A = - \left(\bar{S}_A + \frac{Q_A^*}{T} \right) \nabla T \quad (1.55)$$

$D_A^T = L_A Q_A^* / c_A$ wird „Thermischer Diffusionskoeffizient“ genannt und wird in der älteren Literatur gelegentlich zur Beschreibung von thermodiffusiven Prozessen verwendet.

⁴Im Falle der Ladungsträger können aus Thermokraftmessungen nur die Transportentropien $S_i^* = S_i + Q_i^*/T$ gemessen werden.

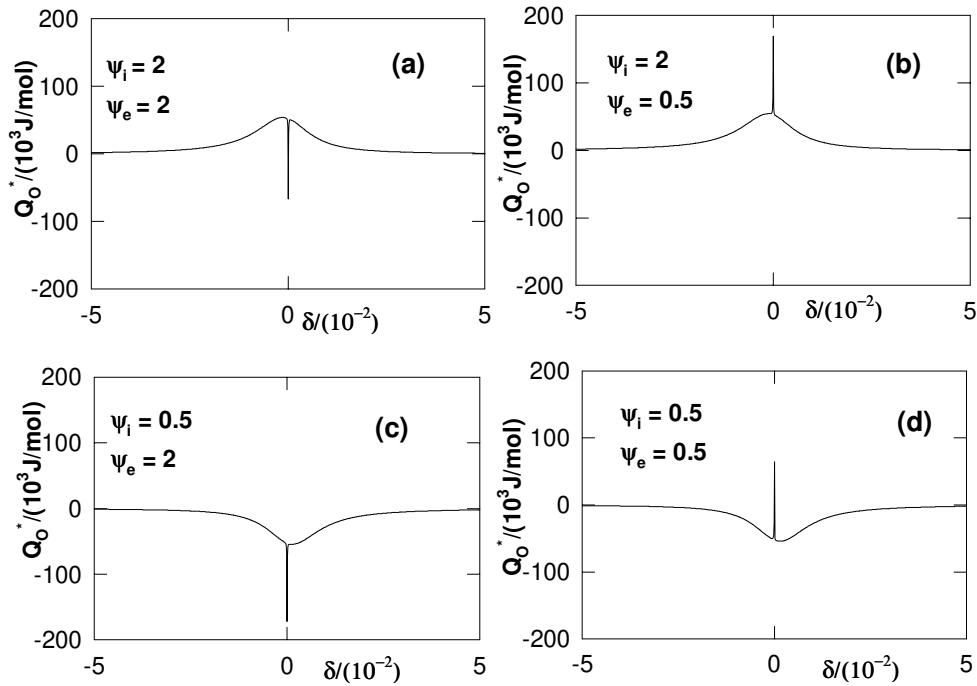


Abb. 1-2: Die aus den Überführungswärmen der Sauerstoffionen und Elektronen zusammengesetzte Komponentenüberführungswärme von Sauerstoff ($Q_{\text{O}}^* = Q_{\text{O}_{2-}}^* - 2Q_{\text{e}^-}^*$) einer fiktiven Verbindung $\text{AO}_{2\pm\delta}$ bei verschiedenen Beweglichkeitsverhältnissen. Die schmalen Peaks repräsentieren die Überführungswärme der Elektronen, der breite „Untergrund“ die Überführungswärme der Sauerstoffionen (aus [13]).

Wird das totale Differential für das chemische Potential der Komponente A (c_A symbolisiert die Konzentration an A, w_A den thermodynamischen Faktor),

$$d\mu_A = \underbrace{\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial T}\right)_{c_A}}_{-\bar{S}_A} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial\mu_A}{\partial c_A}\right)_T}_{\omega_A} dc_A \quad (1.56)$$

in Gl. (1.55) eingesetzt, folgt:

$$-\bar{S}_A \nabla T + \omega_A \nabla c_A = -\left(\bar{S}_A + \frac{Q_A^*}{T}\right) \nabla T \quad (1.57)$$

$$\Rightarrow \nabla c_A = -\frac{Q_A^*}{\omega_A T} \nabla T \quad (1.58)$$

Gl. (1.58) verdeutlicht, daß die absolute Größe der Überführungswärme (neben dem thermodynamischen Faktor) den Grad der Entmischung, bezogen

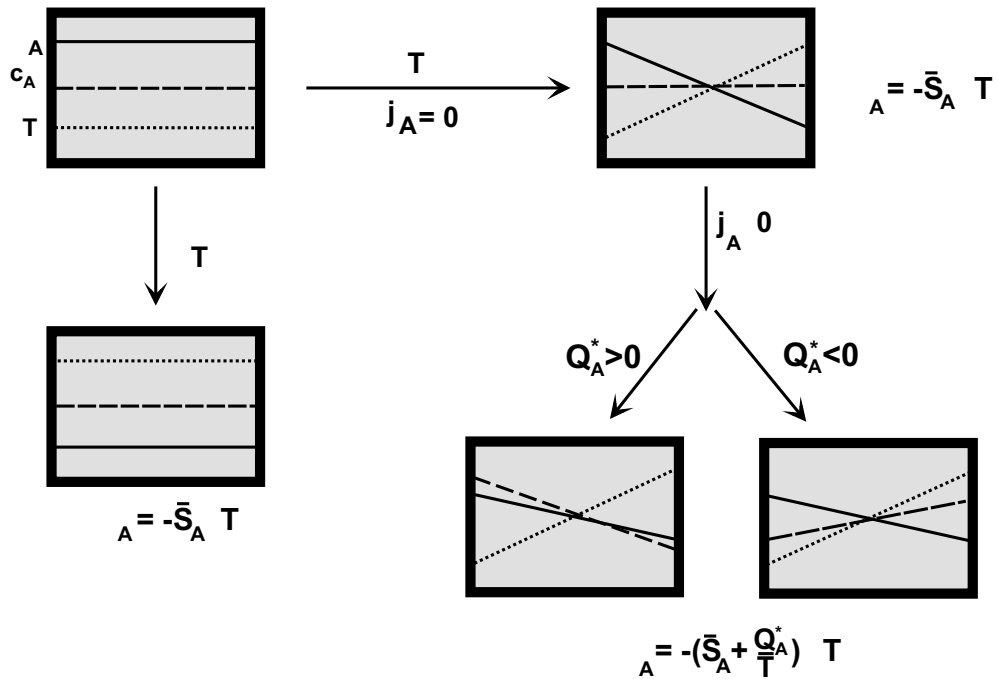


Abb. 1-3: Die Änderung der Konzentration und des chemischen Potentials einer Komponente A (z. B. in einer $AO_{1-\delta}$ Verbindung) beim homogenen Aufheizen und bei Anlegen eines Temperaturgradienten.

auf den Temperaturgradienten, bestimmt. Ist die Überführungswärme gleich Null, kommt es auch zu keiner Entmischung. Der thermodynamische Faktor und die Temperatur sind immer positiv. Daraus folgt, daß das Vorzeichen der Überführungswärme allein bestimmt, ob sich die betrachtete Komponente an der heißen ($Q_A^* < 0$) oder kalten ($Q_A^* > 0$) Seite anreichert. Abb. 1-3 verdeutlicht diese Zusammenhänge.

Die irreversible Thermodynamik macht keine Aussage über das Vorzeichen der Überführungswärme. An dieser Stelle soll aber anhand von thermodynamischen Überlegungen aus Ungleichung (1.11) beispielhaft eine maximale Obergrenze für die Überführungswärme von Cobalt in Cobalt(II)-oxid abgeschätzt werden. Der Wärmeleitkoeffizient λ von CoO ist in der Literatur nicht zu finden. Daher wird der Koeffizient des chemisch und physikalisch sehr ähnlichen Nickel(II)-oxid verwendet. Der Wärmeleitkoeffizient in NiO beträgt $\lambda_{NiO} = 4,5 \text{ J/msK}$ [14]. Da bei (der gerechtfertigten) Ver-

nachlässigung von Kreuzeffekten

$$\vec{j}_q = -\lambda \nabla T \quad \text{und} \quad \vec{j}_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T} \quad (1.59)$$

gilt, läßt sich der Transportkoeffizient $L_{qq} = \lambda \cdot T$ bei $T = 1000 \text{ °C}$ als $L_{qq}^{CoO} = 5729 \text{ J/ms}$ bestimmen. Der Diagonalkoeffizient L_{CoCo} wurde von JANEK [15] mittels Differenzdruckmessung bestimmt. Für $T = 1000 \text{ °C}$ und eine Sauerstoffaktivität von $a_{O_2} = 0,1$ ergibt sich für $L_{CoCo} = 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{msJ}$. Daraus folgt unter Benutzung von Gl. (1.11):

$$L_{CoCo}^2 \leq L_{qq} L_{CoCo} = 6 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}^2}{(\text{ms})^2} \quad (1.60)$$

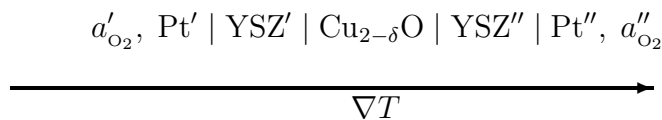
$$\sqrt{L_{qq} L_{CoCo}} = \pm 7,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{ms}} \quad (1.61)$$

$$-74 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \leq \left(\frac{L_{CoCo}}{L_{qq}} = Q_{Co}^* \right) \leq 74 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (1.62)$$

Dieser sehr große Wert ist natürlich zur Abschätzung der Überführungswärme unbrauchbar.

1.4.5 Die Thermokraft

Die Thermokraft der galvanischen Kette



wird in Abschnitt 3.3 abgeleitet. An dieser Stelle sollen nur einige Grundlagen erläutert werden. Die Thermokraft einer elektrochemischen Kette ist als Änderung der über elektrische Ableitungen zu messenden Potentialdifferenz mit der Temperaturdifferenz definiert:

$$\varepsilon = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \phi}{\Delta T} = \frac{d\phi}{dT} \quad (1.63)$$

Die elektronische Thermokraft

Gegeben sei die Kette

$$\text{Pt}'(T) | \text{AX}(T) | \text{AX}(T + \Delta T) | \text{Pt}''(T + \Delta T) | \text{Pt}''(T) \quad (\text{I})$$

Die elektrische Potentialdifferenz ergibt sich mit Definition des elektrochemischen Potentials ($\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\phi$) unter Berücksichtigung von $\mu_{e^-}(\text{Pt}', T) = \mu_{e^-}(\text{Pt}'', T)$ zu:

$$-F(\phi(\text{Pt}'') - \phi(\text{Pt}')) = \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}', T) \quad (1.64)$$

An den Phasengrenzen stellen sich die lokalen Gleichgewichte:

$$\tilde{\mu}_{e^-}(\text{AX}, T) = \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}', T) \quad \text{und} \quad \tilde{\mu}_{e^-}(\text{AX}, T + \Delta T) = \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T + \Delta T) \quad (1.65)$$

ein. Wird Gl. (1.65) in Gl. (1.64) eingesetzt, folgt

$$\begin{aligned} -F(\phi(\text{Pt}'') - \phi(\text{Pt}')) &= [\tilde{\mu}_{e^-}(\text{AX}, T + \Delta T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{AX}, T)] \\ &\quad + [\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T + \Delta T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T)] \end{aligned} \quad (1.66)$$

Mit der Definition Gl. (1.63) wird aus Gl. (1.66)

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= -\frac{1}{F} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\tilde{\mu}_{e^-}(\text{AX}, T + \Delta T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{AX}, T)}{\Delta T} \\ &\quad + \frac{1}{F} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T + \Delta T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T)}{\Delta T} \\ &= \underbrace{-\frac{1}{F} \frac{d\tilde{\mu}_{e^-}(\text{AX})}{dT}}_{\epsilon_{e^-}^{\text{AX}}} - \underbrace{\left(-\frac{1}{F} \frac{d\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt})}{dT}\right)}_{\epsilon_{e^-}^{\text{Pt}}} \end{aligned} \quad (1.67)$$

$\epsilon_{e^-}^{\text{AX}}$ und $\epsilon_{e^-}^{\text{Pt}}$ werden als absolute elektronische Thermokräfte (SEEBECK-Koeffizienten) des Materials AX und des Platins bezeichnet. Zur Unterscheidung von den Thermokräften einer kompletten thermogalvanischen Kette werden diese hier mit einem anderen Symbol bezeichnet. Diese absoluten Thermokräfte können nicht einzeln bestimmt werden. Unter Annahme, daß die Thermokraft eines Supraleiters Null ist, lassen sich die Thermokräfte dennoch in eine absolute Thermokraftskala einordnen [16]. Die absolute elektronische

Thermokraft von Platin liegt im Bereich einiger $\mu\text{V}/\text{K}$, die elektronische Thermokraft von Halbleitern im Bereich einiger $100 \mu\text{V}/\text{K}$. Die Thermokraft des Platins kann also in aller Regel gegen die von Halbleitern vernachlässigt werden.

Aus Gl. (1.67) ist ersichtlich, daß die Änderung der elektrochemischen Potentialdifferenz der Elektronen mit der Temperaturdifferenz die Thermokraft von Kette I bestimmt. Wenn sich zusätzlich aufgrund von Thermodiffusion die lokalen elektrochemischen Potentiale während eines Versuchs ändern, ändert sich zeitlich auch die Thermokraft, bis sie im Soret-Zustand ihren endgültigen Wert erreicht [17]. In Kapitel 3 wird dieser Sachverhalt zur Bestimmung der Überführungswärme einer mobilen Komponente ausgenutzt.

Die Thermokraft ist zusammensetzungsabhängig. Der Ausdruck für die elektronische Thermokraft eines Materials mit FRENKEL-Fehlordnung im Soret-Zustand lautet (vgl. [11][18][19]):

$$\begin{aligned} (\epsilon_{e^-}^{\text{AX}})_{\vec{j}_\Lambda=0} &= \frac{R}{F} \left[\frac{Q_e^* + Q_p^* + \Delta H_e^\circ}{2RT} \tanh \ln(\alpha_e \psi_e^{1/2}) \right. \\ &\quad \left. - \ln \alpha_e + \frac{Q_e^* + Q_p^*}{2RT} + \frac{S_e^\circ - S_p^\circ}{2R} \right] \end{aligned} \quad (1.68)$$

Die elektronische Thermokraft als Funktion des Zusammensetzungsparameters $\ln \alpha_e$ zeigt einen typischen S-förmigen Verlauf (Abb. 1-4). Der Wendepunkt liegt in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die Verschiebung auf der Abszisse hängt vom Beweglichkeitsverhältnis ψ_e ab. Mit Thermokraftmessungen ist es also möglich, Aussagen über das Vorzeichen des Ladungsträgers zu machen. Ist der Kristall stöchiometrisch und frei von Fremdatomen, können Aussagen über das Mobilitätsverhältnis gemacht werden. Auch zur Bestimmung des stöchiometrischen Punktes kann die elektrische Thermokraft verwendet werden. Gegenüber der Leitfähigkeit, die bei stöchiometrischer Zusammensetzung nur eine geringe (im Grenzfall gegen Null gehende) Steigung aufweist, besitzt die Thermokraft/ $\ln \alpha_e$ -Kurve am stöchiometrischen Punkt eine maximale Steigung. Die Messungen sind dort genauer, da sich die Thermokraft bei geringer Zusammensetzungsänderung sehr stark, die Leitfähigkeit hingegen kaum ändert. Die Auftragung einer

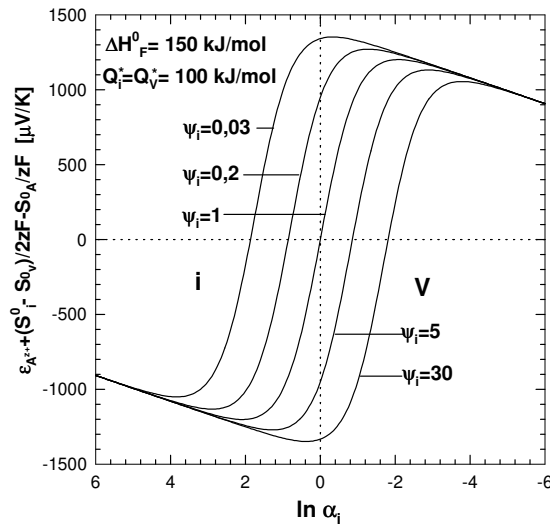


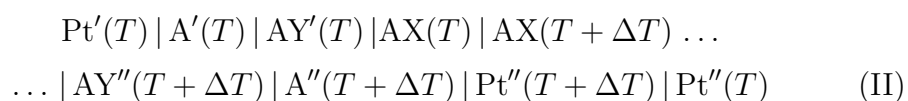
Abb. 1-4: Verlauf der ionischen Thermokraft eines FRENKEL-fehlgeordneten Kristalls als Funktion der Zusammensetzung. i und V symbolisieren die vorherrschenden Fehlstellen (Zwischengitterionen oder Leerstellen). Der Verlauf der elektronischen Thermokraft entspricht der obigen Darstellung, nur sind die Thermokräfte im allgemeinen kleiner.

ϵ - $\log\sigma$ - Kurve führt zur sogenannten JONKER-, „Birne“ [20], die zur Charakterisierung von Halbleitern und zur Analyse diverser Transporteigenschaften dienen kann.

Die ionische Thermokraft

In Kapitel 3 wird die ionische Thermokraft von Kupfer(I)-oxid gemessen und diskutiert. Daher sollen ebenfalls einige allgemein gültige Zusammenhänge aufgezeigt werden.

Zur Messung der ionischen Thermokraft wird ein reiner Ionenleiter benötigt. Dadurch wird die benötigte elektrochemische Kette komplizierter als im Falle elektronischer Materialien. Eine Kette zur Messung der ionischen Thermokraft in einem gemischten Leiter AX (wie z. B. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$) mit Hilfe eines Ionenleiters AY (wie z. B. ZrO_2) könnte dann folgendermaßen aussehen:



Eine entsprechend dem vorhergehenden Abschnitt analoge Ableitung (vgl. dazu auch Abschnitt 3.3) liefert für den Ausdruck der Thermokraft der Kette II:

$$\varepsilon_{\text{II}} = \underbrace{\frac{1}{zF} \left(S_{\text{A}}^{\circ} + \frac{d\tilde{\mu}_{\text{A}^{z+}}^{\text{AX}}}{dT} \right)}_{\epsilon_{\text{A}^{z+}}^{\text{AX}}} - \underbrace{\left(-\frac{1}{F} \frac{d\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Pt}}}{dT} \right)}_{\epsilon_{\text{e}^-}^{\text{Pt}}} \quad (1.69)$$

Die Gesamtthermokraft der Zelle setzt sich aus der absoluten ionischen Thermokraft des AX-Kristalls $\epsilon_{\text{A}^{z+}}^{\text{AX}}$ und der absoluten elektronischen Thermokraft des Platins $\epsilon_{\text{e}^-}^{\text{Pt}}$ zusammen. Die ionische Thermokraft kann aufgrund von Thermodiffusion zeitlich variieren, was zur Bestimmung der Überführungswärme in Kapitel 3 ausgenutzt wird. Die ionische Thermokraft ist analog der elektronischen Thermokraft zusammensetzungsabhängig. Entsprechend Gl. (1.68) wird als Ausdruck für ein Material mit FRENKEL-Fehlordnung

$$\begin{aligned} (\epsilon_{\text{A}^{z+}}^{\text{AX}})_{\vec{j}_{\text{A}}=0} &= -\frac{R}{zF} \left[\frac{Q_{\text{i}}^* + Q_{\text{V}}^* + \Delta H_{\text{F}}^{\circ}}{2RT} \tanh \ln(\alpha_{\text{i}} \psi_{\text{i}}^{1/2}) \right. \\ &\quad \left. - \ln \alpha_{\text{i}} + \frac{Q_{\text{i}}^* + Q_{\text{V}}^*}{2RT} + \frac{S_{\text{i}}^{\circ} - S_{\text{V}}^{\circ}}{2R} - \frac{S_{\text{A}}^{\circ}}{R} \right] \end{aligned} \quad (1.70)$$

erhalten. Die Auftragung des Zusammensetzungsparameters $\ln \alpha_{\text{i}}$ gegen die Thermokraft liefert wieder die typische S-Kurve. Aus der Steigung am Wendepunkt können Informationen über die Überführungswärmedifferenz $Q_{\text{i}}^* - Q_{\text{V}}^*$, sowie die FRENKELbildungsenthalpie $\Delta H_{\text{F}}^{\circ}$ gewonnen werden. Abb. 1-4 zeigt einen beispielhaften Verlauf der ionischen Thermokraft gegen den Zusammensetzungsparameter $\ln \alpha_{\text{i}}$.

Kapitel 2

Theoretische Modelle für Überführungswärmen

Experimentell sind nur die reduzierten Überführungswärmen elektrisch neutraler Komponenten zugänglich¹. Diese setzen sich, wie in Kapitel 3 dargestellt, im Falle von Ionenkristallen (z. B. MeX) aus den Überführungswärmen ionischer und elektronischer Ladungsträger

$$Q_{\text{Me}}^*(\text{MeX}) = Q_{\text{ion}}^* + Q_{\text{el}}^* \quad (2.1)$$

und diese wiederum aus den Überführungswärmen von Gitterdefekten (Strukturelementen) zusammen. Jeder theoretische Ansatz zur Berechnung der Überführungswärme muß deshalb an den mobilen Gitterdefekten ansetzen. In diesem Kapitel soll kurz der gegenwärtige Stand der Theorie erläutert werden, wobei zuerst die ionischen Defekte (Leerstellen und Zwischengitterionen) und dann die elektronischen Defekte (Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband) diskutiert werden. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die formale Behandlung von Metallen, die weitaus besser untersucht sind, von derjenigen, die auf Ionenkristalle angewendet wird, unterscheidet. Im Gegensatz zu Gl. (2.1) setzt sich die Überführungswärme des neutralen Metallatoms aus einem phononischen Anteil Q_{phonon}^* und einem Anteil, der

¹also z. B. Kupfer in Kupfer(I)oxid wie in dieser Arbeit

auf den Elektronenwind zurückzuführen ist Q_{ew}^* , zusammen [21]:

$$Q_{\text{Me}}^*(\text{Me}) = Q_{\text{phonon}}^* + Q_{\text{ew}}^* \quad (2.2)$$

Q_{ew}^* beträgt etwa 10 kJ/mol - 20 kJ/mol und ist gegen den Phononenanteil der Überführungswärme meist zu vernachlässigen.

2.1 Ionische Gitterdefekte

Historisch gesehen ist das Modell von WIRTZ (1943) der erste Versuch zur Berechnung der Überführungswärmen von Gitterdefekten. Da das spätere Modell von BRINKMANN/LECLAIRE (1954) jedoch einfacher ist, soll es dem WIRTZ'schen vorangestellt werden.

2.1.1 Das Modell von BRINKMANN/LECLAIRE (1954)

Das Modell von BRINKMANN/LECLAIRE [22] [23] ist das einfachste Modell zur Verknüpfung der Überführungswärmen von atomaren Gitterdefekten mit anderen bekannten Größen.

Gegeben seien zwei Gitterebenen I und II mit dem Abstand a (Gitterkonstante) (s. Abb. 2-1.a). Über dem gesamten Kristall liege ein Temperaturgradient dT/dx an, so daß die beiden Gitterebenen verschiedene Temperaturen aufweisen (T , $T + adT/dx$). Weiterhin wird ein lokaler Konzentrationsgradient dc/dx von Defekten (Zwischengitterionen) angenommen. Jedem Sprungprozess wird eine freie Migrationsenthalpie ΔG_m zugeschrieben, die über einen BOLTZMANN-Ansatz die Frequenz der erfolgreichen Sprünge als Funktion der Temperatur bestimmt (vgl. Abb. 2-1.b):

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Für den Fluß von Zwischengitteratomen oder regulären Gitteratomen (vgl. Abb. 2-1) folgt im eindimensionalen Fall bei gleichzeitiger Anwesenheit von Temperatur- und Konzentrationsgradient:

$$\vec{j}_i = A_i a \left[c_i(T) \nu(T) - \left(c_i + \frac{dc_i}{dx} a \right) \nu \left(T + \frac{dT}{dx} a \right) \right] \quad (2.4)$$

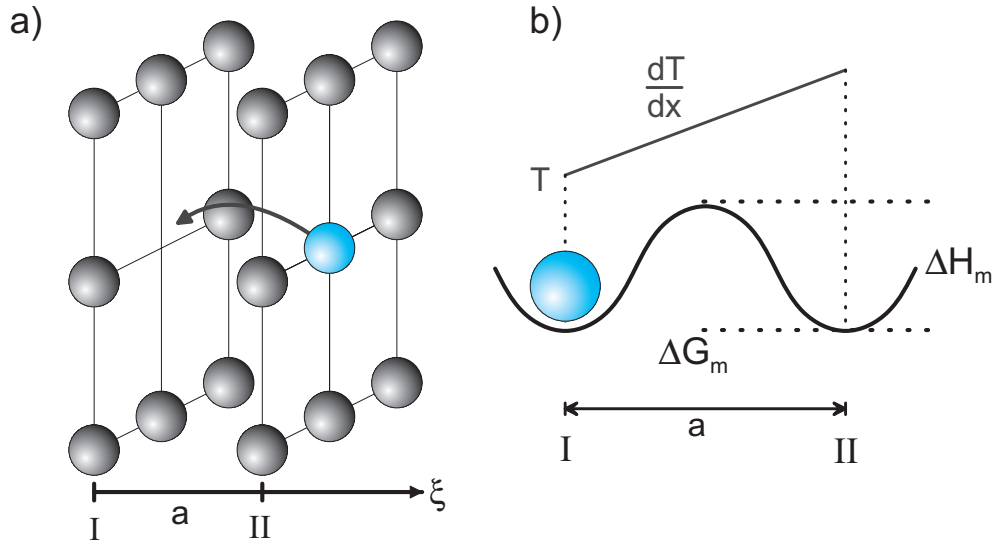


Abb. 2-1: Modell von BRINKMANN/LECLAIRE, Erläuterungen im Text.

A ist ein Geometriefaktor, der dafür sorgt, daß nur Sprünge in eine Raumrichtung gezählt werden (im kubischen System ist $A = 1/6$). a beschreibt den Abstand der Gitterebenen. Der erste Summand aus Gl. (2.4) berücksichtigt Sprünge von Gitterebene I nach II, der zweite umgekehrt von II nach I. Wird Gl. (2.3) in Gl. (2.4) eingesetzt und umgestellt, folgt:

$$\vec{j}_i = -A_i a_i \nu_{0,i} \left[\left(c_i + \frac{dc_i}{dx} a_i \right) \exp \left[-\frac{\Delta G_{m,i}}{R \left(T + \frac{dT}{dx} a \right)} \right] - c_i \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT} \right) \right] \quad (2.5)$$

Werden die Exponentialausdrücke in eine TAYLOR-Reihe entwickelt², die nach dem ersten Glied abgebrochen wird, und wird $c_i + dc_i/dx a_i \approx c_i$ angenommen, ergibt sich aus Gl. (2.5):

$$\vec{j}_i = -A_i a_i^2 \nu_{0,i} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT} \right) \left[\frac{dc_i}{dx} + c_i \frac{\Delta H_{m,i}}{RT^2} \frac{dT}{dx} \right] \quad (2.6)$$

Wird die allgemeine Transportgleichung Gl. (1.52)

$$\vec{j}_i = -L_{ii} \left[\nabla \mu_i + \left(\frac{Q_i^*}{T} + \bar{S}_i \right) \nabla T \right] \quad (2.7)$$

²TAYLOR-Reihe:

$$f(x + \delta x) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} \frac{\Delta x}{1!} + \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \frac{(\Delta x)^2}{2!} + \dots$$

$$\exp \left[-\frac{\Delta G_m}{R \left(T + \frac{dT}{dx} a \right)} \right] \approx \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{RT} \right) + \frac{\Delta H_m}{RT^2} \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \frac{dT}{dx} a + \dots$$

bei Abwesenheit elektrischer Felder als Funktion von ∇c_i und ∇T formuliert:

$$\vec{j}_i = -L_{ii} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_T \left[\nabla c_i + \frac{Q_i^*}{T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_T} \nabla T \right], \quad (2.8)$$

läßt sich bei Annahme eines idealen Systems

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_T = \frac{RT}{c_i} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \right)_T \approx \frac{RT}{c_i} \quad (2.9)$$

Gl. (2.6) mit Gl. (2.8) vergleichen:

$$L_{ii} = A_i a_i^2 \nu_{0,i} \frac{c_i}{RT} \exp \left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT} \right) \quad (2.10)$$

$$Q_i^* = \Delta H_{m,i} \quad (2.11)$$

Es ergibt sich demnach eine Äquivalenz von (reduzierter) Überführungswärme und Migrationsenthalpie der Zwischengitteratome.

Die entsprechende Ableitung für die Überführungswärme einer Leerstelle im Gitter soll hier nicht explizit durchgeführt werden. Die Vorgehensweise ist analog. Es ist lediglich zu beachten, daß die Leerstellen gegen den Konzentrationsgradienten der Atome wandern. Das Ergebnis für die Überführungswärme von Leerstellen lautet:

$$Q_v^* = -\Delta H_{m,v} \quad (2.12)$$

Die Überführungswärmen im Modell nach BRINKMANN/LECLAIRE entsprechen also den Migrationsenthalpien (bzw. Migrationsenergien, da im Festkörper gilt: $\Delta H_m \approx \Delta U_m$) der thermisch aktivierten Atome. Da Migrationsenthalpien stets positiv sind, sollte die Überführungswärme eines Zwischengitteratoms ebenfalls positiv, die Überführungswärme einer Leerstelle jedoch immer negativ sein.

2.1.2 Das Modell von WIRTZ (1943)

Das Modell von WIRTZ [24] [25] ist historisch gesehen das ältere Modell zur Berechnung von Überführungswärmen. Es geht aber über das Modell

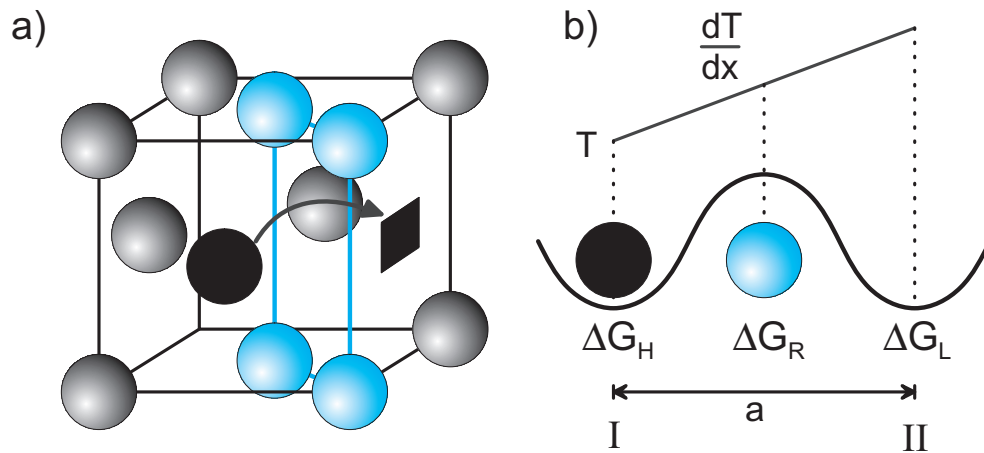


Abb. 2-2: Modell von WIRTZ, Erläuterungen finden sich im Text.

von BRINKMAN/LECLAIRE hinaus und wurde später von KEYES [26] wieder aufgegriffen.

WIRTZ spaltet die freie Migrationsenthalpie ΔG_m in drei Teile auf, die mit verschiedenen Phasen des Sprunges eines Teilchens von einer Gitterebene zu einer anderen korrespondieren (s. Abb. 2-2.b):

1. Das Teilchen muß aus seiner Umgebung die Energie ΔG_H (bei der Temperatur T) aufnehmen, um sich in Richtung der Leerstelle auf den Sattelpunkt zuzubewegen. Der Sattelpunkt ist dadurch charakterisiert, daß dort der Abstand des springenden Teilchens zu den Gitteratomen am geringsten und seine potentielle Energie am höchsten ist (vgl. Abb. 2-2.a).
2. Die Gitteratome am Sattelpunkt müssen dem ankommenden Teilchen „platzmachen“, d. h. zurückschwingen. Dafür wird die Energie ΔG_R (bei der Temperatur $T + 1/2 \cdot dT/dx \cdot a$) benötigt.
3. Hat das Teilchen seinen Zielort erreicht, müssen sich die benachbarten Teilchen nach dem Zurückschwingen (Relaxieren) den neuen Platzverhältnissen anpassen. Dafür wird ΔG_L (bei der Temperatur $T + dT/dx \cdot a$) benötigt.

Die freie Migrationsenthalpie setzt sich also wie folgt zusammen:

$$\Delta G_m = \Delta G_H + \Delta G_R + \Delta G_L \quad (2.13)$$

Analog zu Gl. (2.3) lautet die Sprungfrequenz:

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_H}{RT}\right) \exp\left[-\frac{\Delta G_R}{R\left(T + \frac{1}{2}\frac{dT}{dx}a\right)}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G_L}{R\left(T + \frac{dT}{dx}a\right)}\right] \quad (2.14)$$

Verfährt man analog dem Modell von BRINKMANN/LECLAIRE und setzt Gl. (2.14) in Gl. (2.4) ein, entwickelt den Ausdruck in eine TAYLOR-Reihe und nimmt ideales Verhalten an, so ergibt sich für den Fluß von Zwischengitteratomen:

$$\vec{j}_i = -A_i a_i^2 \nu_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta G_{m,i}}{RT}\right) \left(\frac{dc_i}{dx} + c_i \frac{\Delta H_{H,i} - \Delta H_{L,i}}{RT^2} \frac{dT}{dx}\right) \quad (2.15)$$

Durch Vergleich von Gl. (2.15) mit Gl. (2.8) ergibt sich für die Überführungswärme der Zwischengitteratome und entsprechend der Leerstellen:

$$Q_i^* = \Delta H_{H,i} - \Delta H_{L,i} \leq \Delta H_{m,i} \quad (2.16)$$

$$Q_v^* = \Delta H_{H,v} - \Delta H_{L,v} \leq \Delta H_{m,v} \quad (2.17)$$

Die einzelnen Enthalpien sind positiv, also beschreibt die Migrationenthalpie die Obergrenze für die Überführungswärme eines beweglichen Gitterdefekts. Da man die Beträge der einzelnen Enthalpien nicht kennt, ist das Vorzeichen im WIRTZschen Modell im Gegensatz zum Modell von BRINKMANN/LECLAIRE nicht von vornherein festgelegt. Darüber hinaus liefert das Modell von WIRTZ keine Anleitung zur Ermittlung der einzelnen Enthalpiebeiträge zur Überführungswärme. Kritisch anzumerken ist, daß die Modelle von BRINKMANN/LECLAIRE und WIRTZ einfache Erweiterungen der isothermen Behandlung von atomaren Sprüngen sind. Gitterstrukturen und Wechselwirkungen mit dem Gitter bleiben unberücksichtigt.

2.1.3 Das Modell von SCHOTTKY (1965)

Das Modell von G. SCHOTTKY [27] berücksichtigt die Dynamik des umgebenden Gitters im Temperaturgradienten und nicht nur einen einzelnen

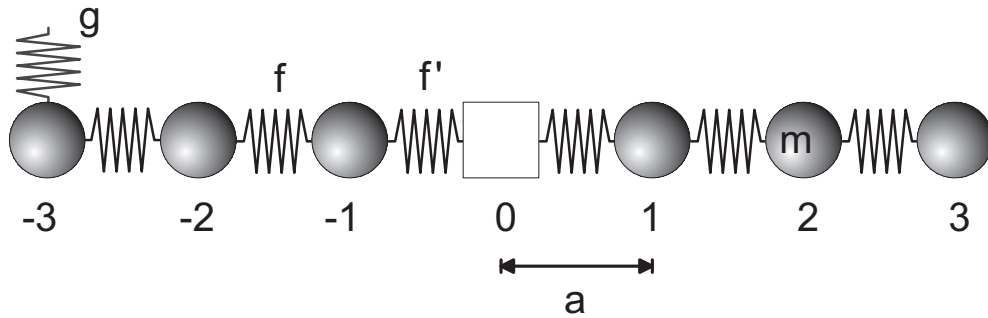


Abb. 2-3: Modell von SCHOTTKY, m ist die Masse eines Teilchens, f , f' und g sind verschiedenen Kraftkonstanten. a ist der Gitterabstand.

für sich isolierten aktivierten Sprung wie die vorhergehenden Modelle. Die Schwingungszustände eines Festkörpers können als Quasiteilchen, sogenannte Phononen, aufgefaßt werden (s. Abb. 2-3). Das Schwingungsspektrum ist von der Temperatur, den Kraftkonstanten der atomaren Oszillatoren und der Masse der Atome abhängig (s. EINSTEIN- und DEBYE-Modell).

Das Modell thermisch aktivierter Sprünge von RICE [28] prognostiziert immer dann einen erfolgreichen Sprung eines Teilchens, wenn die Schwingungsüberlagerung eine bestimmte kritische Auslenkung hervorruft. Im isothermen Fall schwingen die Teilchen ohne Vorzugsrichtung im gesamten Kristall. In diesem Fall kann es nur zu einer statistischen Bewegung der Teilchen im Kristall kommen. Liegt aber ein Temperaturgradient über dem Kristall an, so hängt die Verteilung der Phononenenergie vom Ort ab. Die Phononenverteilung um eine Leerstelle ist nicht mehr symmetrisch, und für den Sprung eines atomaren Defekts existiert eine Vorzugsrichtung. SCHOTTKY leitet die Überführungswärme einer Leerstelle ab als:

$$Q_v^* = \Delta H_m \frac{2\tau\omega}{a} \quad (2.18)$$

Hierin ist τ die Zeitkonstante für die Rückkehr einer Nichtgleichgewichtsverteilung der Phononenenergien nach einem Sprung hin zum thermischen Gleichgewicht (Relaxation) und ω die mittlere Phononengeschwindigkeit. a ist die Sprungdistanz und ΔH_m die Migrationsenthalpie. Da τ in etwa proportional zur inversen Temperatur T^{-1} ist, sagt Gl. (2.18) voraus, daß die Überführungswärme mit der Temperatur abnimmt. Zum anderen besitzt die Leerstelle nach Gl. (2.18) eine negative Überführungswärme (analog dem

Modell von BRINKMANN/LECLAIRE), da die mittlere Phononengeschwindigkeit ω negativ ist. Problematisch ist bei diesem Modell die Bestimmung der Relaxationszeit und der Phononengeschwindigkeit. Spätere Untersuchungen von HUNTINGTON und BOSWARVA *et al.* zeigten, daß die proportionale Verknüpfung von τ mit der Überführungswärme zu einfach ist [29][30].

2.1.4 Das Modell von GILLAN (1977)

GILLAN beschreitet einen grundsätzlich anderen Weg als seine Vorgänger [31][32]. Die vorhergehenden Modelle betrachten den Teilchenfluß in einem nichtisothermen System und ermitteln die Überführungswärme als Proportionalitätsfaktor zwischen Teilchenfluß und Temperaturgradient. Aufgrund der ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehung führt eine Berechnung des Wärme- bzw. Energieflusses im isothermen System, ausgelöst durch bewegte Gitterdefekte, zum selben Ergebnis. GILLAN leitete eine Gleichung ab, in der die einzelnen atomaren Beiträge zum Fluß kinetischer Energie, potentieller Energie und dem sogenannten Virialanteil zusammengefaßt werden. Zur Berechnung des gesamten Energieflusses wird über alle Teilchen eines Gitters aufsummiert:

$$\vec{j}_u = \sum_i \left[\underbrace{\frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \mathbf{I}}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} [\phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \mathbf{I}}_{\text{potentielle Energie}} - \underbrace{(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \nabla_i \phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}_{\text{Virialterm}} \right] \vec{v}_i \quad (2.19)$$

m ist die Masse der gleichartigen Teilchen, \vec{v}_i deren Geschwindigkeit, \mathbf{I} der Einheitstensor und $\phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ ist das von den aktuellen Abständen zu den Teilchen j abhängige Wechselwirkungspotential. Die Überführungswärme ist die Summe (das Integral) des mittleren Wärmeflusses zum Zeitpunkt t nach einem Sprung über einen hinreichend langen Zeitraum:

$$Q^* = \frac{2}{a} \int_0^\infty \bar{q}(t) dt, \quad (2.20)$$

wobei $\bar{q}(t)$ der mittlere Wärmefluß für erfolgreiche Sprünge (d. h. die Teilchen passieren den Sattelpunkt) nach einer Zeit t ist und a die Sprungdistanz sym-

bolisiert. Praktisch kann die Überführungsenergie gemäß Gl. (2.20) mit molekulardynamischen Simulationen, die auf der iterativen Lösung der klassischen NEWTONschen Bewegungsgleichungen basieren, berechnet werden. Simulationen an Edelgaskristallen lassen sich ohne weitere Annahmen durchführen, da die potentielle Energie mit einem einfachen LENARD-JONES-Potential (Zweiteilchen-Potential) beschrieben werden kann:

$$\phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

Derartige Simulationen sind kürzlich von JONES *et al.* [33][34][35] durchgeführt worden. Die Autoren wählten als Modellsystem das kubisch-flächenzentriert kristallisierende Argon. Die Simulationen des Sprunges eines Gitterteilchens in eine Leerstelle wurden bis zu einer Temperatur von $T = 60$ K durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen (vgl. Abb. 2-4 und Abb. 2-5):

1. Die Überführungswärme von Leerstellen ist negativ, d. h. die Atome bewegen sich von der heißeren zur kälteren Seite des Kristalls.
2. Die Überführungswärme der Leerstellen ist temperaturabhängig. Der Absolutwert wird mit steigender Temperatur kleiner.
3. Die Größe der Überführungswärme der Leerstellen kann mit $Q_v^*/\Delta H_m \approx -2$ angenähert werden.
4. Bei steigender Teilchenmasse steigt auch der Betrag der Überführungswärme an (positiver Isotopeneffekt).
5. Der dominierende Teil der Überführungswärme von Argon ist der Vibrationalanteil. Bei Erhöhung der Masse des springenden Teilchens wird der Potentialterm für den Wärmefluß und damit für die Überführungswärme bestimmend (vgl. Abb 2-4 und Abb. 2-5).

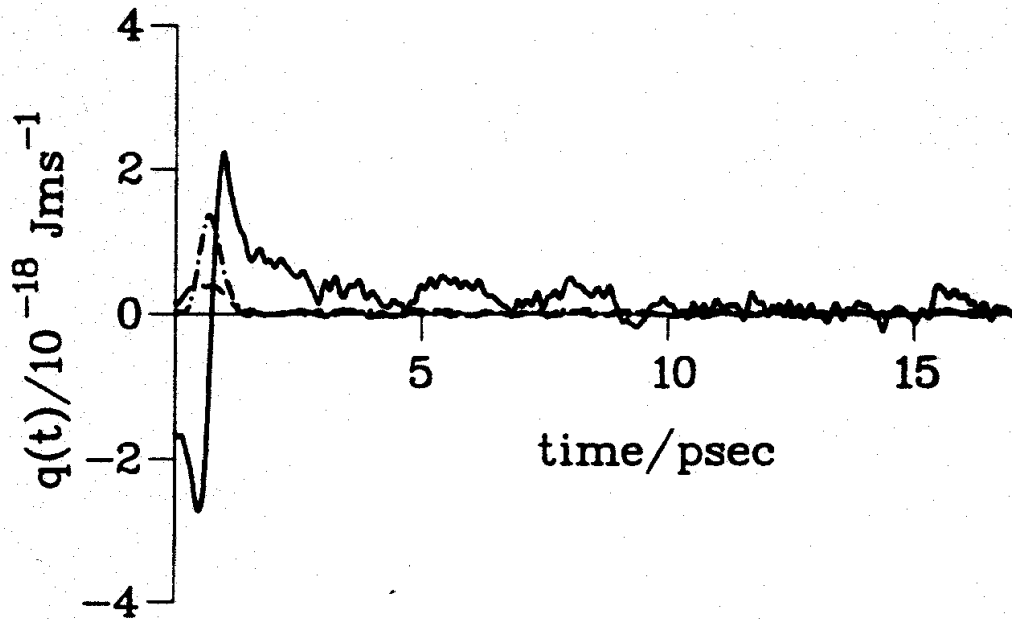


Abb. 2-4: Die drei Anteile des mittleren Wärmeflusses $\bar{q}(t)$ beim Sprung von Argonteilchen im Argongitter in eine Leerstelle. Der Virialanteil überwiegt. (---), kinetischer Anteil; (- · - · -), potentieller Anteil; (—), Virialanteil; $T = 30 \text{ K}$ [33].

2.2 Elektronische Gitterdefekte

Es existieren bisher nur wenige experimentelle Untersuchungen der Überführungswärmen in Festkörpern. Obwohl einige Experimente das eine oder andere obige theoretische Ergebnis stützen, besitzt keine einzige der oben aufgestellten Ergebnisse im Falle realer Ionenkristalle allgemeine Gültigkeit. Dies verhält sich nicht anders bei Betrachtung elektronischer Defekte.

Bei Annahme eines nichtentarteten Elektronengases lassen sich Überführungswärmen von Elektronen und Elektronenlöchern theoretisch berechnen (vgl. [36],[37],[38]). Hierbei wird das einfache BOHR-SOMMERFELD-Modell angenommen, d. h. es existiert nur ein Valenz- und ein Leitungsband, die durch eine Bandlücke $\epsilon_g = E_C - E_V$ getrennt sind. Die Bänder sind parabolisch (Vernachlässigung von Wechselwirkungen mit den Gitteratomen). Wenn die Elektronenkonzentration im Material relativ niedrig und die Bandlücke groß ist ($E_C - E_F \geq 2kT$ bzw. $E_F - E_V \geq 2kT$, $E_F = \text{Fermi-niveau}$), kann an Stelle

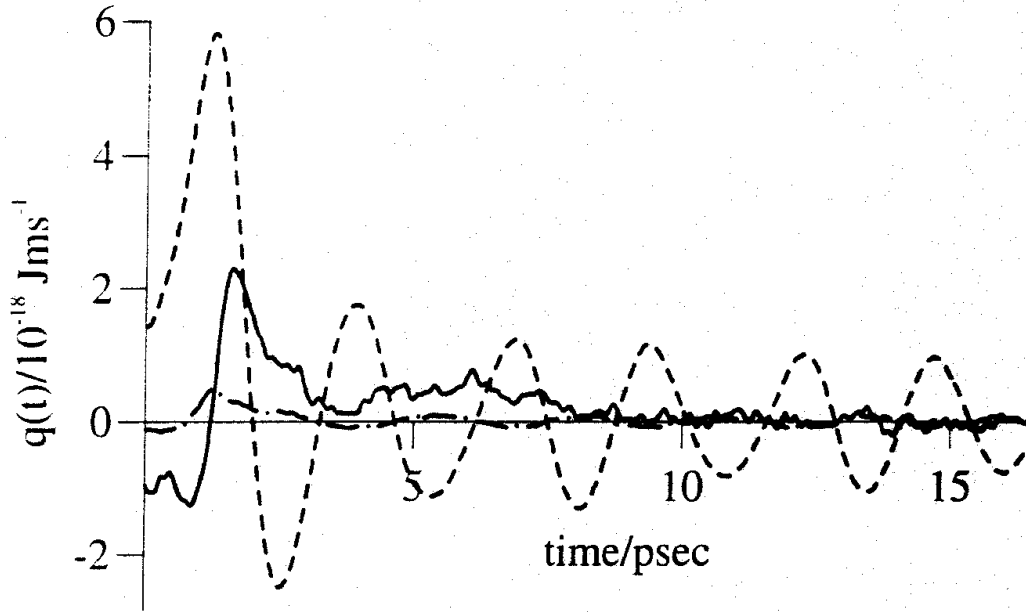


Abb. 2-5: Die drei Anteile des mittleren Wärmeflusses $\bar{q}(t)$ beim Sprung von Xenonteilchen im Argongitter in eine Leerstelle. Der potentielle Anteil überwiegt. (---), kinetischer Anteil; (- · - · -), potentieller Anteil; (—), Virialanteil; $T = 30 \text{ K}$ [34].

der FERMI-DIRAC-Statistik die BOLTZMANN-Statistik angewendet werden. Die Flüsse von Elektronen und Elektronenlöchern lassen sich durch folgende Integration berechnen:

$$\vec{j}_n = \frac{1}{N_L 4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v}_n(\vec{k}) f_n(\vec{k}) dV_k \quad (2.22)$$

$$\vec{j}_p = \frac{1}{N_L 4\pi^3} \int_{V_k} \vec{v}_p(\vec{k}) f_p(\vec{k}) dV_k \quad (2.23)$$

N_L ist die LOSCHMIDT-Zahl, \vec{v} die mittlere Geschwindigkeit einer Elektronen(loch)welle und f die BOLTZMANN-Verteilungsfunktion. Mit \vec{k} wird der Wellenvektor eines Elektronenwellenpaketes im Raum beschrieben. Die Integration findet über den gesamten Impulsraum (k -Raum, V_k) statt. Das Ergebnis kann mit den phänomenologischen Transportgleichungen verglichen werden [2]. Für die Überführungswärmen der Elektronen bzw. Elektronenlöcher ergibt sich durch Koeffizientenvergleich:

$$Q_n^* = s_n RT \quad (2.24)$$

$$Q_p^* = s_p RT \quad (2.25)$$

s_n und s_p symbolisieren Streufaktoren, die sich aus einem Ansatz für die Relaxationszeit τ (d. i. die Zeit, die das System benötigt, um sich von der gestörten Verteilungsfunktion f nach Verschwinden der Kräfte an die ungestörte Verteilungsfunktion f_0 anzunähern) ergeben (ϵ =Energiezustand der Wellenpakete):

$$\tau = \tau^0 \epsilon^{-s} \quad (2.26)$$

Die Streufaktoren hängen von der Art der dominierenden Elektron-Gitter-Wechselwirkung ab. Für die Streuung an Gitterschwingungen gilt $s = 1/2$, bei überwiegender Streuung an geladenen Gitterdefekten wird der Grenzwert $s = -3/2$ erreicht ([36][39]). Die Streufaktoren sind also immer relativ klein und in der Größenordnung von eins. Demnach bewegen sich die Überführungswärmen für elektronische Gitterdefekte in BOLTZMANN-Halbleitern nach Gl. (2.24) und Gl. (2.25) in der Größenordnung von RT ; bei $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $Q_{n,p}^* \approx 10 \text{ kJ/mol}$.

Kapitel 3

Messung der ionischen Thermokraft von Kupfer(I)-oxid

3.1 Das System $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$

Kupfer(I)-oxid, früher als Kupferoxydul bezeichnet, hatte in Form des Kupferoxydulgleichrichters [40][41], in dem das p-leitende Material zwischen eine Kupfer- und eine Graphitscheibe gebracht wurde, große technische Bedeutung. Das Material Kupfer(I)-oxid wurde deshalb frühzeitig untersucht. Schon in den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts beschäftigte sich WAGNER intensiv mit dieser Oxidphase und bestimmte bereits die Überföhrungszahl der Kupferionen [42], die elektronische Leitfähigkeit und Thermokraft [43]. Auf der Basis dieser Untersuchungen stellte er ein erstes Fehlordnungsmo­dell auf [44], in dem ausschließlich Kupferionenleerstellen und Defektelektronen als Majoritätsdefekte postuliert werden.

$\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ kristallisiert in der kubischen Cuprit-Struktur (Abb. 3-1.a). Die Sauerstoffionen bilden ein kubisch innenzentriertes Gitter, wobei jedes Sauerstoffion wiederum das Zentrum eines Kupferionentetraeders bildet. Daneben liegen noch weitere Kupferionentetraeder ohne zentrales Sauerstoffion vor.

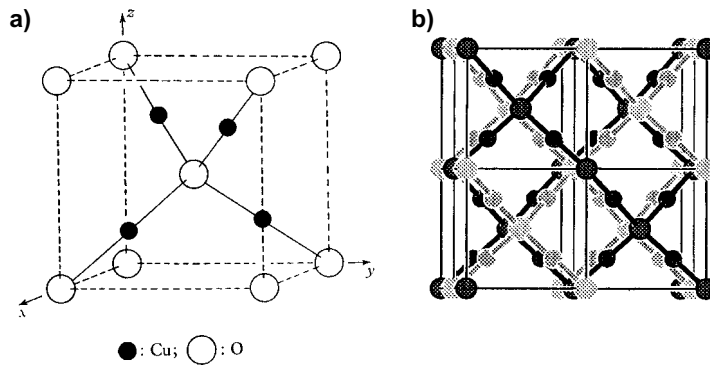


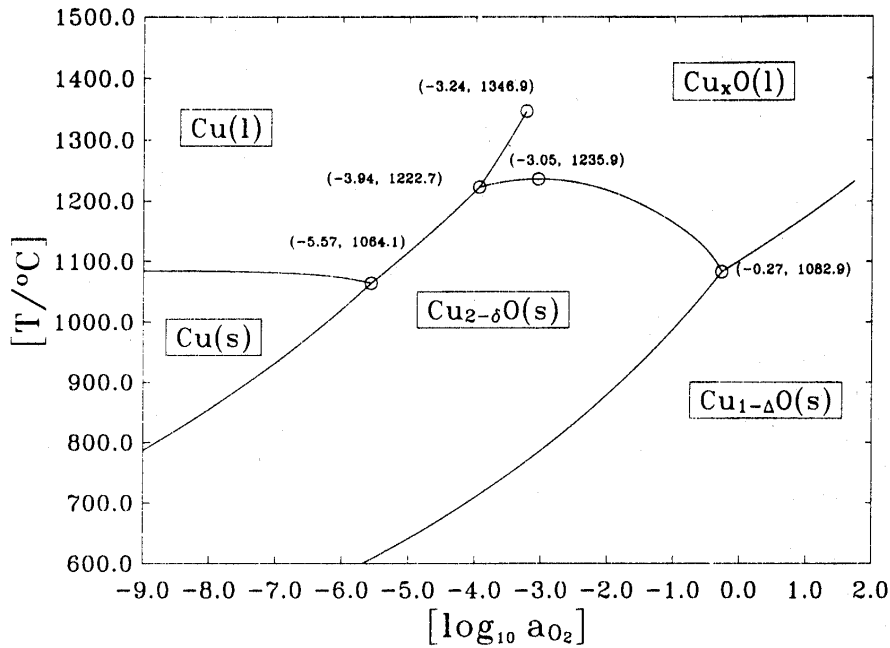
Abb. 3-1: Die Struktur von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$. a) Elementarzelle (aus [45]), b) 8 Elementarzellen (aus [46])

Daraus folgt eine Kanalstruktur in Richtung der kristallographischen Achsen (Abb. 3-1.b).

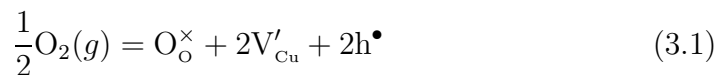
Abb. 3-2 zeigt das Phasendiagramm. Erkennbar ist, daß Kupfer(I)-oxid bei $T = 1000\text{ °C}$ nur über etwa 5 Dekaden der Sauerstoffaktivität thermodynamisch stabil ist. Es existiert nur ein kleines Temperaturfenster bei ca. $T = 1080\text{ °C}$, in dem die Verbindung an Luft die thermodynamisch stabile Phase ist. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ ist bei den hier realisierten Versuchstemperaturen in Luftatmosphäre nicht stabil. Deshalb wurden sowohl die Kristallzüchtung als auch alle elektrochemischen Versuche unter reduzierter Sauerstoffaktivität (d. i. technischer Stickstoff, $a_{\text{O}_2} \approx 10^{-3}$) durchgeführt. Bei niedrigerer Sauerstoffaktivität bildet sich elementares Kupfer, bei höherer Sauerstoffaktivität Kupfer(II)oxid CuO .

$\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ gehört zu den sogenannten nichtstöchiometrischen Verbindungen¹ und besitzt eine experimentell faßbare Phasenbreite. Die Verbindung ist sowohl mit Sauerstoff- als auch mit Kupferdefizit existent. Die Angaben über die Stöchiometriebreite δ in der Literatur weichen zum Teil stark voneinander ab (vgl. [48],[47],[49]). Neuere Messungen von PORAT und RIESS [48] ergeben Werte in der Größe von $-1,8 \cdot 10^{-3} < \delta < 4,5 \cdot 10^{-3}$ bei $T = 1245\text{ K}$. In Abb. 3-3 ist die Stöchiometrieabweichung von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ als Funktion der

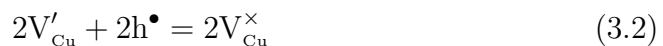
¹Da theoretisch alle nichtmolekularen festen Phasen eine - wenn auch oft sehr kleine - Phasenbreite besitzen, ist diese Bezeichnung etwas unglücklich, hat sich aber im chemischen Sprachgebrauch durchgesetzt.

Abb. 3-2: Existenzgebiet von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ (aus [47])

Sauerstoffaktivität bei $T = 950\text{ °C}$ dargestellt. Die Ursache für diese Phasenbreite ist die Existenz von Gitterdefekten. XUE und DIECKMANN [47] untersuchten die Defektstruktur anhand thermogravimetrischer Messungen und schlagen neutrale Kupferionenleerstellen V_{Cu}^{\times} bei hohen Sauerstoffaktivitäten und neutrale Sauerstoffanionenleerstellen V_{O}^{\times} bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten als Majoritätsdefekte vor. PORAT und RIESS [48] untersuchten die Defektstruktur von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ mittels coulometrischer Titration und kamen zum gleichen Ergebnis wie XUE, schlagen aber zusätzlich bei niedrigen Temperaturen ($873\text{ K} < T < 1245\text{ K}$) und niedrigen Sauerstoffaktivitäten Kupferzwischengitterionen als Majoritätsdefekte vor. Die Einbaugleichung zur Erzeugung von Kationenleerstellen lautet:



Zusammen mit dem Assoziationsgleichgewicht



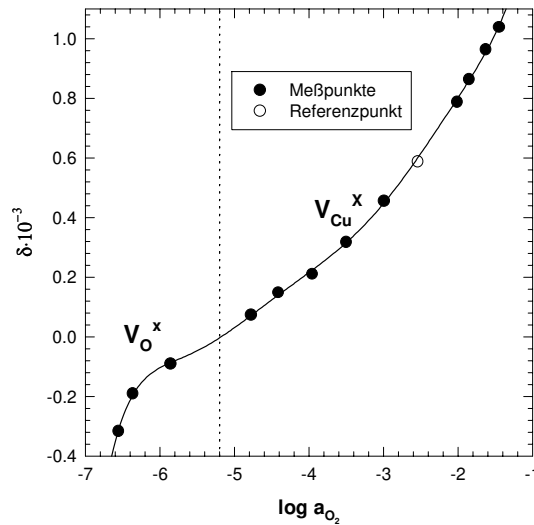
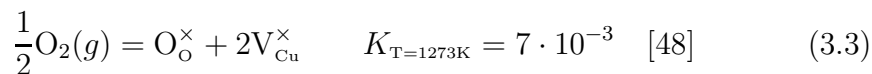


Abb. 3-3: Stöchiometrieabweichung von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ als Funktion der Sauerstoffaktivität ($T = 950\text{ °C}$). Die gestrichelte Linie markiert die Sauerstoffaktivität am stöchiometrischen Punkt (nach [47]).

lautet die Nettoeinbaugleichung:



PORAT und RIESS berechneten die Bildungsenthalpie der neutralen Kupferionenleerstellen (Gl. 3.3) als $\Delta H_{\text{f,v}}^\circ = 60,2\text{ kJ/mol}$ bei $T = 1200\text{ K}$ und die Bildungsentropie als $\Delta S_{\text{f,v}}^\circ = 5,5\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Das bedeutet, daß der Molenbruch von neutralen Kupferionenleerstellen etwa $x_{\text{Cu}} = 10^{-3}$ bei $T = 1200\text{ K}$ und unter verringertem Sauerstoffpartialdruck ($p_{\text{O}_2} \approx 100\text{ Pa}$) beträgt. Die elektronischen Majoritätsdefekte sind bei Metalldefizit Elektronenlöcher, d. h. $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ ist ein p-Halbleiter (mit elektronischer Überföhrungszahl $t_{e^-} \approx 1$), dessen elektronische Leitfähigkeit stark von der Zusammensetzung abhängt (vgl. [44][50]). Bei höheren Temperaturen und niedrigen Sauerstoffaktivitäten ist zwar ein Anteil an elektronischer Leitfähigkeit aufgrund der sehr viel höheren Beweglichkeit meßbar, aber die Löcherkonzentration übersteigt immer bei weitem die Elektronenkonzentration [50], so daß kein direkter p-n-Übergang beobachtet werden kann. Die optische Bandlücke beträgt bei $T = 1200\text{ K}$ etwa $\epsilon_g \approx 1,4\text{ eV}$ [51].

GUNDERMANN und WAGNER bestimmten die Überföhrungszahl der Kationen gravimetrisch bei $T = 1000\text{ °C}$ zu $t_{\text{Cu}^+} = 5 \cdot 10^{-4}$ [42]; Kupfer(I)-oxid

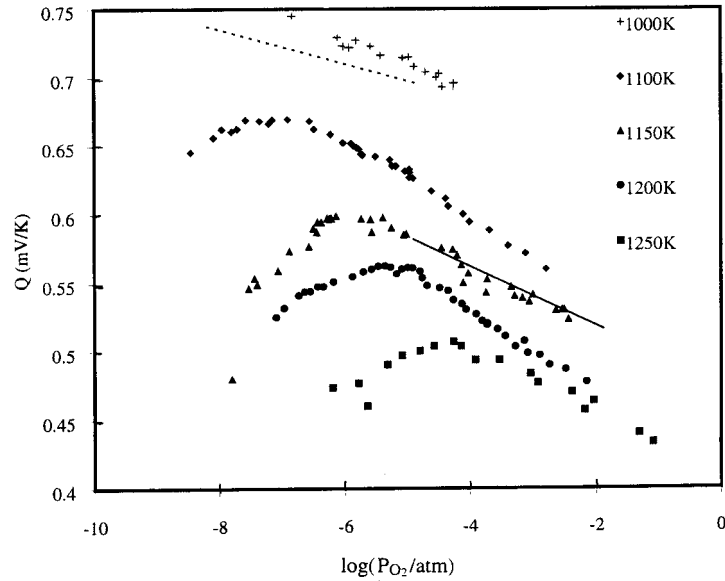


Abb. 3-4: Elektronische Thermokraft $Q = \epsilon_e$ von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$, die Steigungen repräsentieren Daten von ZIRIN *et al.* [53] bei $T = 1023\text{ K}$ (- - -) und $T = 1223\text{ K}$ (—) (aus [50]).

ist also weit überwiegend elektronisch leitend. Die ionische Leitfähigkeit wurde bis jetzt nur bei sehr niedrigen Temperaturen um $T = 400\text{ °C}$ mit Hilfe von Kupfer(I)-bromid als Kupferionenleiter gemessen [52]. Die Beweglichkeit der Kationen ist wesentlich größer als die der Anionen [54], und der Kationendiffusionskoeffizient liegt in der Regel um zwei Größenordnungen über dem Anionendiffusionskoeffizienten [55][56]. Daher kann das Sauerstoffionenuntergitter bei höheren Sauerstoffaktivitäten als starr angesehen werden. Der chemische Diffusionskoeffizient von Kupfer liegt bei $T = 1000\text{ K} - 1250\text{ K}$ im Bereich von $10^{-4}\text{ cm}^2/\text{s} - 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ [57].

Wichtig ist der Wert der Migrationsenthalpie der Kupferionen im $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$, da theoretische Modellvorstellungen für die Überführungswärme diesen Wert zur Grundlage haben. PETERSON und WILEY [55] geben für $\Delta H_m = 92\text{ kJ/mol}$ an, wobei kein Unterschied zwischen der Bewegung ungeladener und einfach geladener Leerstellen gemacht wird. Anzumerken ist, daß in der vorliegenden Struktur des Gitters die Kupferionenleerstellen bevorzugte Sprungrichtungen besitzen. Der experimentell bestimmte Korrelationsfaktor für die Kationendiffusion ist bis jetzt allerdings noch keinem theoretischen

Modell angepaßt worden [55]. Die elektronische Thermokraft des Kupfer(I)-oxids wurde bereits von DÜNWALD und WAGNER [44] gemessen. Neuere Daten über einen großen Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich finden sich in [50]. Die Daten sind in Abb. 3-4 dargestellt, da sie in den hier durchgeführten Experimenten zur Bestimmung des Temperaturgradienten benötigt werden. Messungen der ionischen Thermokraft oder Untersuchungen der Thermodiffusion existieren bisher nicht.

3.2 Elektrochemische Sonden

Zur Bestimmung des chemischen Potentials bzw. der Aktivität einer Komponente in einer Verbindung müssen die elektrochemischen Potentiale der Ladungsträger, aus denen die Komponente zusammengesetzt ist, mit Hilfe elektrochemischer Sonden detektiert werden. Diese Sonden zeichnen sich dadurch aus, daß die entsprechenden Sondenmaterialien nur für Ionen oder Elektronen durchlässig (reversibel) sind.

Die meisten Materialien sind keine „echten“ gemischten Leiter mit vergleichbarer ionischer und elektronischer Leitfähigkeit ($t_{\text{ion}} \simeq t_{e^-}$). Vielmehr wird der Ladungstransport überwiegend von einem Ladungsträger übernommen, dessen Überföhrungszahl $t_i = \sigma_i / \sum \sigma$ demgemäß nahezu eins ist.

Elektronische Sonden: Eine elektronische Sonde, d. h. eine nur für Elektronen reversible Sonde, ist normalerweise ein inerte Metalldraht (z. B. aus Platin). Das chemische Potential einer beweglichen Komponente A in einer Verbindung AX (bzw. dessen Gradient) setzt sich aus den elektrochemischen Potentialen seiner Ladungsträger (bzw. deren Gradienten) zusammen:

$$\nabla \mu_A = \nabla \tilde{\mu}_{A^+} + \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \quad (3.4)$$

Die Flüsse der Ladungsträger werden durch die Transportgleichungen

$$\vec{j}_{A^+} = -L_{A^+} \nabla \tilde{\mu}_{A^+} \quad \vec{j}_{e^-} = -L_{e^-} \nabla \tilde{\mu}_{e^-} \quad (3.5)$$

beschrieben. Aus der Elektroneutralitätsbedingung folgt:

$$\vec{j}_{\text{A}^+} = \vec{j}_{\text{e}^-} \implies -L_{\text{A}^+} \nabla \tilde{\mu}_{\text{A}^+} = -L_{\text{e}^-} \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (3.6)$$

Ist das zu untersuchende Material AX in erster Linie (kat-)ionisch leitend ($t_{\text{A}^+} \approx 1$ bzw. $L_{\text{A}^+} \gg L_{\text{e}^-}$), ergibt sich wegen Gl. (3.6) und Gl. (3.4):

$$\nabla \tilde{\mu}_{\text{A}^+} \ll \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \implies \nabla \mu_{\text{A}} \approx \nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \quad (3.7)$$

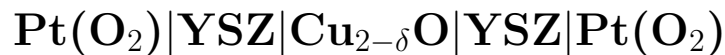
Der Gradient des chemischen Potentials der Komponente A in AX wird also bei vorwiegend ionischer Leitfähigkeit mit elektronischen Sonden detektierbar sein.

Ionische Sonden: Ionische Sonden, also reine Ionenleiter mit entsprechend hoher Leitfähigkeit, sind nur für wenige Ionen verfügbar (z. B. AgI, CaF_2 , $\text{Na}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$). Das bekannteste Beispiel ist das Zirkondioxid, das zur Erhöhung der Leitfähigkeit und zur Stabilisierung mit zwei- oder dreiwertigen Ionen dotiert werden kann (z. B. λ -Sonde im PKW-Katalysator). Ist das zu untersuchende Material vorwiegend elektronisch leitend ($t_{\text{e}^-} \approx 1$ bzw. $L_{\text{e}^-} \gg L_{\text{A}^+}$) behalten Gl. (3.4) bis Gl. (3.6) ihre Gültigkeit. Aus Gl. (3.4) und Gl. (3.6) folgt aber auch:

$$\nabla \tilde{\mu}_{\text{e}^-} \ll \nabla \tilde{\mu}_{\text{A}^+} \implies \nabla \mu_{\text{A}} \approx \nabla \tilde{\mu}_{\text{A}^+} \quad (3.8)$$

Der Gradient des chemischen Potentials der Komponente A im Material AX wird bei vorwiegend elektronischer Leitung mit ionischen Sonden detektierbar sein. Dieser Umstand wird in diesem Kapitel ausgenutzt. Wichtig hierbei ist, daß Gl. (3.8) streng genommen nur unter isothermen Bedingungen gilt. Im nichtisothermen Fall bestimmen beim Auftreten von Thermodiffusion noch andere Größen (z. B. die Transportentropie) die Potentialdifferenz. Darauf wird am Ende der nachfolgenden formalen Behandlung eingegangen.

3.3 Die nichtisotherme Kette



Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird von „offenen“ oder „geschlossenen“ Ketten gesprochen, um die Wechselwirkung mit der umgebenden Sauerstoff-

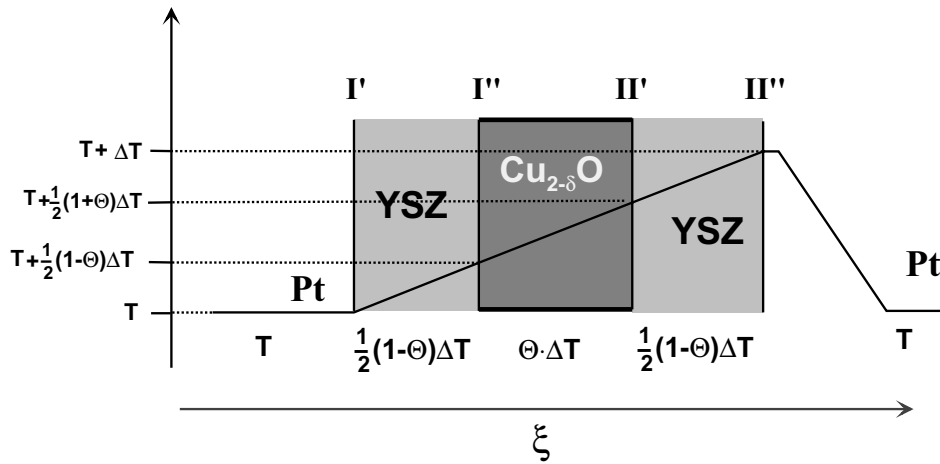
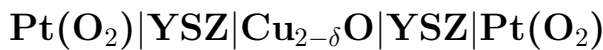


Abb. 3-5: Schematischer Temperaturverlauf von Kette I

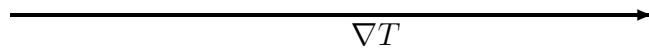
atmosphäre zu beschreiben. Dies ist nicht mit dem in der Elektrochemie üblichen Vokabular für einen offenen oder geschlossenen Stromkreis zu verwechseln. „Offen“ heißt im vorliegenden Fall, daß sich ein Gleichgewicht zwischen dem Kupfer(I)-oxid und der umgebenden Gasatmosphäre einstellen kann. „Geschlossen“ bedeutet, daß es zwischen dem Kupfer(I)-oxid und der umgebenden Gasatmosphäre nicht zum Masseaustausch kommen kann.

3.3.1 Die geschlossene Kette



Zur Ableitung der Thermokraft der elektrochemischen Kette

$$a'_{\text{O}_2}, \text{Pt}' | \text{YSZ}' | \text{Cu}_{2-\delta}\text{O} | \text{YSZ}'' | \text{Pt}'', a''_{\text{O}_2} \quad (\text{I})$$



ist es zweckmäßig, den Parameter Θ einzuführen, der den Anteil der gesamten Temperaturdifferenz ΔT angibt, der über das Kupfer(I)-oxid abfällt (s. Abb. 3-5). Es gilt:

$$\Theta \equiv \frac{\Delta T(\text{Cu}_{2-\delta}\text{O})}{\Delta T(\text{YSZ}') + \Delta T(\text{YSZ}'') + \Delta T(\text{Cu}_{2-\delta}\text{O})} \quad (3.9)$$

Θ wird über den gesamten Meßzeitraum als konstant angenommen. Das Meßsignal (d. i. die gemessene Spannung)

$$U = \Delta\phi = \phi(\text{Pt}'', T) - \phi(\text{Pt}', T) = -\frac{1}{F}[\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}', T)] \quad (3.10)$$

kann über die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen in den beiden isothermen Platinzuleitungen ermittelt werden:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_e(\text{Pt}, T) &= \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}', T) \\ &= [\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T + \Delta T)] \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} &+ \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T + \Delta T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}', T) \\ &= -\Delta\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}, \Delta T) + \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}'', T + \Delta T) - \tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}', T) \end{aligned} \quad (3.12)$$

An der Dreiphasengrenze $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$ stellt sich das Gleichgewicht

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{g}) = 2\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}) - 4\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}) \quad (3.13)$$

ein. Durch Einsetzen von Gl. (3.13) in Gl. (3.12) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}, T) &= -\Delta\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}, \Delta T) - \frac{1}{4}[\mu''_{\text{O}_2}(\text{g}, T + \Delta T) - \mu'_{\text{O}_2}(\text{g}, T)] \\ &+ \frac{1}{2}\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}'', T + \Delta T) - \frac{1}{2}\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}', T). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Führt man nun den in Gl. (3.9) definierten Parameter Θ ein, so folgt

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_{e^-} &= -\Delta\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}, \Delta T) - \frac{1}{4}\Delta\mu_{\text{O}_2}(\text{g}, \Delta T) \\ &+ \frac{1}{2}\{[\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}'', T + \Delta T) - \tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}'', T + \frac{1}{2}(1 + \Theta)\Delta T)] \\ &+ \tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}'', T + \frac{1}{2}(1 + \Theta)\Delta T)\} \\ &- \frac{1}{2}\{[\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}', T) - \tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}', T + \frac{1}{2}(1 - \Theta)\Delta T)] \\ &+ \tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}', T + \frac{1}{2}(1 - \Theta)\Delta T)\} \\ &= -\Delta\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt}, \Delta T) - \frac{1}{4}\Delta\mu_{\text{O}_2}(\Delta T) + \frac{1}{2}\Delta\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}'', \frac{1}{2}(1 - \Theta)\Delta T) \\ &+ \frac{1}{2}\Delta\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}', \frac{1}{2}(1 - \Theta)\Delta T) + \frac{1}{2}\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}'', T + \frac{1}{2}(1 + \Theta)\Delta T) \\ &- \frac{1}{2}\tilde{\mu}_{\text{O}_2^-}(\text{YSZ}', T + \frac{1}{2}(1 - \Theta)\Delta T). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Befinden sich die Phasengrenzen YSZ/Cu_{2-δ}O im Gleichgewicht bezüglich des Austauschs von Sauerstoffionen, so gilt

$$\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}) = \tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}(\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}) \quad (3.16)$$

Mit dem Gleichgewicht ($\delta \ll 2$):

$$\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \mu_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} - 2\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+} \quad (3.17)$$

folgt aus Gl. (3.15), Gl. (3.16) und Gl. (3.17):

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\mu}_{\text{e}^-} &= -\Delta\tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{Pt}, \Delta T) - \frac{1}{4}\Delta\mu_{\text{O}_2}(\Delta T) + \Delta\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}, \frac{1}{2}(1-\Theta)\Delta T) \\ &\quad + \frac{1}{2}\mu_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}(T + \frac{1}{2}(1+\Theta)\Delta T) - \tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}(T + \frac{1}{2}(1+\Theta)\Delta T) \\ &\quad - \frac{1}{2}\mu_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}(T + \frac{1}{2}(1-\Theta)\Delta T) + \tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}(T + \frac{1}{2}(1-\Theta)\Delta T) \\ &= -\tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{Pt}, \Delta T) - \frac{1}{4}\mu_{\text{O}_2}(\Delta T) + \Delta\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}, \frac{1}{2}(1-\Theta)\Delta T) \\ &\quad + \frac{1}{2}\Delta\mu_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}(\Theta \cdot \Delta T) - \Delta\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}(\Theta \cdot \Delta T) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Dabei wird angenommen, daß der SEEBECK-Koeffizient des Zirkondioxids innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls ($\Delta T < 15$ K) konstant ist. Experimentelle Untersuchungen (z. B. [58]) bestätigen dies. Beide Platinableitungen sind aus dem gleichen Material, und bei gleicher Temperatur gilt:

$$\Delta\tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{Pt}, \Delta T) = -F \cdot \Delta\phi(\text{Pt}, \Delta T) \quad (3.19)$$

Die Thermokraft ε einer galvanischen Kette ist als Änderung der elektrischen Potentialdifferenz an den isothermen Enden bei Änderung der Temperaturdifferenz definiert. D. h., die Thermokraft der Kette I wird durch die Änderung der elektrischen Potentialdifferenz an den beiden Platinableitungen mit der Temperaturdifferenz bestimmt. Die elektrische Potentialdifferenz ist wegen Gl. (3.19) mit den elektrochemischen Potentialen der Elektronen in den Platinenden verknüpft. Diese wiederum sind durch die oben beschriebenen Gleichgewichte mit den anderen elektrochemischen Potentialen verknüpft (vgl. Abschnitt 1.4.5). Für die Änderung der elektrischen Potentialdifferenz mit der Temperaturdifferenz (und damit für die Thermokraft der Kette I)

ergibt sich bei Annahme linearer Effekte ($\Delta\tilde{\mu}_i(\Theta \cdot \Delta T) = \Theta \cdot \Delta\tilde{\mu}_i(\Delta T)$) damit (vgl. Gl. (1.63)):

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 \cdot F = F \frac{d\phi}{dT} &= \frac{d\tilde{\mu}_{e^-}(\text{Pt})}{dT} + \frac{1}{4} \frac{d\mu_{\text{O}_2}}{dT} - \frac{1}{2}(1 - \Theta) \frac{d\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ})}{dT} \\ &\quad - \frac{1}{2} \Theta \frac{d\mu_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}}{dT} + \Theta \frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dT} \\ &= -F \cdot \epsilon_{e^-}^{\text{Pt}} - \frac{1}{4} S_{\text{O}_2} + \frac{1}{2} \Theta \cdot S_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} + F \frac{1}{2} (1 - \Theta) \epsilon_{\text{O}^{2-}}^{\text{YSZ}} - F \Theta \cdot \epsilon_{\text{Cu}^+}^{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} \quad (3.20) \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite von Gl. (3.20) sind sowohl die molaren Entropien des Sauerstoffs und des Kupfer(I)-oxids, als auch die Seebeck-Koeffizienten des Platins und des Zirkonoxids bekannt, so daß aus der Messung der Thermospannung von Kette I direkt der Seebeck-Koeffizient der Kupferionen im Kupfer(I)-oxid zugänglich ist.

Im realen Experiment sind zwei zeitliche Zustände zu unterscheiden. Beim a) **Pulsgradientenexperiment** wird der Temperaturgradient sehr schnell angelegt, und die Meßwerte (d. h. die Thermospannungen) werden bereits aufgenommen, bevor es zu einer nennenswerten Entmischung kommen kann. Im weiteren Verlauf beginnt das System sich zu entmischen und erreicht schließlich den b) **stationären Zustand** (SORET-Zustand) der Entmischung. Die einzelnen Terme der rechten Seite von Gl. (3.20) müssen also für beide Fälle a) und b) abgeleitet werden. Die molaren Entropien des gasförmigen Sauerstoffs S_{O_2} und des Kupfer(I)-oxids $S_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}$ sind zeitlich konstant und lediglich eine Funktion der Temperatur. Die elektronische Thermokraft $\epsilon_{e^-}^{\text{Pt}}$ des Platins ist ebenfalls konstant. Die ionische Thermokraft des Zirkonoxids $\epsilon_{\text{O}^{2-}}^{\text{YSZ}}$ ist nur eine Funktion der Temperatur. Der Sauerstofftransport im YSZ erfolgt über Sauerstoffleerstellen, deren Diffusion wiederum aus Elektroneutralitätsgründen mit der Bewegung der Yttriumionen gekoppelt sein muß. Diese wiederum sind unter den Versuchsbedingungen nahezu unbeweglich, so daß sich die ionische Thermokraft der Sauerstoffionen im Yttrium-dotierten Zirkonoxid zeitlich nicht ändern sollte. Gl. (3.21) verdeutlicht das oben gesagte:

$$\varepsilon_{\text{Kette I}} = \frac{d\phi}{dT} = - \underbrace{\epsilon_{e^-}^{\text{Pt}}}_{\text{const.}} - \underbrace{\frac{1}{4F} S_{\text{O}_2}}_{\text{const.}} + \underbrace{\frac{1}{2F} \Theta \cdot S_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}}_{\text{const.}} + \underbrace{\frac{1}{2} (1 - \Theta) \epsilon_{\text{O}^{2-}}^{\text{YSZ}}}_{\text{const.}} - \underbrace{\Theta \cdot \epsilon_{\text{Cu}^+}^{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}}_{f(t)} \quad (3.21)$$

Es variiert nur die ionische Thermokraft $\epsilon_{\text{Cu}^+}^{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}$ des $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ mit der Zeit als Folge einer thermodiffusiven Entmischung. Die Größe von $\epsilon_{\text{Cu}^+}^{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}$ muß daher für beide Grenzfälle a) und b) abgeleitet werden.

Ionische Thermokraft des homogenen Kristalls ($\nabla\delta = 0$, $t = 0$): Der Ausgangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$ ist dadurch charakterisiert, daß sich die lokale Zusammensetzung des Kristalls nach Anlegen des Temperaturgradienten praktisch noch nicht durch Thermodiffusion geändert hat. Allerdings setzt thermische Diffusion ein, und die Teilflüsse sind durch die Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt. Also gilt:

$$t \longrightarrow 0 \qquad \nabla\delta = 0 \qquad \vec{j}_{\text{Cu}^+} = \vec{j}_{e^-} \qquad (3.22)$$

Aus Gl. (1.39), Gl. (1.40), Gl. (1.16) und der Elektroneutralitätsbedingung folgt:

$$-L_{\text{Cu}^+} \left[\frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dx} + \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \frac{dT}{dx} \right] = -L_{e^-} \left[\frac{d\tilde{\mu}_{e^-}}{dx} + \left(\bar{S}_{e^-} + \frac{Q_{e^-}^*}{T} \right) \frac{dT}{dx} \right] \qquad (3.23)$$

Bei Anwendung der Kettenregel läßt sich $d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}/dx$ auch schreiben als

$$\frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dx} = \frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dT} \frac{dT}{dx} \qquad (3.24)$$

und es folgt unter Berücksichtigung des lokalen Gleichgewichts $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$

$$\frac{d\tilde{\mu}_{e^-}}{dx} = \frac{d\tilde{\mu}_{e^-}}{dT} \frac{dT}{dx} = \left(\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} - \frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dT} \right) \frac{dT}{dx} \qquad (3.25)$$

Werden schließlich Gl. (3.24) und Gl. (3.25) in Gl. (3.23) eingesetzt und umgeformt, folgt als Ergebnis für die ionische Thermokraft des homogenen $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristalls:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dT} &= \frac{L_{e^-}}{L_{\text{Cu}^+} + L_{e^-}} \left(\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} + \bar{S}_{e^-} + \frac{Q_{e^-}^*}{T} \right) - \frac{L_{\text{Cu}^+}}{L_{\text{Cu}^+} + L_{e^-}} \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \\ &= t_{e^-} \left(\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} + \bar{S}_{e^-} + \frac{Q_{e^-}^*}{T} \right) - (1 - t_{e^-}) \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \\ &= t_{e^-} (\bar{S}_{\text{Cu}}^{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} + S_{e^-}^*) - (1 - t_{e^-}) S_{\text{Cu}^+}^* \end{aligned} \qquad (3.26)$$

Neben den Überföhrungszahlen t_i der Ladungsträger ($t_{e^-} \equiv L_{e^-}/(L_{\text{Cu}^+} + L_{e^-})$ und $t_{\text{Cu}^+} = 1 - t_{e^-} \equiv L_{\text{Cu}^+}/(L_{e^-} + L_{\text{Cu}^+})$) bestimmen die Transportentropien S_i^* der Ladungsträger und die partielle molare Entropie $\bar{S}_{\text{Cu}}^{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}}$ des Kupfers in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ die Thermokraft.

Der stationär entmischte Kristall ($t \rightarrow \infty$): Im stationären Zustand gilt:

$$\vec{j}_{\text{Cu}^+} = \vec{j}_{e^-} = 0 \quad (3.27)$$

Die Differenz der Zusammensetzung an beiden Enden des Kristalls ist dann maximal. Gl. (3.27) und Gl. (1.39) föhren zu

$$j_{\text{Cu}^+} = -L_{\text{Cu}^+} \left[\frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dx} + \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \frac{dT}{dx} \right] = 0 \quad (3.28)$$

Nach Umformen ergibt sich

$$\left(\frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dT} \right)_{j=0} = - \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \quad (3.29)$$

Die Thermokraft im Grenzfall der maximalen Entmischung wird also nur durch die Transportentropie der Ionen bestimmt.

Die kinetische Hysterese: Die Kette I liefert also je nach Zustand während eines Experimentes unterschiedliche Thermospannungen. Die Thermospannung zu Beginn des Experimentes, also im homogenen Ausgangszustand, ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (3.26) in Gl. (3.21):

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{t \rightarrow 0} &= \frac{d\phi}{dT} = -\epsilon_{e^-}^{\text{Pt}} - \frac{1}{4F} \bar{S}_{\text{O}_2} + \frac{1}{2F} \Theta \cdot \bar{S}_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} + \frac{1}{2} (1 - \Theta) \epsilon_{\text{O}_2}^{\text{YSZ}} \\ &- \Theta \cdot \left(t_{e^-} \left(\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} + \bar{S}_{e^-} + \frac{Q_{e^-}^*}{T} \right) - t_{\text{Cu}^+} \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Den entsprechenden Ausdruck für den Soret-Zustand erhält man durch Kombination von (3.29) und (3.21):

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^{t \rightarrow \infty} &= \frac{d\phi}{dT} = -\epsilon_{e^-}^{\text{Pt}} - \frac{1}{4F} \bar{S}_{\text{O}_2} + \frac{1}{2F} \Theta \cdot \bar{S}_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} + \frac{1}{2} (1 - \Theta) \epsilon_{\text{O}_2}^{\text{YSZ}} \\ &- \Theta \cdot \left(-\bar{S}_{\text{Cu}^+} - \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Wird Gl. (3.30) von Gl. (3.31) subtrahiert, ergibt sich für den Betrag der kinetischen Thermokrafthysterese:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\text{I}}^{t \rightarrow \infty} - \epsilon_{\text{I}}^{t \rightarrow 0} &= \frac{1}{F} \left[- \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) - t_{e^-} \left(\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} + \bar{S}_{e^-} + \frac{Q_{e^-}^*}{T} \right) \right. \\
&\quad \left. + t_{\text{Cu}^+} \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \right] \\
&= -\frac{1}{F} t_{e^-} \left[\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} + \bar{S}_{e^-} + \frac{Q_{e^-}^*}{T} + \bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right] \\
&= -\frac{t_{e^-}}{F} \cdot \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \approx -\frac{1}{F} \cdot \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \tag{3.32}
\end{aligned}$$

Die aufgrund der thermodiffusiven Entmischung zu erwartende kinetische Hysterese der Thermospannung ist in Abb. 3-6 noch einmal graphisch dargestellt. Das Ausmaß der Hysterese, d. h. die Differenz der beiden Grenzfälle, ermöglicht es, direkt die Größe und das Vorzeichen der Überführungswärme von Kupfer in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ zu bestimmen. Gl. (3.32) macht aber auch deutlich, daß bei überwiegend ionischer Leitfähigkeit ($t_{e^-} \rightarrow 0$) keine Hysterese mit ionischen Sonden beobachtet werden kann. Zusätzlich darf der chemische Diffusionskoeffizient nicht zu groß sein, da sonst die Hysterese zeitlich nicht aufzulösen wäre. Eine Hysterese ist immer nur dann zu beobachten, wenn die „thermische Diffusivität“ λ/c_p ($\lambda =$ Wärmeleitfähigkeit, $c_p =$ Wärmekapazität) deutlich größer als der chemische Diffusionskoeffizient ist [17]. Im vorliegenden Fall des Kupfer(I)-oxids beträgt die Wärmeleitfähigkeit $\lambda \approx 4,5 \text{ J/Kms}$ [59] und die Wärmekapazität $c_p \approx 70 \text{ J/Kmol}$ [60]. Mit dem Molvolumen des Kupfer(I)-oxids ergibt sich für die thermische Diffusivität ca. $0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$. Dieser Wert ist erheblich größer als der chemische Diffusionskoeffizient (vgl. Abschnitt 3.1).

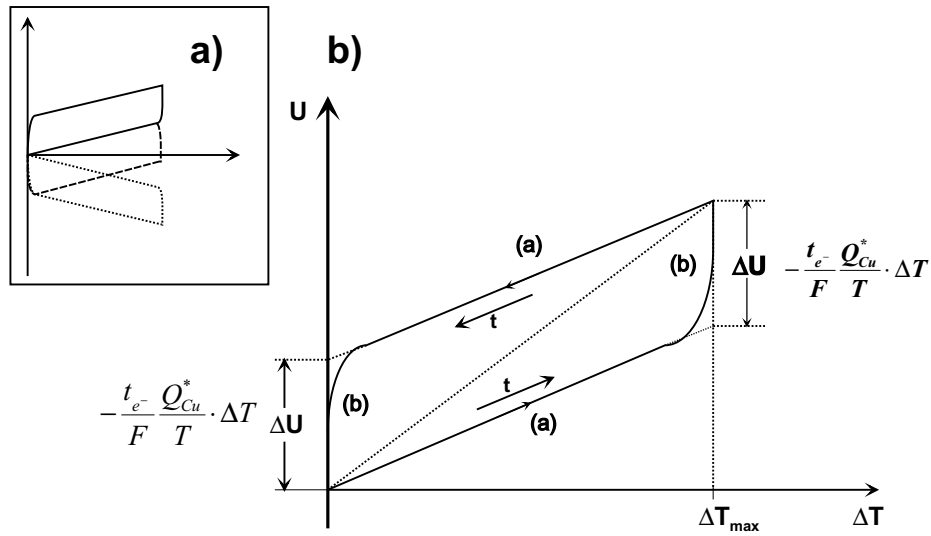
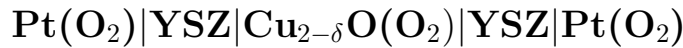
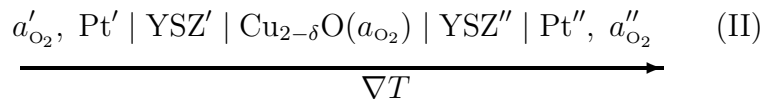


Abb. 3-6: Auftragung der Thermospannung $U(t)$ von Kette I gegen die Temperaturdifferenz $\Delta T(t)$. a) zeigt andere mögliche Erscheinungsformen der Hysterese, b) zeigt eine Hysterese im Detail. Die gestrichelte Linie symbolisiert den Thermospannungsverlauf bei augenblicklicher Einstellung des stationären Zustands zu jedem Zeitpunkt. Die mit (a) bezeichneten Bereiche können mit Gl. (3.30), die mit (b) bezeichneten Bereiche mit Gl. (3.31) beschrieben werden.

3.3.2 Die offene Kette



In diesem Fall befindet sich das $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ im Gleichgewicht mit der umgebenden Sauerstoffatmosphäre.



Der SORET-Zustand im $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ der galvanischen Kette II wird nicht erreicht. Vielmehr bestimmt das aufgrund unterschiedlicher Temperaturen lokal unterschiedliche chemische Potential des gasförmigen Sauerstoffs die Zellspannung. Wie im Kapitel 4 näher ausgeführt, wird der resultierende chemische Potentialgradient des Sauerstoffs einen Gradienten der Leerstellenkonzentration im $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ erzeugen; es wird beim Aufbau des Temperaturgradienten zum Leerstellenfluß und damit zur Bewegung der Probe kommen. Im stationären Zustand gilt:

$$\vec{j}_v = -\vec{j}_{\text{Cu}^+} \quad (3.33)$$

Es gilt die Elektroneutralitätsbedingung:

$$\vec{j}_{\text{Cu}^+} = \vec{j}_{e^-} \quad (3.34)$$

Die Differenz des chemischen Potentials des Kupfers zwischen den Kristallenden wird jetzt allerdings durch das Gleichgewicht



und das lokale Sauerstoffpotential bestimmt. Für das lokale chemische Potential des Kupfers gilt damit:

$$\mu_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ - \frac{1}{4} \mu_{\text{O}_2}^\circ - \frac{1}{4} RT \ln a_{\text{O}_2} \quad (3.36)$$

und für die Änderung mit der Temperatur folgt:

$$\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} = -\frac{1}{2} S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ + \frac{1}{4} S_{\text{O}_2}^\circ - \frac{1}{4} R \ln a_{\text{O}_2} \quad (3.37)$$

Wird Gl. (3.37) in Gl. (3.26) eingesetzt, folgt für die Thermokraft:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_{\text{Cu}^+}}{dT} = & \underbrace{t_{e^-}}_{\cong 1} \left(-\frac{1}{2} S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ + \frac{1}{4} S_{\text{O}_2}^\circ - \frac{1}{4} R \ln a_{\text{O}_2} + \bar{S}_{e^-} + \frac{Q_{e^-}^*}{T} \right) \\ & - \underbrace{t_{\text{Cu}^+}}_{\cong 0} \left(\bar{S}_{\text{Cu}^+} + \frac{Q_{\text{Cu}^+}^*}{T} \right) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Zu Beginn des Experiments, d. h. für $t \rightarrow 0$ gilt wiederum $\nabla \delta = 0$, und es folgt

$$\frac{d\mu_{\text{Cu}}}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{Cu}}^{\text{Cu}_2-\delta\text{O}}}{\partial T} \right)_\delta = -\bar{S}_{\text{Cu}}^{\text{Cu}_2-\delta\text{O}} \quad (3.39)$$

Damit ergibt sich für $t \rightarrow 0$ exakt Gl. (3.26). Wird Gl. (3.26) von Gl. (3.38) subtrahiert, so folgt für den Betrag der kinetischen Hysterese einer offenen Kette:

$$\varepsilon_{\text{II}}^{t \rightarrow \infty} - \varepsilon_{\text{II}}^{t \rightarrow 0} = -\frac{1}{F} \left[\left(-\frac{1}{2} S_{\text{Cu}_2\text{O}}^\circ + \frac{1}{4} S_{\text{O}_2}^\circ - \frac{1}{4} R \ln a_{\text{O}_2} + \bar{S}_{\text{Cu}}^{\text{Cu}_2-\delta\text{O}} \right) \right] \quad (3.40)$$

bzw. unter Berücksichtigung der GIBBS-DUHEM-Beziehung

$$\varepsilon_{\text{II}}^{t \rightarrow \infty} - \varepsilon_{\text{II}}^{t \rightarrow 0} = -\frac{1}{4F} \underbrace{(S_{\text{O}_2}^\circ - R \ln p_{\text{O}_2})}_{S_{\text{O}_2}(\text{g})} - \bar{S}_{\text{O}_2}^{\text{Cu}_2-\delta\text{O}} \quad (3.41)$$

Da die molaren Entropien und die Sauerstoffaktivität bekannt sind, läßt sich das Ausmaß der Hysterese mit Gl. (3.41) berechnen und mit experimentellen Daten vergleichen. Es gilt festzustellen, daß mit einer offenen Kette keine Informationen über die Überführungswärme der mobilen Komponente gewonnen werden können.

3.4 Experimentelle Durchführung

Entsprechend der vorangegangenen formalen Betrachtungen wurden zwei unterschiedliche Zellkonstruktionen realisiert, die sich nur in der Ausführung der Zirkondioxid-Elektroden unterscheiden.

Darstellung des $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristalls: Zur Durchführung eines SORET-Experimentes ist es nötig, den verwendeten $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristall an seiner Mantelfläche gegen Sauerstoffaustausch abzudichten. Es wurde daher versucht, $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristalle direkt durch eindimensionales Wachstum aus den Elementen in einem Al_2O_3 -Rohr wachsen zu lassen. Gleichzeitig sollten während des Wachstums die notwendigen Platin-Sonden in den Kristall einwachsen.

Hierzu wurden in ein zu beiden Seiten offenes Aluminiumoxidröhrchen von 15 mm Länge und einem Innendurchmesser von 6 mm mit einem Laser zwei vollständig durch das Röhrchen gehende Löcher im Abstand von 3 mm und mit einem Durchmesser von jeweils 0,5 mm gebohrt. Anschließend wurde eine Seite des Röhrchens mittels einer Aluminiumoxidscheibe und Ceramabond (hochtemperaturbeständiger Klebstoff auf Aluminiumoxidbasis, Fa. T-E-Klebetchnik) verschlossen. Dann wurde ein 8 mm langer Kupferstab (99,99%) mit 5 mm Durchmesser in das Röhrchen eingebracht. Durch die beiden Lochpaare des Röhrchens wurden zwei Platindrähte mit 0,3 mm Durchmesser geführt. Anschließend wurde das Röhrchen (Abb. 3-7.a) in einen elektrischen Widerstandsofen gebracht. Bei einer Temperatur von 1050°C und unter Stickstoffatmosphäre ($\log a_{\text{O}_2} = -2,95$) reagierte der Kupferstab in ca. 8 Wochen vollständig zu Kupfer(I)-oxid, welches die beiden Platindrähte umschloß. Das Röhrchen wurde nahe den beiden Platindrähten

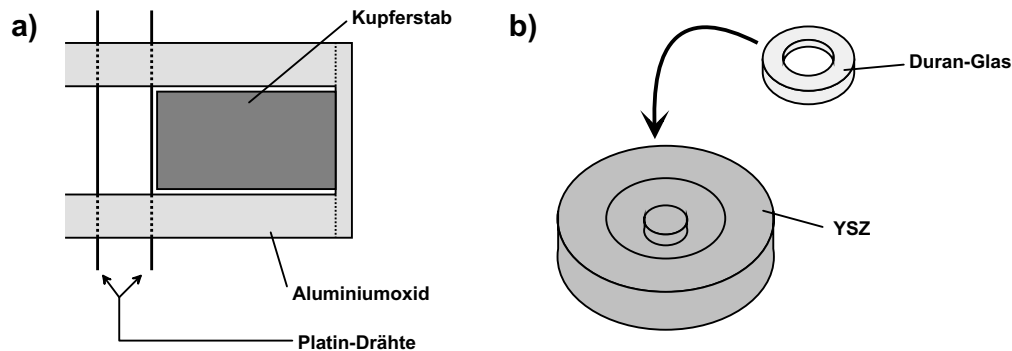


Abb. 3-7: a) Schematischer Aufbau zur Darstellung der $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Zelle b) YSZ-Elektrode

quer durchgesägt und nach Einbettung in Technovit (Kaltpolymerisat, Fa. Kulzer) mit einer Schleifscheibe ($20\ \mu\text{m}$) auf beiden Seiten plan geschliffen (vgl. dazu auch Abb. 3-8).

Der erzeugte Kristall zeigte unter dem optischen Mikroskop deutliche Korngrenzen und Poren. Außerdem waren die eingewachsenen Platindrähte sehr brüchig, und auf der Oberfläche des Aluminiumoxids waren einige sehr kleine Risse zu entdecken, die vermutlich durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiumoxids und des $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ beim Abkühlen entstanden waren. Im Versuch wurde versucht, diese Risse mit geschmolzenem Flintglas abzudichten.

Die geschlossene galvanische Kette $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}|\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}|\text{YSZ}|\text{Pt}(\text{O}_2)$:

Die beiden Zirkondioxid-Elektroden wurden als 2 mm dicke Scheiben mit 2 cm Durchmesser aus einem mit 10 mol-% Yttriumoxid dotierten Zirkonoxid-Einkristall (99,99%, Fa. Kelpin) gesägt. Jeweils eine Fläche der Scheiben wurde plan geschliffen und anschließend bis zu einer Korngröße von $6\ \mu\text{m}$ poliert. Mittels eines Ultraschallhohlbohrers wurde eine 1 mm tiefe Rille in die polierte Seite gebohrt. In diese Vertiefung wurde ein 1,5 mm hoher (Duran-) Glasring gelegt (Abb. 3-7.b). Dieser Glasring schmilzt bei den Versuchstemperaturen und schließt das $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ so von der umgebenden Gasatmosphäre ab. Auf der Rückseite der Zirkonoxidscheibe wurde mittels Leitplatin ein Platinnetz mit 0,3 mm dicker Platindrahtableitung befestigt. Zur

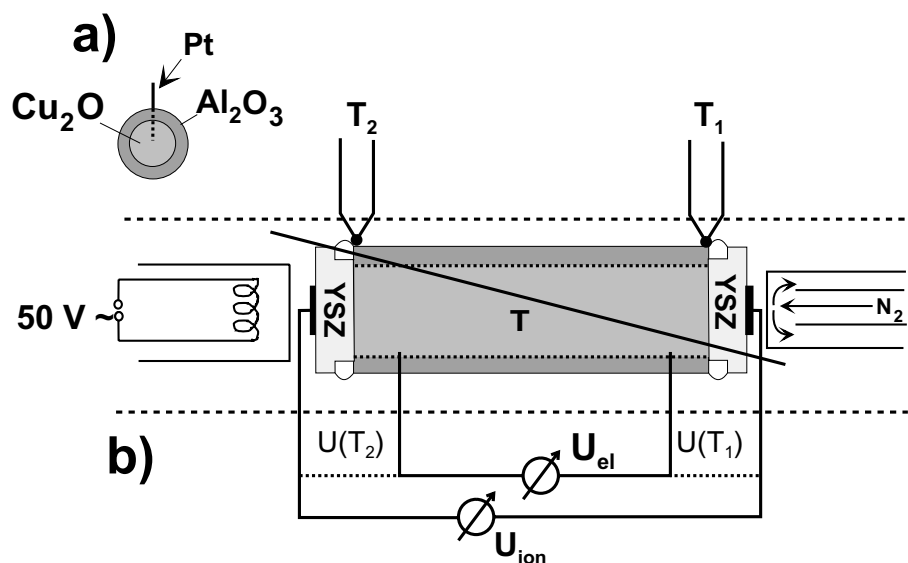


Abb. 3-8: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der ionischen Thermokraft von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$: a) Querschnitt durch die Zelle, b) Längsschnitt

Temperaturmessung dienten zwei Pt/PtRh10-Thermoelemente. Diese wurden möglichst nahe am $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristall an der Zirkonoxidscheibe auf einem Magnesiumoxid-Plättchen mittels Ceramabond befestigt, um einen elektrischen Kurzschluß zu verhindern. Jeweils ein Thermoelementschenkel wurde mit einem Platindraht aus dem $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristall verbunden. Dadurch wurden zur Messung der elektronischen Thermokraft des $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristalls keine zusätzlichen Ableitungen benötigt.

Der Temperaturgradient wurde mit Hilfe einer kombinierten Heiz- und Kühlvorrichtung aufgebaut. Die Zusatzheizung auf der einen Seite der Zelle bestand aus einer kleinen elektrischen Widerstandsheizung aus 0,3 mm dicken Platindraht. Durch einen hohlen Andruckstempel auf der anderen Seite konnte Gas zur Kühlung an die Probe gebracht werden. Als Kühlungsgas wurde Stickstoff gewählt, entsprechend der die Zelle umgebenden Gasatmosphäre. Den gesamten Versuchsaufbau veranschaulicht Abb. 3-8 schematisch. Als Meßgerät wurde ein Digitalmultimeter 2002 der Firma Keithley verwendet. Zur Meßwertaufnahme diente ein PC.

Die offene galvanische Kette $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}|\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}|\text{YSZ}|\text{Pt}(\text{O}_2)$:

Der prinzipielle Versuchsaufbau ist der gleiche wie der oben beschriebene.

Der grundsätzliche Unterschied betrifft die Elektroden. In zwei Scheiben Yttrium-dotiertes Zirkonoxid mit 8 mm Durchmesser wurde mit einer Säge eine durchgehende Längsrille eingesägt. In die ca. 0,5 mm breite und 0,5 mm tiefe Kerbe wurde mittels Leitplatin ein 0,3 mm dicker Platindraht eingebracht und innerhalb von 5 Stunden bei 1400 °C festgesintert. Die Fläche wurde poliert (Korngröße: $6\mu\text{m}$), und auf die Rückseite wurde analog der geschlossenen Kette ein Platinnetz mit Ableitung aufgebracht. Der schematische Aufbau dieser kombinierten elektronischen/ionischen Sonde ist in Abb. 3-9 wiedergegeben. Da die Elektroden in diesem Fall einfach auf das $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ gedrückt und nicht wie zuvor mit Duranglas abgedichtet wurden, konnte ständig ein Materieaustausch zwischen Ofenatmosphäre und $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristall an den Elektroden stattfinden und sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht mit der Umgebung einstellen.

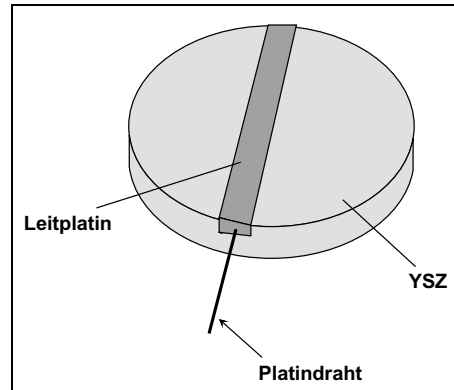


Abb. 3-9: kombinierte elektronische und ionische Sonde

3.5 Ergebnisse

Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Aluminiumoxid und Kupfer(I)-oxid (der thermische Ausdehnungskoeffizient von Kupfer(I)-oxid ist ca. 5 mal größer als der von Aluminiumoxid [61]) ist das Aluminiumoxidröhrchen an einigen Stellen gesprungen. Es wurde versucht, die Risse mit geschmolzenem Flintglas

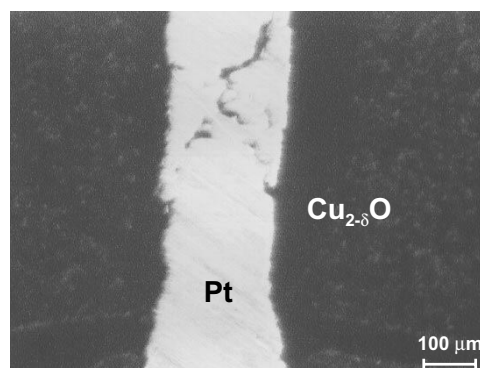


Abb. 3-10: In $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ eingewachsener Platindraht mit brüchigen Stellen (lichtmikroskopische Aufnahme).

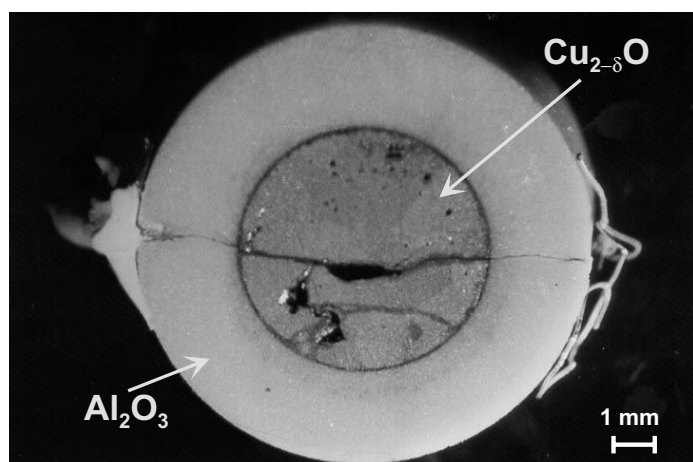


Abb. 3-11: Foto des mit Aluminiumoxid ummantelten $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristalls direkt nach der Kristallzucht (lichtmikroskopische Aufnahme)

abdichten. Das $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ wuchs darüberhinaus nicht porenfrei. Abb. 3-11 zeigt den ummantelten Kupfer(I)-oxid-Polykristall im Durchlichtmikroskop. Die Risse und Poren sind deutlich zu erkennen. Problematisch war ebenfalls, daß die eingewachsenen Platinaufleitungen nach dem Kristallwachstum brüchig geworden waren (Abb. 3-10). Offensichtlich hat sich Kupfer in das Platin gelöst, da Platin und Kupfer bei den gegebenen Versuchsbedingungen vollständig mischbar sind. Hierauf wird in der anschließenden Diskussion eingegangen.

3.5.1 Das geschlossene System

Messung der ionischen Leitfähigkeit: Nachdem die Zelle unter Stickstoff (d. h. unter reduzierter Sauerstoffaktivität) in den Ofen gebracht worden war, wurde die ionische Leitfähigkeit, für die kaum experimentelle Daten existieren, bei $T = 1030\text{ °C}$ gemessen. Hierzu wurde durch die Zelle galvanostatisch Strom gezogen und der Potentialabfall gemessen. Abb. 3-12 zeigt das Ergebnis. Da es grundsätzlich zu Polarisationserscheinungen kam, die den Widerstand erhöhten, war die Zelle kein ohmscher Widerstand. Aus den Meßdaten läßt sich die spezifische Leitfähigkeit der Kupferionen bei einer

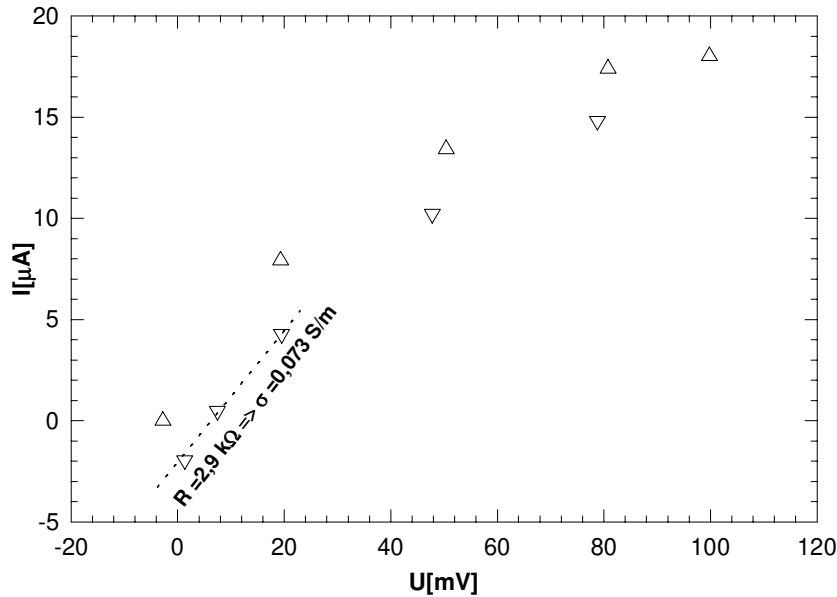


Abb. 3-12: Experimentell bestimmte Strom/Spannungs-Charakteristik der geschlossenen Kette Pt(O₂)|YSZ|Cu_{2-δ}O|YSZ|Pt(O₂) bei $T = 1030\text{ °C}$ und einer Sauerstoffaktivität von $\log a_{\text{O}_2} = -2.95$, Δ und ∇ symbolisieren zwei kurz aufeinander folgende Meßreihen. Die spezifische Leitfähigkeit σ wurde aus der Zellengeometrie errechnet.

Sauerstoffaktivität von $a_{\text{O}_2} = 10^{-3}$ und bei $T = 1030\text{ °C}$ als $\sigma_{\text{Cu}^+} = 0,073\text{ S/m}$ ermitteln (s. Abb. 3-12). Dieser Wert läßt sich nun auf zweierlei Weise mit experimentellen Daten aus der Literatur vergleichen. Ein Vergleich mit gemessenen elektronischen Leitfähigkeiten ($\sigma_{e^-} = 525\text{ S/m}$ [50]) und ionischen Überföhrungszahlen ($t_{\text{Cu}^+} \approx 5 \cdot 10^{-4}$ bei 1000 °C [44]) ergibt einen 3,5 mal größeren Wert als den hier experimentell bestimmten. Zum zweiten kann aus den von PETERSON [55] gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten über die Beziehung

$$\sigma_{\text{Cu}^+} = \frac{c_{\text{Cu}} D_{\text{Cu}} z^2 F^2}{RT} \quad (3.42)$$

die ionische Leitfähigkeit abgeschätzt werden. D_{Cu} ist der Selbstdiffusionskoeffizient, der aus dem Tracerdiffusionskoeffizienten D_{Cu}^* über $D_{\text{Cu}} = D_{\text{Cu}}^*/f$ mit $f(=0,74$ [55]) als Korrelationsfaktor errechnet werden kann. c_{Cu} ist die Konzentration von Kupfer in Cu_{2-δ}O, die sich aus dem Molvolumen und der Zusammensetzung errechnen läßt. Für $T = 1030\text{ °C}$ und $\log a_{\text{O}_2} \approx -3$ ergibt sich für $D_{\text{Cu}} \approx 2,7 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ [55] und $c_{\text{Cu}} \approx 0,0839\text{ mol/cm}^3$ [59]. Der

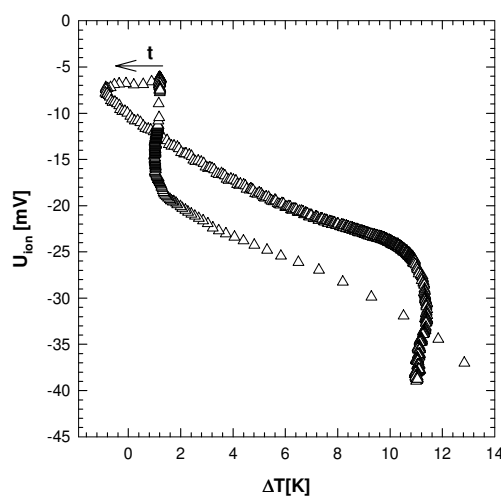


Abb. 3-13: Auftragung der Zellspannung $\Delta U(t)$ gegen die mit den Thermoelementen gemessene Temperaturdifferenz $\Delta T(t)$. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Meßwerten sind variabel (1 s - 60 s).

hieraus errechnete Wert für die ionische Leitfähigkeit ist 2,6 mal höher als der im Experiment bestimmte. Hauptursache für die Abweichung dürften die Ungenauigkeiten aufgrund der Polarisierung und die wenigen Meßwerte bei niedrigen Stromdichten sein.

Temperaturmessung: Als ein besonderes Problem stellte sich die exakte Bestimmung der sich aufbauenden Temperaturdifferenz mittels der Pt/PtRh10-Thermoelemente heraus. Mit dem kombinierten Heiz- und Kühlsystem konnten Temperaturdifferenzen von bis zu 11 K über die Probe angelegt werden. Das entspricht Gradienten von ca. $\nabla T = 20 \text{ K/cm}$ bei einer Probenlänge von ca. 5 mm. Die Thermoelemente zeigten die Temperatur nach Erreichung des stationären Zustands zwar richtig an, die zeitaufgelöste Auftragung der ionischen Thermokraft gegen die Temperaturdifferenz unter instationären Bedingungen war jedoch nicht verwertbar (s. Abb 3-13). Offenbar kommt es in der Nähe der Thermoelemente während des Aufbaus des Temperaturgradienten zu starken Inhomogenitäten, vermutlich aufgrund von Luftströmungen². Die Thermoelemente wurden im weiteren nur noch zur

²Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Versuche zu Messung lokaler Thermokräfte an Silberbromid durchgeführt. Auch hierbei war eine korrekte Temperaturmessung mit

Messung der absoluten Temperatur verwendet. Die eigentliche Bestimmung der Temperaturdifferenz erfolgte, wie schon oben angedeutet, mittels der bekannten elektronischen Thermokräfte des $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$. Das Gleichgewicht an der Platin/Kupfer(I)-oxid-Phasengrenze stellt sich aufgrund der großen Konzentration der elektronischen Ladungsträger ($t_{e^-} \approx 1$) augenblicklich ein.

Bestimmung der Überführungswärme des Kupfers: Abb. 3-14 zeigt einen typischen Verlauf der EMK der beiden Einzelzellen ($U(T_1)$ und $U(T_2)$) und der gesamten Zellspannung (U_{ion}) mit der Zeit. Die Einzelzellspannungen ändern sich zuerst sehr schnell, simultan mit der Temperaturdifferenz, dann nach Erreichen der maximalen Temperaturdifferenz nur noch langsam (Thermodiffusion) bis zum Erreichen des stationären Zustands (SORET-Zustand). Der Verlauf sah immer ähnlich aus, unabhängig davon, ob nur aufgeheizt oder mit zusätzlicher Kühlung gearbeitet wurde. Auffällig ist, daß die Zellspannungen $U(T_1)$ und $U(T_2)$ und die Gesamtspannung U_{ion} nicht bei 0 mV starteten, wie man es für einen isothermen und homogenen Kristall erwarten würde. Vermutlich lag im Ofen über der Probe auch ohne Heiz-/Kühlsystem ein kleiner Temperaturgradient von 1 K - 2 K an.

Trägt man die ionische Thermospannung $U_{\text{ion}}(\Delta T)$ gegen die elektronische Thermospannung $U_{\text{el}}(\Delta T)$ auf, ergibt sich das in Abb. 3-15 dargestellte Bild. Bei dem dargestellten Experiment wurde keine Zusatzkühlung verwendet. Die Hysterese entspricht der in Abb. 3-6 vorhergesagten Form. Die Kurve ist nicht exakt punktsymmetrisch, da sich die Probe während des Experiments um ca. 30 °C aufheizte. Es wurden ebenfalls Experimente mit kombinierter Zusatzheizung und Stickstoffkühlung durchgeführt. Die Auswertung gestaltete sich hierbei etwas problematischer, da das Kühlsystem nicht ganz dicht war, das Kühlgas mit anderer Temperatur an die Probe kam und sich deshalb die Potentialreferenz änderte. In Tabelle 3-1 sind alle Ergebnisse für das geschlossene System dargestellt. Nimmt man die mit * bezeichneten Werte aufgrund ihrer starken Abweichungen zum Mittelwert heraus, erhält man als mittleren Wert

$$Q_{\text{Cu}}^* \approx 180 \text{ kJ/mol.}$$

Thermoelementen unter instationären Bedingungen unmöglich.

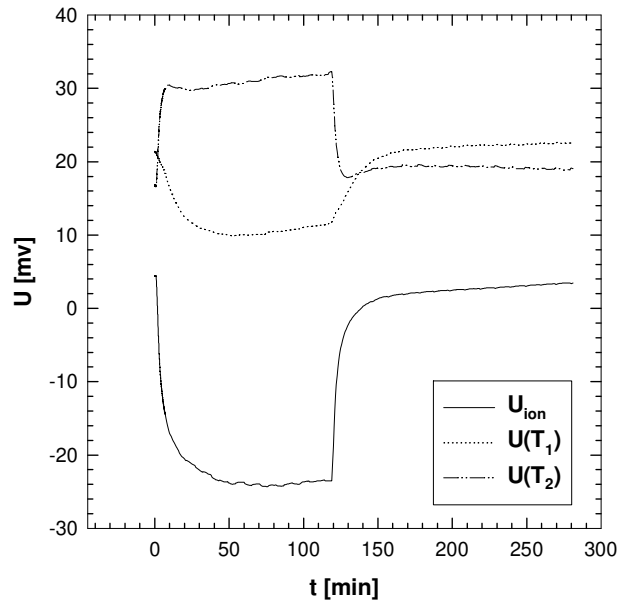


Abb. 3-14: Zeitlicher Verlauf der Einzelzellspannungen (s. Abb. 3-8) und der gesamten ionischen Thermospannung eines $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristalls bei einer mittleren Temperatur von $T = 985\text{ }^\circ\text{C}$, einer Sauerstoffaktivität von $\log a_{\text{O}_2} = -2.95$ und einem Temperaturgradienten von $\nabla T = 19\text{ K/cm}$.

Versuchsnr.	Stickstoffkühlung	mittl. Temp. [K]	Q_{Cu}^* [kJ/mol]
1	X	1260	50*
2		1260	150
3	X	1260	230
4		1260	190
5	X	1260	230
6		1260	160
7		1240	160
8	X	1230	215
9		1200	230
10	X	1200	134
11	X	1240	150
12	X	1240	80*

Tab. 3-1: Gemessene Überführungswärmen von Kupfer in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$. Die Sauerstoffaktivität betrug immer $\log a_{\text{O}_2} = -2,95$.

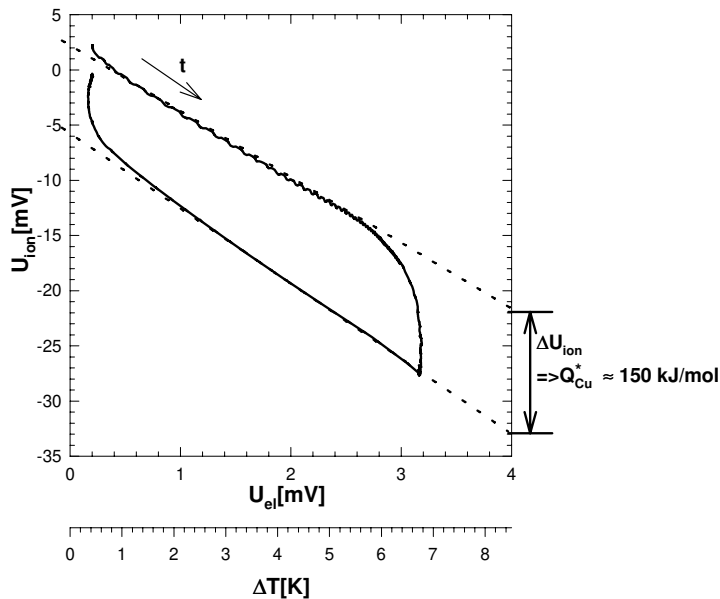


Abb. 3-15: Ionische Thermospannung U_{ion} gegen die elektronische Thermospannung U_{el} eines $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristalls während eines Entmischungsexperimentes bei einer mittleren Temperatur von $T = 985\text{ °C}$, einer Sauerstoffaktivität von $\log a_{\text{O}_2} = -2.95$ und einem stationären Temperaturgradienten von 20 K/cm .

3.5.2 Das offene System

Nach Ende der ersten Versuchsreihe wurde die Zelle aus dem Ofen gefahren und revers, d. h. spiegelverkehrt, wieder hineingefahren. Die im vorhergehenden Versuch heiße Seite war nun die gekühlte Seite und umgekehrt. Während des Abkühlens sprangen allerdings die Zirkondioxid-Sonden, so daß nun das $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ in Kontakt mit der Ofenatmosphäre stand. Das heißt, während des Experiments stellte sich an beiden Enden des Oxids das Gleichgewicht mit der Ofenatmosphäre ein. Bei Experimenten mit den kombinierten elektronischen/ionischen Sonden war die Zelle ebenfalls nicht geschlossen, und es konnte sich ebenfalls ein Gleichgewicht mit der Ofenatmosphäre einstellen. Das Ergebnis war bei beiden Experimenten ähnlich. Beim ersten Experiment mit der ursprünglich geschlossenen Zelle war eine kleine (ca. $1,5\text{ mV}$), bei den kombinierten Sonden eine etwas größere (ca. 2 mV) Hysterese zu beobachten (s. Abb. 3-16). Zusätzlich traten bei den kombinierten Sonden Oszillationen auf, die allerdings auf Kontaktprobleme zurückgeführt werden konnten.

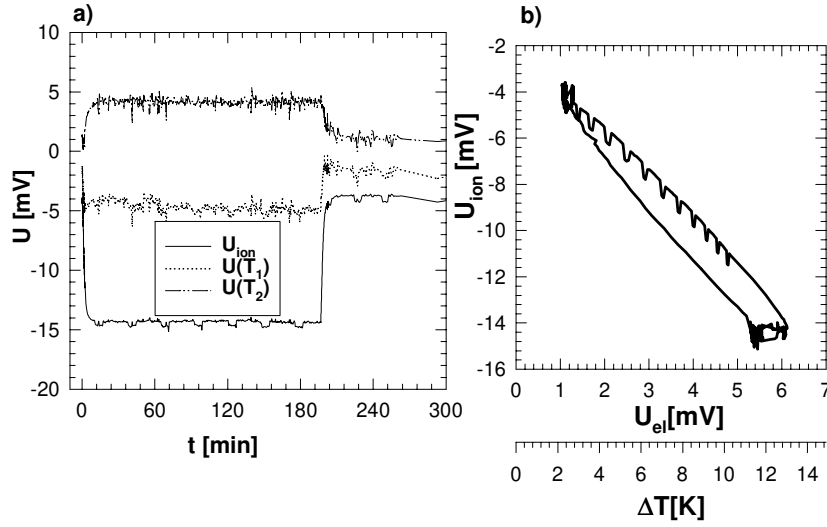


Abb. 3-16: a) Zeitlicher Verlauf der Zellspannungen und b) kinetische Hysterese eines Thermodiffusionsexperimentes mit kombinierten elektronischen/ionischen Sonden. Die Oszillationen sind auf Kontaktprobleme zwischen $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ und den Zirkondioxid-Sonden zurückzuführen. Die mittlere Temperatur betrug $T = 985\text{ °C}$, die Sauerstoffaktivität $\log a_{\text{O}_2} = -2.95$ und der Temperaturgradient $\nabla T = 30\text{ K/cm}$.

Anhand von Gl. (3.41) kann das Ausmaß der Hysterese einer offenen Kette mit Hilfe von Literaturdaten theoretisch berechnet werden. Aus der Literatur ergibt sich $S_{\text{O}_2}^\circ = 252\text{ J/Kmol}$ im Temperaturbereich $T = 1000\text{ °C} - 1025\text{ °C}$ [60], für $\bar{S}_{\text{O}_2}^{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} = 162\text{ J/Kmol}$ im selben Temperaturbereich [47]. In einer konstanten Sauerstoffatmosphäre von $\log a_{\text{O}_2} = -2.95$ folgt für den Betrag der Hysterese:

$$\varepsilon_{\text{II}}^{t \rightarrow \infty} - \varepsilon_{\text{II}}^{t \rightarrow 0} = 0,38\text{ mV/K} \quad (3.43)$$

Der Betrag der Hysterese bei 12,8 K Temperaturdifferenz sollte demnach 4,9 mV betragen. Da sich das Ergebnis aus Gl. (3.43) allerdings durch Subtraktion zweier großer Zahlen ergibt, ist ein entsprechend hoher Fehler zu erwarten. Das reale Experiment (s. Abb. 3-16) ergibt 2 mV und liegt in derselben Größenordnung und bestätigt somit die Abschätzung.

3.6 Diskussion

Zusammensetzung der gemessenen Überführungswärme: Wie schon in Abschnitt 1.4.3 dargestellt, setzt sich die meßbare Überführungswärme einer Komponente aus den nicht direkt meßbaren Überführungswärmen der Ladungsträger (Bauelemente) zusammen:

$$Q_{\text{Cu}}^* = Q_{\text{Cu}^+}^* + Q_{\text{e}^-}^* \quad (3.44)$$

Die Überführungswärmen der Bauelemente setzen sich wiederum aus den Überführungswärmen der mobilen Defekte (Strukturelemente) zusammen. Wie schon in Abschnitt 2.2 kurz erläutert, liegt die Überführungswärme der elektronischen Ladungsträger bei Halbleitern mit delokalisierten Ladungsträgern in der Größenordnung von RT (hier ca. 10 kJ/mol) und kann deshalb hier vernachlässigt werden. Die gemessene Überführungswärme Q_{Cu}^* des Kupfers entspricht also annähernd der Überführungswärme $Q_{\text{Cu}^+}^*$ der Kupferionen. Da sich das Kupfer(I)-oxid unter den experimentellen Bedingungen deutlich im extrinsischen Bereich befindet, liegen als ionische Defekte fast ausschließlich Kupferionenleerstellen vor. Damit entspricht die Überführungswärme der Kupferionen dem negativen Wert $Q_{\text{V}_{\text{Cu}}}^*$ der Kupferionenleerstellen. Zusammenfassend bedeutet das:

$$-Q_{\text{V}_{\text{Cu}}}^* = Q_{\text{Cu}^+}^* \simeq Q_{\text{Cu}}^* \approx 180 \text{ kJ/mol}$$

Mit Hilfe dieses experimentell bestimmten Wertes läßt sich der stationäre Gradient der Stöchiometrieabweichung als Folge eines Temperaturgradienten im $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ berechnen. Im $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ ist im Soret-Zustand der Fluß der Komponente Kupfer gleich Null, d. h. aus Gl.(1.52)

$$\vec{j}_{\text{Cu}} = -L_{\text{Cu}} \left[\nabla \mu_{\text{Cu}} + \left(\bar{S}_{\text{Cu}} + \frac{Q_{\text{Cu}}^*}{T} \right) \nabla T \right] \equiv 0 \quad (3.45)$$

folgt mit der Gibbs-Duhem-Gleichung ($2\nabla \mu_{\text{Cu}} + \nabla \mu_{\text{O}} = \nabla \mu_{\text{Cu}_2\text{O}} \simeq 0$) und dem totalen Differential ($d\mu_{\text{O}} = \left(\frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial \delta} \right)_T d\delta + \left(\frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial T} \right)_\delta dT$) für das chemische Potential des Sauerstoffs die Beziehung

$$\nabla \delta = \frac{2(\bar{S}_{\text{Cu}_2\text{O}} + 2\frac{Q_{\text{Cu}}^*}{T})}{RT \left(\frac{\partial \ln a_{\text{O}_2}}{\partial \delta} \right)_T} \nabla T \quad (3.46)$$

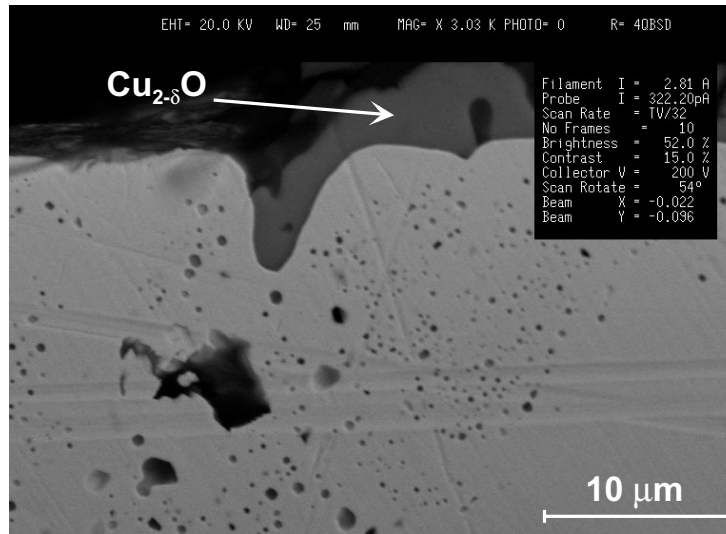


Abb. 3-17: Elektronenmikroskopische Aufnahme des als elektronische Ableitung verwendeten Platindrahtes.

Mit den Daten aus der Literatur:

$$\bar{S}_{\text{Cu}_2\text{O}}(T = 1260\text{K}) = 199 \text{ J/mol K [60]} \quad \left(\frac{\partial \ln a_{\text{O}_2}}{\partial \delta} \right)_{T=1260\text{K}} = 7900 [47] \quad (3.47)$$

folgt für die thermodiffusive Entmischung im Temperaturgradienten

$$\frac{d\delta}{dT} = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (3.48)$$

Das entspricht 2,9 % der Stöchiometrieabweichung ($\Delta\delta \approx 4 \cdot 10^{-4}$) bei $T = 1260 \text{ K}$. Bei einer im Versuch üblichen Temperaturdifferenz von 6,5 K wird ein Konzentrationsgradient erreicht, der etwa 19 % der gesamten Phasenbreite entspricht.

Kupferlöslichkeit im Platin: Die Brüchigkeit der in den $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ -Kristall eingewachsenen Platin-Sonden stellte ein schwieriges experimentelles Problem dar, weil dadurch das Zusammenschweissen der Sonden mit den elektrischen Ableitungen erschwert wurde. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde der Sondendraht poliert und mittels EDX-Analyse untersucht. Abb. 3-17 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme. Deutlich zu erkennen sind die zum Teil sehr kleinen ($< 1\mu\text{m}$) Poren, die sich an den Rändern des

Drahtes zu Porenwolken angesammelt haben. Die EDX-Analyse ergab, daß sich bis zu 30 Gew.% Kupfer im Platin gelöst hatte. Ausscheidungen von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ in der Platinmatrix konnten nicht nachgewiesen werden. Aber am Rand des Platindrahtes hatte sich eine Schicht aus reinem Kupfer(I)-oxid gebildet. Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten

$$D_{\text{Pt}}^{\text{T}=1314 \text{ K}}(\text{Pt}) = 2,87 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad [62]$$

$$D_{\text{Cu}}^{\text{T}=1314 \text{ K}}(\text{Pt}) = 2,18 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad [63]$$

$$D_{\text{O}}^{\text{T}=1314 \text{ K}}(\text{Pt}) = 9,66 \cdot 10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad [64]$$

dann ist klar, daß es aufgrund des kleinen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs im Platin nicht zur inneren Oxidation kommen kann.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß sich sicher auch der SEEBECK-Koeffizient und damit die Thermokraft durch die Legierungsbildung verändert. Allerdings liegt der SEEBECK-Koeffizient von Metallen in der Regel ein oder zwei Größenordnungen unter dem von Halbleitern. Der Seebeck-Koeffizient von Pt/PtRh10 bei etwa $T = 1000 \text{ °C}$ beträgt $\epsilon_{\text{Pt/Pt10Rh}} = 12 \text{ } \mu\text{V/K}$ [59], der von $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ $\epsilon_{\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}} = 470 \text{ } \mu\text{V/K}$ [50] und ist damit also ca. 40 mal größer. Die beobachtete Legierungsbildung sollte die Bestimmung der Temperaturdifferenz deshalb nicht entscheidend beeinflussen.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist der durch Risse im Aluminiumoxidmantel ermöglichte Austausch von Sauerstoff mit der Gasatmosphäre. Inwieweit sich allerdings der Betrag der Thermokraft-Hysterese bei einer Probe, die nicht ganz geschlossen ist, gegenüber einer geschlossenen Probe verändert, kann nicht quantitativ abgeschätzt werden. Der Soret-Zustand (vollständige Entmischung), der den maximalen Effekt darstellt, wird in einem solchen Fall nicht erreicht. Die Hysterese sollte daher kleiner werden und eine zu kleine Überführungswärme ergeben. Die in Abschnitt 3.3.2 abgeschätzte Hysterese einer offenen Kette stellt den unteren Grenzwert dar.

Im nächsten Abschnitt wird das hier erzielte experimentelle Ergebnis mit anderen experimentellen Ergebnissen aus der Literatur und theoretischen Modellen verglichen.

3.7 Literaturvergleich

Ein Vergleich der hier bestimmten Überführungswärme der Kupferionenleerstellen in $\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$ mit der Migrationsenthalpie von Kupferionen, $Q_{\text{VCu}}^* = -180 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H_{m,\text{Cu}} = 92 \text{ kJ/mol}$ bestimmt im Bereich von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ - $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [55] ergibt den Zusammenhang

$$Q_{\text{VCu}}^* \approx -2 \cdot \Delta H_{m,\text{Cu}} \quad (3.49)$$

In den schon in Kapitel 2 genauer vorgestellten Modellen von WIRTZ [24], [25], BRINKMAN [22]/ LECCLAIRE [23] und SCHOTTKY [27] wird die Überführungswärme von Defekten direkt mit der Migrationsenthalpie verknüpft. WIRTZ legt das Vorzeichen nicht fest, definiert aber die Migrationsenthalpie als Obergrenze für den Betrag der Überführungswärme, was dem hier erzielten und anderen experimentellen Ergebnissen (vgl. Tab. 3-2) eindeutig widerspricht. BRINKMAN und LECCLAIRE identifizieren die Überführungswärme mit der Migrationsenthalpie. Leerstellen sollten eine negative und Zwischengitterionen eine positive Überführungsenergie besitzen. Auch diese Theorie hält den experimentellen Ergebnissen nicht stand. Das Modell von GILLAN [31][32], das auf der Berechnung des diffusionsgetriebenen Wärmeflusses beruht, wurde von JONES *et al.* [35] ausführlich für einen Argonkristall bis zu Temperaturen von 60 K simuliert. Als Ergebnis wird dem obigen experimentellen Ergebnis entsprechend festgestellt, daß die Überführungswärme einer Leerstelle ungefähr $-2 \cdot \Delta H_m$ entspricht (vgl. Gl. (3.49)). Aufgrund der großen Fehlerbreite der hier durchgeführten Messungen sollte diese Übereinstimmung allerdings nicht überbewertet werden. Weitere Messungen an verwandten Systemen erscheinen sinnvoll.

Zusätzlich zu der hier gemessenen Überführungswärme einer kationischen Komponente existieren in der Literatur eine Reihe weiterer experimenteller Arbeiten, die nachfolgend kurz diskutiert werden.

UO_{2±δ}: Die ersten Untersuchungen zur Thermodiffusion in Oxiden wurden aufgrund technischer Relevanz an Uran(VI)-oxid und Uranmischoxiden durchgeführt. Homogene Proben wurden einem Temperaturgradienten ausgesetzt und die resultierenden Konzentrationsgradienten röntgenographisch

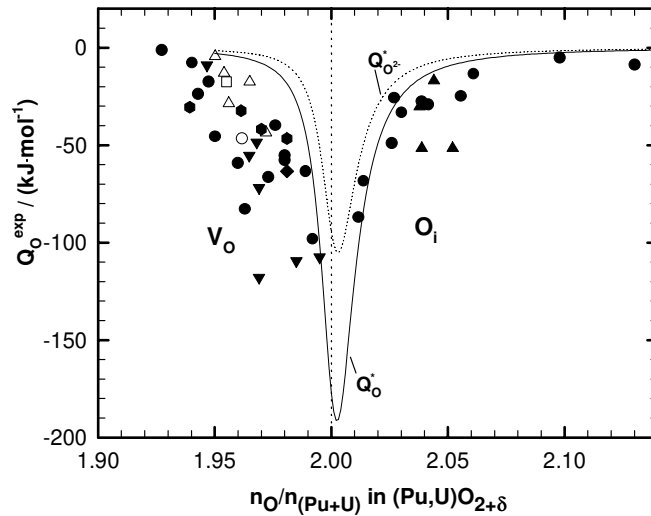


Abb. 3-18: Experimentelle Daten zur Überführungswärme des Sauerstoffs Q_{O}^* in Uran(IV)-oxid. Unterschiedliche Symbole bedeuten unterschiedliche Gehalte an Plutonium. Die Kurven sind auf der Basis eines einfachen Modells aus thermodynamischen und kinetischen Daten berechnet (aus [13]).

untersucht. Erste Untersuchungen an reinem Urandioxid (häufig wurden die Proben auch mit Plutonium dotiert) wurden 1969 von FRYXELL und AITKEN [65] durchgeführt. Eine Bewertung und Deutung der publizierten Ergebnisse an Urandioxid mit und ohne Plutoniumdotierung auf der Basis eines einfachen Defektmodells findet sich bei JANEK und TIMM [13]. Die Überführungswärmen bei verschiedenen Metall-/Sauerstoffgehalten sind negativ und zeigen in der Nähe des stöchiometrischen Punktes ein Maximum. Die Migrationenthalpie von Sauerstoffzwischengitterionen, die die Überführungswärme im $\text{UO}_{2+\delta}$ bestimmen, liegt bei ca. $75 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{m},\text{O}} < 100 \text{ kJ/mol}$ (vgl. [66]), die experimentell von ADAMSON und CARNEY [67] ermittelte Überführungswärme liegt bei $Q_{\text{O}}^* \approx -110 \text{ kJ/mol}$ (in überstöchiometrischem $\text{UO}_{2,041}$). Bei Betrachtung der Meßwerte (vgl. Abb. 3-18) wird allerdings klar, daß bei keiner experimentell verwendeten Zusammensetzung ausschließlich die Überführungswärme von Zwischengitterionen bestimmt wird, sondern immer auch andere Anteile die Sauerstoffüberführungswärme bestimmen.

CeO_{2-δ}: MILLOT und GERDANIAN [68] bestimmten mit einer elektrochemischen Kette die Überführungswärme des Sauerstoffs in Cer(IV)-oxid CeO_{2-δ} bei variierendem Metall-/Sauerstoffverhältnis. Die Daten deuten darauf hin, daß die Überführungswärme des Sauerstoffs Q_o^* in der Nähe des stöchiometrischen Punktes ein Maximum erreicht, ähnlich dem Urandioxid (vgl. [13]). Solch ein Maximum ist immer bei unterschiedlichen Beweglichkeiten der beteiligten Bauelemente zu erwarten (vgl. Abschnitt 1.4.3). Da das letztendlich fast immer der Fall sein wird, wird daher auch fast immer ein Extremum zu beobachten sein. Die experimentell bestimmten Überführungswärmen im Cer(IV)-oxid sind positiv. Das ist eigentlich nicht zu erwarten, da die vorherrschenden Defekte Sauerstoffionenleerstellen sind und man ähnlich dem Urandioxid eine höhere Mobilität der Sauerstoffionenleerstellen gegenüber Sauerstoffzwichengitterionen annimmt. Die positiven Überführungswärmen legen die Vermutung nahe, daß die Sauerstoffzwichengitterionen beweglicher sind als die entsprechenden Leerstellen. STEELE und FLOYD [69] haben die Aktivierungsenergie für Sauerstoffdiffusion im Cer(IV)oxid gemessen. Für CeO_{1,8} ergab sich: $\Delta H_{m,o} = 17$ kJ/mol. Die von MILLOT gemessene Überführungswärme betrug für CeO_{1,813}: $Q_o^* = 32$ kJ/mol. Es gilt also in diesem Fall: $Q^* \approx 2 \cdot \Delta H_m$.

ZrO₂: Zirkondioxid mit unterschiedlichen Gehalten an Yttrium-, Scandium- / oder Calciumoxid war Gegenstand der Untersuchung russischer Arbeitsgruppen [70][71][72]. Die gemessenen Überführungswärmen des Sauerstoffs lagen im Bereich von 20 kJ/mol - 55 kJ/mol. Neuere Messungen von YOO und HWANG [58] an ZrO₂(+ 8 m/o Y₂O₃) mit einer Pulsgradiententechnik (d. h. schnelles Anlegen eines Temperaturgradienten und simultanes Aufnehmen von elektronischen Thermospannungen) ergaben Werte für $Q_o^* \approx 90$ kJ/mol. Die Aktivierungsenergie beträgt $106(\pm 1)$ kJ/mol [73]. Gl. (3.49) wäre annähernd nur für die Daten der russischen Arbeitsgruppen erfüllt.

Silberhalogenide und -chalkogenide: Die Silberhalogenide und -chalkogenide gehören zu den gutuntersuchten Modellsystemen der Festkörperelektrochemie. Umfangreiche Messungen wurden von KORTE durchgeführt und

Substanz	Q^* [kJ/mol]	ΔH_m [kJ/mol]	Literatur
$\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$	-180	92	diese Arbeit
$\text{UO}_{2\pm\delta}$	0 - 100	53	[13][66]
$\text{CeO}_{2-\delta}$	23 - 100	17 - 96	[68][69]
$\text{ZrO}_2(+8\text{m}/\text{oY}_2\text{O}_3)$	90	106	[58][73]
$\beta\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$	-2 - 7, 5	6, 3	[75]
$\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{S}$	-38 - 45	6, 3	[18]
$\alpha\text{-Ag}_{2+\delta}\text{Se}$	-20 - 38	15, 5	[19]
AgCl	-65	30	[2][76]

Tab. 3-2: Überführungswärmen von Oxiden und Silberhalogeniden- bzw. chalkogeniden. Die Bereiche der Überführungswärmen sind auf unterschiedliche Temperaturen und Zusammensetzungen zurückzuführen. Die Daten sind z. T. sehr lückenhaft.

sind in Tab. 3-2 zusammengefaßt. Die Meßmethode war der in dieser Arbeit verwendeten analog. Die dargestellten Daten hat KORTE mittels Anpassung der gemessenen Werte an theoretische Kurven auf Defektüberführungswärmen zurückführen können. Das Ergebnis

$$\alpha - \text{Ag}_2\text{Se} : Q_{\text{Ag}_i}^* \approx -13,2 \text{ kJ/mol} \quad \text{bis} \quad -17,6 \text{ kJ/mol} \quad (3.50)$$

$$\alpha - \text{Ag}_2\text{S} : 0,8 \cdot Q_{\text{Ag}_i}^* - 0,2 \cdot Q_{\text{Ag}_V}^* = -79,4 \text{ kJ/mol} \quad (3.51)$$

kann mit den entsprechenden Migrationsenthalpien der Defekte

$$\Delta H_{m, \text{Ag}_i}^{\alpha - \text{Ag}_2\text{Se}} = 9,3 \text{ kJ/mol} \quad [19]$$

bzw.

$$\Delta H_{m, \text{Ag}_i}^{\alpha - \text{Ag}_2\text{S}} = 13,0 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_{m, \text{Ag}_V}^{\alpha - \text{Ag}_2\text{S}} = 33,8 \text{ kJ/mol} \quad [74]$$

verglichen werden. Es ist kein Zusammenhang mit den gängigen Theorien festzustellen. D. h. in diesen Systemen läßt sich ein systematischer Zusammenhang von Migrationsenthalpie und Überführungswärme nicht bestätigen, weder in Bezug auf Vorzeichen noch auf deren absoluten Wert.

Der Vergleich der Daten in Tab. 3-2 wird aufgrund unterschiedlicher Meßbereiche erschwert. So sind z. B. Migrationsenthalpien nicht immer für die Bedingungen verfügbar, unter denen die Überführungswärmen gemessen worden sind.

Kapitel 4

Thermodiffusive Entmischung von $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$

4.1 Das Modellsystem $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$

$(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}_{1-\delta}$ kristallisiert in der NaCl-Struktur, d. h. die Sauerstoffanionen bilden eine kubisch-dichteste Packung, während die Kationen oktaedrisch (und statistisch verteilt) um die Anionen angeordnet sind. Die Verbindung kann bei hohen Temperaturen durch das Modell einer idealen Lösung von CoO und MgO beschrieben [78] und als quasi-binäres System angesehen werden. Abb. 4-1 zeigt das entsprechende Phasendiagramm.

$(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$ weist einen Kationenunterschub δ auf, dessen Betrag von den thermodynamischen Variablen Sauerstoffpartialdruck und Tem-

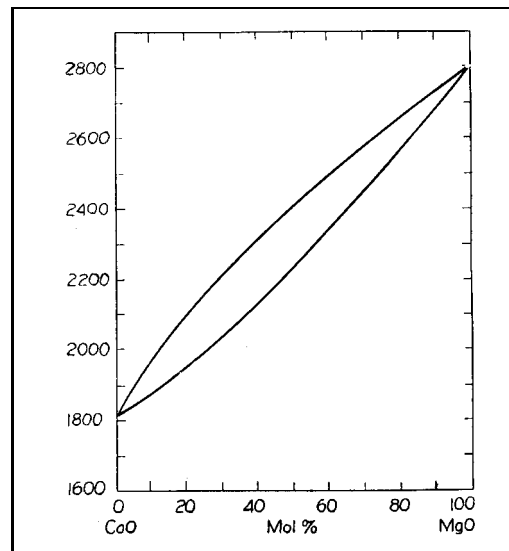
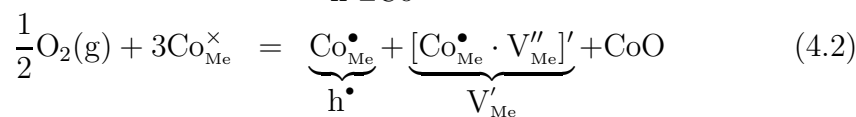
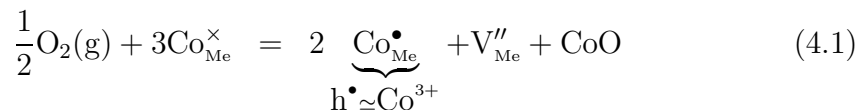


Abb. 4-1: Phasendiagramm von CoO-MgO (aus [77]). Die Temperatur ist in Kelvin angegeben.

peratur und vom Cobaltgehalt x des Kristalls abhängt. Ursache für das Metalldefizit ist die relativ leichte Oxidierbarkeit der Co^{2+} -Ionen zum Co^{3+} . Magnesium hingegen tritt ausschließlich zweiwertig auf. Das Anionenuntergitter ist praktisch ungestört, weil der Einbau anionischer Defekte das Gitter zu stark verzerren würde. Zur Kompensation der gebildeten positiv geladenen Defektelektronen (Co^{3+}) müssen aus Elektroneutralitätsgründen Leerstellen im Kationenuntergitter entstehen. Die Majoritätspunktdefekte sind demnach Leerstellen im Kationenuntergitter und Defektelektronen (p-Halbleiter). SCHWIER und SCHMALZRIED [79] untersuchten die Fehlstellenthermodynamik des Systems $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ und beobachteten einen Übergang von zwei- zu einwertig geladenen Kationenleerstellen bei steigendem Sauerstoffpartialdruck und konstanter Zusammensetzung bzw. Temperatur. Die entsprechenden Einbaugleichungen für die heterogenen Defektgleichgewichte lauten:



Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 20 kPa und einer Temperatur von 1200 °C nimmt die Stöchiometrieabweichung und damit der Molenbruch der Leerstellen in $(\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3})_{1-\delta}\text{O}$ einen Wert von $\log \delta \approx -2,875$ an [79]. Damit wird δ gegen den Zusammensetzungsparameter x klein und wird daher bei der im nächsten Abschnitt folgenden theoretischen Ableitung der Kationenentmischung vernachlässigt. Die Anwesenheit von Leerstellen ist allerdings für den Ablauf der Entmischung unerlässlich.

Die Diffusion der Anionen verläuft wesentlich langsamer als die der Kationen, so daß das Anionenuntergitter als starr angenommen werden kann. Die Kationendiffusion im $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ verläuft über den Leerstellenmechanismus. Experimentelle Untersuchungen der Gruppe um SCHMALZRIED [80][81] mit radioaktiven Tracern zeigen, daß die Cobaltionen schneller diffundieren als die Magnesiumionen. Es gilt also:

$$D_{\text{Co}} > D_{\text{Mg}} \gg D_{\text{O}} \quad (4.3)$$

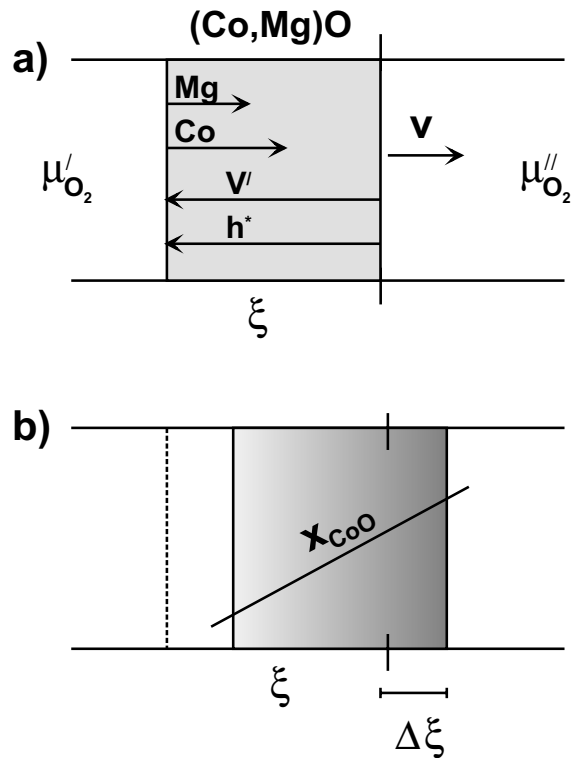


Abb. 4-2: Schematische Darstellung eines isothermen $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Kristalls im Sauerstoffpotentialgradienten ($\mu'_{\text{O}_2} < \mu''_{\text{O}_2}$). a) der homogene Kristall am Anfang des Experiments, b) der stationär entmischte Kristall nach dem Experiment. Die Pfeile beschreiben die Flüsse der beiden Metallkomponenten, der Leerstellen und Elektronenlöcher. v beschreibt die Geschwindigkeit der Kristallverschiebung und ξ die Ortskoordinate.

Wird ein $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Mischkristall in einen Sauerstoffpotentialgradienten gebracht, sind zwei grundsätzliche Phänomene zu beobachten [82] (Abb. 4-2):

1. Aufgrund der Einbaugleichungen (4.1) und (4.2) wird sich ein Gleichgewicht an der Phasengrenze Kristall/Gas einstellen, das je nach Sauerstoffpartialdruck die Konzentration der Leerstellen bestimmt. Ist die Volumendiffusion geschwindigkeitsbestimmend, wird sich aufgrund der unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen zwischen den beiden Enden des Kristalls ein Leerstellengradient im Kristall aufbauen. Die Leerstellen werden von der Seite des höheren Sauerstoffpartialdrucks zur Seite des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks diffundieren. Damit wird

sich der gesamte Kristall in Richtung des höheren Sauerstoffpartialdrucks bewegen.

2. Weil Cobaltionen schneller diffundieren als Magnesiumionen (vgl. Gl. (4.3)), wird sich der Kristall darüber hinaus entmischen, d. h. es kommt zu einer kinetisch induzierten inhomogenen Konzentrationsverteilung der beiden Metalle. Das Cobalt reichert sich an der Seite des höheren Sauerstoffpartialdrucks an.

Transportprozesse im Sauerstoffpotentialgradienten wurden u. a. von SCHMALZRIED *et al.* [82] und MARTIN [83] experimentell untersucht und analysiert, wobei letzterer sich in erster Linie mit morphologischen Veränderungen der Phasengrenzen von Oxiden im Sauerstoffpotentialgradienten beschäftigt. Diese morphologischen Veränderungen wurden von TEUBER und MARTIN bei zusätzlicher Anwesenheit eines Temperaturgradienten experimentell untersucht und theoretisch analysiert [84].

Auch andere Kräfte wie z. B. elektrische Felder, elastische Verspannungen oder, wie in dieser Arbeit, Temperaturgradienten haben eine Entmischung von Mischkristallen zur Folge. REINKE [85] untersuchte die Entmischung von einachsiger elastisch verspanntem $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$. Neben der Bewegung der Probe (NABARRO-HERRING-Kriechen) konnte er bei 1200 °C und einachsiger Druckbelastung von 200 MPa eine Anreicherung des Magnesiums um ca. 1 mol-% an der unbelasteten Fläche des $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ beobachten. TELLER und MARTIN [86] entmischten $(\text{Co}_{0,47}\text{Ni}_{0,53})\text{O}$ im elektrischen Feld und beobachteten bei einer Spannung von 275 mV und einer Temperatur von 1125 °C nach ca. 3 Wochen eine Anreicherung von Nickel an der Anode um etwa 15 mol-%. Dieselben Autoren untersuchten auch die Entmischung von Gallium-dotiertem Cobalt(II)oxid ($x_{\text{Ga}} \approx 1\%$) im elektrischen Feld [87]. Gallium reicherte sich bei einer Spannung von 450 mV und einer Temperatur von 1250 °C mit ca. 0,05 mol-% an der Anode an. Da in diesem Fall die Diffusionskoeffizienten der Gallium- und Cobaltionen annähernd gleich sind, wird dieser Entmischungseffekt von den Autoren auf Wechselwirkungen zwischen Leerstellen und Galliumionen zurückgeführt. Entmischungsexperimente an Oxiden im Temperaturgradienten wurden bisher nur an Uranmischoxiden (z. B.

[88]), Eisen-Aluminium-Spinellen [89] und Cobaltnickeloxid-Mischkristallen [90] durchgeführt. Die Ergebnisse werden am Ende des Kapitels zusammen mit den eigenen Meßergebnissen diskutiert.

4.2 Formale Behandlung

4.2.1 Thermodiffusive Entmischung von $(Co_xMg_{1-x})O$

Wie bereits dargestellt, erfolgt der Platzwechsel der Kationen über Leerstellen. Neben den Flüssen der Kationen muß daher der Fluß der Leerstellen berücksichtigt werden. Zusammen mit dem Wärmefluß ergeben sich aus der linearen irreversiblen Thermodynamik folgende Flußgleichungen, wobei die elektronischen Ladungsträger vernachlässigt werden, da aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit die treibende Kraft entsprechend klein ist:

$$\begin{aligned}\vec{j}_{Co} &= L_{CoCo}\vec{X}_{Co} + L_{CoMg}\vec{X}_{Mg} + L_{CoV}\vec{X}_V + L_{Coq}\vec{X}_q \\ \vec{j}_{Mg} &= L_{MgCo}\vec{X}_{Co} + L_{MgMg}\vec{X}_{Mg} + L_{MgV}\vec{X}_V + L_{Mgq}\vec{X}_q \\ \vec{j}_V &= L_{VCo}\vec{X}_{Co} + L_{VMg}\vec{X}_{Mg} + L_{VV}\vec{X}_V + L_{Vq}\vec{X}_q \\ \vec{j}_q &= L_{qCo}\vec{X}_{Co} + L_{qMg}\vec{X}_{Mg} + L_{qV}\vec{X}_V + L_{qq}\vec{X}_q\end{aligned}\quad (4.4)$$

Weil die Diffusion ausschließlich über Leerstellen erfolgt, ist der Leerstellenfluß den Kationenflüssen entgegengesetzt:

$$\vec{j}_V + \vec{j}_{Co} + \vec{j}_{Mg} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \vec{j}_V = -(\vec{j}_{Co} + \vec{j}_{Mg}) \quad (4.5)$$

Aus Gl. (4.5) ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (4.4):

$$\begin{aligned}(L_{CoCo} + L_{MgCo} + L_{VCo})\vec{X}_{Co} + (L_{CoMg} + L_{MgMg} + L_{VMg})\vec{X}_{Mg} \\ + (L_{CoV} + L_{MgV} + L_{VV})\vec{X}_V + (L_{Coq} + L_{Mgq} + L_{Vq})\vec{X}_q = 0\end{aligned}\quad (4.6)$$

Aus Bedingung (4.6) folgt:

$$\begin{aligned}L_{CoCo} + L_{MgCo} + L_{VCo} &= 0 \\ L_{CoMg} + L_{MgMg} + L_{VMg} &= 0 \\ L_{CoV} + L_{MgV} + L_{VV} &= 0 \\ L_{Coq} + L_{Mgq} + L_{Vq} &= 0\end{aligned}\quad (4.7)$$

Durch Berücksichtigung von Gl. (4.5) läßt sich ein neuer Satz von Flüssen und Kräften aufstellen, aus dem der Leerstellenfluß wegtransformiert worden ist. Die Entropieproduktion läßt sich damit als Summe der Produkte *unabhängiger* Flüsse und deren konjugierten Kräften schreiben als:

$$\begin{aligned}
 T\Pi &= \vec{j}_{\text{Co}}\vec{X}_{\text{Co}} + \vec{j}_{\text{Mg}}\vec{X}_{\text{Mg}} + \vec{j}_{\text{V}}\vec{X}_{\text{V}} + \vec{j}_{\text{q}}\vec{X}_{\text{q}} \\
 &= \vec{j}_{\text{Co}}\vec{X}_{\text{Co}} + \vec{j}_{\text{Mg}}\vec{X}_{\text{Mg}} - \vec{j}_{\text{Co}}\vec{X}_{\text{V}} - \vec{j}_{\text{Mg}}\vec{X}_{\text{V}} + \vec{j}_{\text{q}}\vec{X}_{\text{q}} \\
 &= \vec{j}_{\text{Co}}(\vec{X}_{\text{Co}} - \vec{X}_{\text{V}}) + \vec{j}_{\text{Mg}}(\vec{X}_{\text{Mg}} - \vec{X}_{\text{V}}) + \vec{j}_{\text{q}}\vec{X}_{\text{q}}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Bei $\vec{X}_{\text{Co}} = \vec{X}_{\text{V}}$, $\vec{X}_{\text{Mg}} = \vec{X}_{\text{V}}$ und $\vec{X}_{\text{q}} = 0$ muß die Entropieproduktion Null sein, was nur erfüllt wird, wenn die Flüsse verschwinden: $\vec{j}_{\text{Co}} = \vec{j}_{\text{Mg}} = \vec{j}_{\text{V}} = \vec{j}_{\text{q}} = 0$. Daraus leiten sich folgende zusätzliche Beziehungen aus Gl. (4.4) ab:

$$\begin{aligned}
 L_{\text{CoCo}} + L_{\text{CoMg}} + L_{\text{CoV}} &= 0 \\
 L_{\text{MgCo}} + L_{\text{MgMg}} + L_{\text{MgV}} &= 0 \\
 L_{\text{VCo}} + L_{\text{VMg}} + L_{\text{VV}} &= 0 \\
 L_{\text{qCo}} + L_{\text{qMg}} + L_{\text{qV}} &= 0
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

Von den acht Beziehungen in Gl. (4.7) und Gl. (4.9) sind nur sieben linear unabhängig, damit verbleiben $16 - 7 = 9$ unabhängige Transportkoeffizienten (3×3 Matrix). Es läßt sich entsprechend ein neuer Satz von Flüssen und Kräften aufstellen:

$$\begin{aligned}
 \vec{j}_{\text{Co}} &= L_{\text{CoCo}}(\vec{X}_{\text{Co}} - \vec{X}_{\text{V}}) + L_{\text{CoMg}}(\vec{X}_{\text{Mg}} - \vec{X}_{\text{V}}) + L_{\text{Coq}}\vec{X}_{\text{q}} \\
 \vec{j}_{\text{Mg}} &= L_{\text{MgCo}}(\vec{X}_{\text{Co}} - \vec{X}_{\text{V}}) + L_{\text{MgMg}}(\vec{X}_{\text{Mg}} - \vec{X}_{\text{V}}) + L_{\text{Mgq}}\vec{X}_{\text{q}} \\
 \vec{j}_{\text{q}} &= L_{\text{qCo}}(\vec{X}_{\text{Co}} - \vec{X}_{\text{V}}) + L_{\text{qMg}}(\vec{X}_{\text{Mg}} - \vec{X}_{\text{V}}) + L_{\text{qq}}\vec{X}_{\text{q}}
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Mit Einführung der Überführungswärmen

$$L_{iq} = \sum_{j=1}^n Q_j^* L_{ij} \tag{4.11}$$

folgt für die beiden Querkoeffizienten L_{Coq} und L_{Mgq} :

$$\begin{aligned}
 L_{\text{Coq}} &= Q_{\text{Co}}^* L_{\text{CoCo}} + Q_{\text{Mg}}^* L_{\text{CoMg}} + Q_{\text{V}}^* L_{\text{CoV}} \\
 L_{\text{Mgq}} &= Q_{\text{Co}}^* L_{\text{MgCo}} + Q_{\text{Mg}}^* L_{\text{MgMg}} + Q_{\text{V}}^* L_{\text{MgV}}
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

Durch Einsetzen von Gl. (4.12) in Gl. (4.10) unter Berücksichtigung von Gl. (4.9) erhält man für den Cobalt- bzw. Magnesiumfluß:

$$\begin{aligned}\vec{j}_{Co} &= L_{CoCo}[(\vec{X}_{Co} - \vec{X}_V) + (Q_{Co}^* - Q_V^*)\vec{X}_q] + L_{CoMg}[(\vec{X}_{Mg} - \vec{X}_V) \\ &\quad + (Q_{Mg}^* - Q_V^*)\vec{X}_q] \\ \vec{j}_{Mg} &= L_{MgCo}[(\vec{X}_{Co} - \vec{X}_V) + (Q_{Co}^* - Q_V^*)\vec{X}_q] + L_{MgMg}[(\vec{X}_{Mg} - \vec{X}_V) \\ &\quad + (Q_{Mg}^* - Q_V^*)\vec{X}_q]\end{aligned}\quad (4.13)$$

Bei stationärer Entmischung (Soret-Zustand) sind die Bauelementflüsse gleich Null:

$$\vec{j}_{Co} = \vec{j}_{Mg} = \vec{j}_V \equiv 0 \quad (4.14)$$

Da die Transportkoeffizienten immer von Null verschieden sind, folgt:

$$[(\vec{X}_{Co} - \vec{X}_V) + (Q_{Co}^* - Q_V^*)\vec{X}_q] = 0 \quad (4.15)$$

$$[(\vec{X}_{Mg} - \vec{X}_V) + (Q_{Mg}^* - Q_V^*)\vec{X}_q] = 0 \quad (4.16)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (4.15) und Gl. (4.16) und Umstellen folgt für die Differenz der Überführungswärmen der Kationen:

$$Q_{Co}^* - Q_{Mg}^* = \frac{\vec{X}_{Mg} - \vec{X}_{Co}}{\vec{X}_q} \quad (4.17)$$

Mit den entsprechenden Kräften (vgl. Gl. (1.24))

$$\vec{X}_i = -\nabla\tilde{\mu}_i - \bar{S}_i\nabla T \quad \vec{X}_q = -\frac{1}{T}\nabla T \quad (4.18)$$

und der Annahme $\Delta\phi \cong 0$ (guter elektronischer Leiter) folgt aus Gl. (4.17):

$$Q_{Co}^* - Q_{Mg}^* = -\frac{\nabla(\mu_{Co} - \mu_{Mg})}{\nabla \ln T} - (\bar{S}_{Co} - \bar{S}_{Mg}) \cdot T \quad (4.19)$$

bzw.

$$\frac{Q_{Co}^* - Q_{Mg}^*}{T} = -\frac{\nabla(\mu_{CoO} - \mu_{MgO})}{\nabla T} - (\bar{S}_{CoO} - \bar{S}_{MgO}) \quad (4.20)$$

Mit den totalen Differentialen ($x = \text{Molenbruch}$)

$$\nabla\mu_{CoO} = \left(\frac{\partial\mu_{CoO}}{\partial x_{CoO}}\right)_T \nabla x_{CoO} - \bar{S}_{CoO}\nabla T \quad (4.21)$$

$$\nabla\mu_{MgO} = \left(\frac{\partial\mu_{MgO}}{\partial x_{MgO}}\right)_T \nabla x_{MgO} - \bar{S}_{MgO}\nabla T \quad (4.22)$$

läßt sich Gl. (4.20) auch formulieren als:

$$\frac{Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^*}{T} = - \frac{\left(\frac{\partial \mu_{\text{CoO}}}{\partial x_{\text{CoO}}}\right)_T \nabla x_{\text{CoO}} - \left(\frac{\partial \mu_{\text{MgO}}}{\partial x_{\text{MgO}}}\right)_T \nabla x_{\text{MgO}}}{\nabla T} \quad (4.23)$$

Unter Berücksichtigung von $dx_{\text{CoO}} = -dx_{\text{MgO}}$ und nach Umformen resultiert aus Gl. (4.23)

$$\frac{Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^*}{T} = \frac{\nabla x_{\text{MgO}}}{\nabla T} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\text{MgO}}}{\partial x_{\text{MgO}}}\right)_T \cdot \left(1 - \frac{\left(\frac{\partial \mu_{\text{CoO}}}{\partial x_{\text{MgO}}}\right)_T}{\left(\frac{\partial \mu_{\text{MgO}}}{\partial x_{\text{MgO}}}\right)_T}\right) \quad (4.24)$$

Bezieht man die GIBBS-DUHEM-Beziehung für ein Zweikomponentensystem in der Form

$$\frac{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right)_T}{\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial x_j}\right)_T} = - \frac{x_j}{x_i} \quad (4.25)$$

in Gl. (4.24) ein, so erhält man schließlich mit ω_{MgO} als dem thermodynamischen Faktor die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^*}{T} &= \frac{\nabla x_{\text{MgO}}}{\nabla T} \cdot \frac{1}{x_{\text{CoO}}} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\text{MgO}}}{\partial x_{\text{MgO}}}\right)_T \\ &= \frac{\nabla x_{\text{MgO}}}{T} \cdot \frac{1}{x_{\text{CoO}}} \cdot \underbrace{RT \left(\frac{\partial \ln(f \cdot x_{\text{MgO}})}{\partial x_{\text{MgO}}}\right)_T}_{\omega_{\text{MgO}}} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Bei Annahme einer idealen Lösung der beiden Oxide ($f = 1$) vereinfacht sich Gl. (4.26) zu:

$$Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^* = \frac{\nabla x_{\text{MgO}} RT^2}{\nabla T x_{\text{CoO}} x_{\text{MgO}}} \quad (4.27)$$

Als Ergebnis ergibt sich also eine Gleichung, mit der die Differenz der Überführungswärmen der beiden mobilen Komponenten und der stationäre Konzentrationsgradient verknüpft wird. Die einzelnen Überführungswärmen der beiden Metallkomponenten sind nicht in einem Entmischungsexperiment zugänglich. Wird Gl. (4.27) umformuliert:

$$\boxed{Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^* = \frac{1}{x_{\text{CoO}}} RT \frac{\nabla \ln x_{\text{MgO}}}{\nabla T/T}} \quad (4.28)$$

so ist die Überführungswärme als das Verhältnis zweier Kräfte (normierter Temperaturgradient und chemischer Potentialgradient) erkennbar. Bei Betrachtung der Grenzfälle:

$$\text{wenig Mg in CoO: } x_{\text{CoO}} \rightarrow 1 \quad Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^* \cong \frac{\nabla \mu_{\text{MgO}}}{\nabla T/T} \quad (4.29)$$

$$\text{wenig Co in MgO: } x_{\text{MgO}} \rightarrow 1 \quad Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^* \cong -\frac{\nabla \mu_{\text{CoO}}}{\nabla T/T} \quad (4.30)$$

wird erkennbar, daß die Überführungswärmedifferenz in den nahezu reinen Oxiden direkt den chemischen Potentialgradienten der im Unterschuß vorliegenden Komponente bestimmt. Zur Auswertung eines Entmischungsexperiments muß Gl. (4.27) integriert werden:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^*}{RT^2} dT = \int_{x_{\text{MgO}}(T_1)}^{x_{\text{MgO}}(T_2)} \frac{1}{x_{\text{MgO}}(1 - x_{\text{MgO}})} dx_{\text{MgO}} \quad (4.31)$$

Die Lösung

$$\bar{Q}_{\text{Co}}^* - \bar{Q}_{\text{Mg}}^* = \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \Delta \ln \left| \frac{x_{\text{MgO}}}{x_{\text{MgO}} - 1} \right| \quad (4.32)$$

läßt sich annähern zu

$$\bar{Q}_{\text{Co}}^* - \bar{Q}_{\text{Mg}}^* = \frac{R\bar{T}^2}{\bar{x}_{\text{CoO}}\bar{x}_{\text{MgO}}\Delta T} \Delta x \quad (4.33)$$

$$\text{mit } \bar{T}^2 = T_1 T_2 \approx \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^2 \quad \text{und} \quad \bar{x}_i = \frac{\Delta x_i}{\int_{x_1}^{x_2} d \ln x_i} \approx \frac{\Delta x_i}{\Delta \ln x_i}$$

Dabei wird angenommen, daß die Überführungswärmedifferenz unabhängig von Temperatur und Zusammensetzung ist. Das ist nicht exakt richtig, kann hier aber sicher angenommen werden, da nur kleine Differenzen von Temperatur und Zusammensetzung erzeugt werden.

4.2.2 Porenbewegung im Temperaturgradienten

Im Experiment wurde eine Bewegung von Poren im Cobaltmagnesiumoxid beobachtet. Im folgenden wird daher ein Ausdruck für die Geschwindigkeit der Porenwanderung im Temperaturgradienten abgeleitet. Die Ableitung

folgt der formalen Behandlung der Wanderung einer Pore im Sauerstoffpotentialgradienten von MARTIN [91]. Zuvor sollen jedoch die möglichen Mechanismen einer Porenbewegung im Temperaturgradienten (SORET-Experiment) vorgestellt werden. Für vertiefende Informationen sei auf die Monographie von GEGUZIN und KRIVOGLAZ verwiesen [92].

- Porenwanderung durch Leerstellendiffusion im Volumen des Kristalls:
Dieses Problem wird unten ausführlich behandelt.

- Porenwanderung aufgrund von Oberflächendiffusion:

Der Stofftransport läuft über die Porenoberfläche ab. Eine formale Behandlung (vgl. z. B. [93]) liefert als Ergebnis, daß die Geschwindigkeit umgekehrt proportional dem Radius der Pore ($v \propto \frac{1}{R}$) und proportional dem Temperaturgradienten ist. Da Oberflächendiffusionskoeffizienten in der Regel beträchtlich größer sind als entsprechende Koeffizienten für Diffusion im Kristallvolumen, wandern Poren mit bevorzugter Oberflächendiffusion entsprechend schnell.

- Porenbewegung aufgrund von Sublimation, d. h. dem Aus- und Einbau von neutralen Atomen oder Molekülen an der Grenzfläche Kristall/Pore und Diffusion über die Gasphase der Pore:

Bei kleinen Poren wird die Geschwindigkeit der Porenwanderung durch die Kinetik des Aus- und Einbaus an der Grenzschicht Kristall/Pore bestimmt. In diesem Fall sind die Diffusionskoeffizienten für die Wanderungsgeschwindigkeit bedeutungslos. Die Geschwindigkeit ist proportional dem Radius der Pore ($v \propto R$), da die Temperaturdifferenz zwischen beiden Seiten der Pore bei größeren Poren größer ist und daher die treibende Kraft für den Sublimations- und Kondensationsvorgang wächst.

Werden die Poren groß, wird die Wanderungsgeschwindigkeit von der Diffusion durch die Pore bestimmt und damit auch vom Gasdruck innerhalb der Pore. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist bei konstantem Diffusionskoeffizientem und stationärem Konzentrationsgradienten von

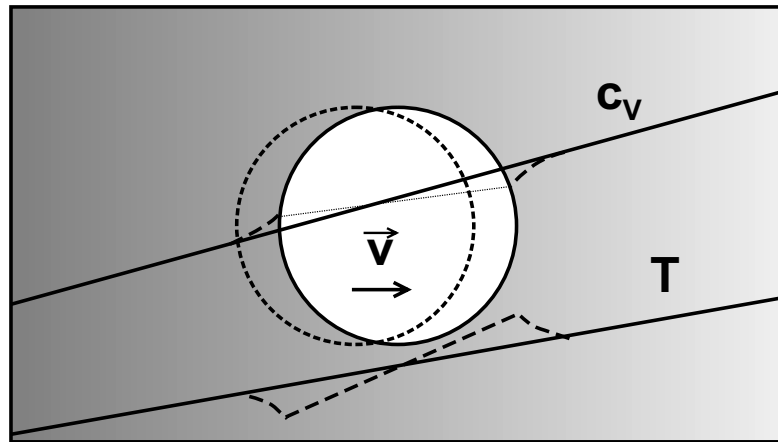


Abb. 4-3: Die Wanderung einer Pore innerhalb eines stationären Leerstellenkonzentrationsgradienten, der durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen wird (Soret-Effekt, kein Nettofluß von Leerstellen). Die durchgezogenen Linien stellen den ungestörten Temperatur- ($\lambda_{CoO} > \lambda_{Pore}$) bzw. Konzentrationsverlauf im Volumen fern der Pore dar. Die gestrichelten Verläufe deuten den Temperatur- bzw. Konzentrationsverlauf längs der Pore an.

der Porengröße unabhängig: $v \neq f(R)$, aber proportional dem Temperaturgradienten (vgl. Abb. 4-16) (formale Behandlung, s. [92]).

In der Regel ist zu erwarten, daß mehrere Mechanismen die Wanderung einer Pore bestimmen. Im folgenden soll ein Ausdruck für die Wanderungsgeschwindigkeit einer Pore in einem halbleitenden Oxid (z. B. FeO, MnO, CoO, NiO) abgeleitet werden, die sich ausschließlich als Folge von Leerstellendiffusion im Kationengitter des Wirtskristalls bewegt.

Durch den Kristall und damit durch die Pore verläuft ein Temperaturgradient. Aufgrund unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten wird der Gradient im Kristallvolumen und in der Pore unterschiedlich sein (Abb. 4-3). Der Temperaturgradient hat einen stationären Konzentrationsgradienten der Leerstellen (Soret-Effekt) zur Folge, aufgrund dessen die Pore wandern wird. Dieser Gradient wird von der Pore selbst gestört. Die Leerstellenkonzentration an der Porenoberfläche wird durch die lokale Temperatur bestimmt. Die Porenoberfläche ist also keine Isokonzentrationsfläche für Leerstellen, und auch das chemische Potential des Sauerstoffs innerhalb der Pore ist lokal verschieden, anders als im Fall der isothermen Porenbewegung im Sauerstoffpotentialgradienten. Der Sachverhalt ist in Abb. 4-3 schematisch dargestellt.

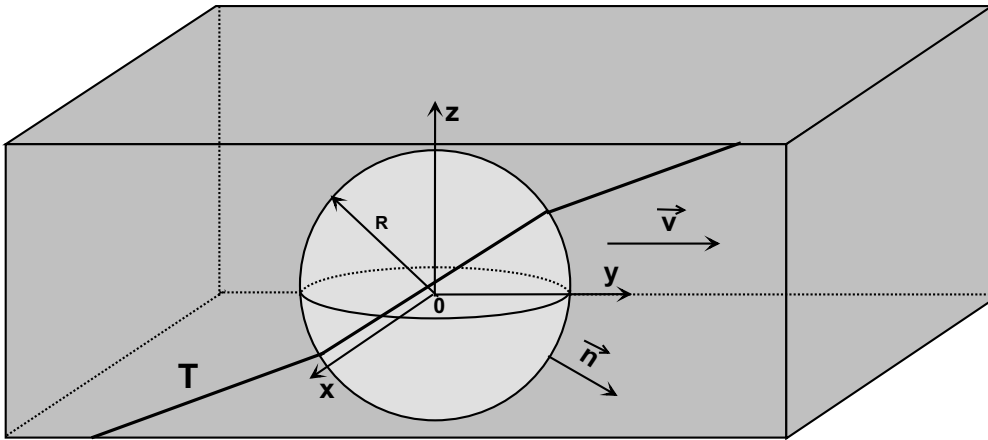


Abb. 4-4: Schematische Darstellung einer Pore im Temperaturgradienten. Die Symbole werden im Text erläutert.

Das Problem ist analytisch nur lösbar, wenn man Quasistationarität annimmt, d. h. das lineare Konzentrationsprofil der Leerstellen im Volumen und längs der Porenoberfläche wird als zeitlich konstant angenommen. Es gilt die partielle Differentialgleichung 2. Ordnung (aus dem 2. FICKSchen Gesetz, 3-dimensional)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c_v(x, y, z) = 0 \quad (4.34)$$

mit den Randbedingungen

$$c_v(r \gg R) = a + \nabla c_v^{\text{Bulk}} \cdot y \quad (4.35)$$

$$c_v(r = R) = b + \nabla c_v^{\text{Pore}} \cdot y \quad (4.36)$$

zu lösen. Gl. (4.35) definiert, daß weit entfernt von der Pore der ungestörte Konzentrationsgradient vorliegen soll (r ist der Abstand vom Porenmittelpunkt und R der Radius der Pore (vgl. Abb. 4-4), a und b sind dem Betrag nach gleich und definieren die Leerstellenkonzentrationen am Porenmittelpunkt bei $y = 0$). Gl. (4.36) definiert, daß die Konzentration der Leerstellen an der Oberfläche der Pore linear von y (der Richtung des Temperatur- und Konzentrationsgradienten) abhängt. ∇c_v^{Bulk} beschreibt den Leerstellenkonzentrationsgradienten im ungestörten Kristallvolumen und ∇c_v^{Pore} den (virtuellen) Gradienten innerhalb der Pore, d. h. entlang der y -Koordinate auf

der Porenoberfläche. Mit dem Ansatz

$$c_v(x, y, z) = c_0 + y \cdot \nabla c_v^{\text{Pore}} \cdot f(r) + y \cdot \nabla c_v^{\text{Bulk}} \cdot (1 - f(r)) \quad (4.37)$$

($c_0 \equiv$ Konzentration im ungestörten Bulk im Porenmittelpunkt) und den Forderungen

$$f(r = R) = 1 \quad \text{und} \quad f(r \gg R) = 0 \quad (4.38)$$

folgt

$$f(r) = \frac{R^3}{r^3} = \frac{R^3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \quad (4.39)$$

und damit die Funktion der Leerstellenkonzentration

$$c_v(x, y, z) = c_0 + y \cdot \nabla c_v^{\text{Pore}} \cdot \frac{R^3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} + y \cdot \nabla c_v^{\text{Bulk}} \cdot \left(1 - \frac{R^3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}\right) \quad (4.40)$$

als Lösung von Gl. (4.34). Die Wanderungsgeschwindigkeit der Pore läßt sich nun aus der Massenbilanz an der Kugeloberfläche berechnen (\vec{n} = Normalvektor der Porenoberfläche, V_m = Molvolumen, D_v = Diffusionskoeffizient der Leerstellen im Kristallvolumen):

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = -V_m \cdot D_v \cdot \left. \frac{\partial c(x, y, z)_v}{\partial n} \right|_{\text{Kugeloberfläche}} \quad (4.41)$$

Mit

$$\frac{\partial}{\partial n} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z} \quad (4.42)$$

und

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = v \cdot \underbrace{n}_1 \cos \varphi = v \cdot \frac{y}{r} \quad (4.43)$$

folgt aus Gl. (4.41) für die Wanderungsgeschwindigkeit:

$$v^{\text{Pore}} = (-2\nabla c_v^{\text{Pore}} + 3\nabla c_v^{\text{Bulk}}) V_m D_v \quad (4.44)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist also von der Porengröße unabhängig. GE-
GUZIN und KRIVOGLAZ [92] kommen zum gleichen Ergebnis. Die morpho-
logische Erscheinung, d. h. die Gestalt der Pore, wird während der Wan-
derung nicht verändert, da sich alle Teile des Einschlusses mit konstanter

Geschwindigkeit (proportional zu $\cos\varphi$) bewegen. Hat sich ein zeitlich konstanter Leerstellenkonzentrationsgradient aufgebaut, bleibt auch das Volumen der Pore konstant, da genauso viele Leerstellen an- wie abtransportiert werden. Werden nun die Konzentrationsgradienten im Volumen und auf der Porenoberfläche auf die lokalen Temperaturgradienten zurückgeführt, folgt:

$$\nabla c_V^{\text{Bulk}} = -\frac{Q_V^*}{RT^2 V_m} \nabla T^{\text{Bulk}} \approx \frac{Q_{\text{Me}}^*}{RT^2 V_m} \nabla T^{\text{Bulk}} \quad (4.45)$$

$$\Delta c_V^{\text{Pore}} = \frac{-\bar{S}_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} + \bar{S}_{\text{O}_2}^{(\text{Co,Mg})\text{O}}}{\omega V_m} \Delta T \quad \omega = \left(\frac{\partial \mu_{\text{O}_2}^{(\text{Co,Mg})\text{O}}}{\partial \delta} \right)_T \quad (4.46)$$

Gl. (4.46) beschreibt die Differenz der Leerstellenkonzentration zwischen zwei Oberflächen ($\delta = c_V/V_m$), die sich auf verschiedenen Temperaturen und gleichem Sauerstoffpartialdruck befinden, also auf beiden Seiten einer nichtisothermen Pore. Die Gleichung findet bei der Behandlung der Wanderung einer Pore im Sauerstoffpotentialgradienten in der Diskussion zu diesem Kapitel noch einmal Verwendung (vgl. Gl. (4.53)). Setzt man in erster Näherung die Temperaturgradienten in Pore und Volumen gleich (was sicher ungenau ist, da die Wärmeleitfähigkeit im Kristall höher sein wird als in der Gasphase der Pore), folgt aus Gl. (4.44) unter Berücksichtigung von Gl. (4.45) und Gl. (4.46) in Gl. (4.44):

$$v^{\text{Pore}} = \left(-2 \frac{\bar{S}_{\text{O}_2}^{(\text{Co,Mg})\text{O}} - \bar{S}_{\text{O}_2}^{\text{Luft}}}{\omega} + 3 \frac{Q_{\text{Me}}^*}{RT^2} \right) D_V \nabla T \quad (4.47)$$

Anhand von Gl. (4.47) ist es nun möglich, aus experimentellen Daten eine Abschätzung für die Wanderungsgeschwindigkeit vorzunehmen. Für $T = 1200 \text{ °C}$ werden die Daten aus Abschnitt 4.5 (Seite 101) vorweggenommen. Dabei wird deutlich, daß der Entropieterm in Gl. (4.47) aufgrund des großen thermodynamischen Faktors keine Rolle spielt und die Wanderungsgeschwindigkeit fast ausschließlich von der Überführungswärme bestimmt wird. Als Überführungswärme wird $Q_{\text{Me}}^* \approx 100 \text{ kJ/mol}$ abgeschätzt. Es ergibt sich eine Wanderungsgeschwindigkeit von $v \cong 0,3 \text{ mm/h}$, d. h. bereits nach 5 h wäre eine Pore durch einen Kristall der Länge $\Delta y = 1,5 \text{ mm}$ gewandert. Das erscheint etwas schnell, kann aber auf der Unsicherheit über die Überführungswärmen und die getroffenen Annahmen zurückzuführen sein. Es läßt

sich aber abschätzen, daß die Überführungswärme beim angenommenen Bewegungsmechanismus größer als Null ($Q_{Me}^* > 0$) sein muß, da sich die Pore andernfalls zur kälteren Seite bewegen würde. Außerdem soll an dieser Stelle das Ergebnis vorweggenommen werden, daß die Geschwindigkeit der Porenwanderung in den Proben mit einem hohen Magnesiumoxidanteil (P4 u. P5, s. Tab. 4-1) deutlich geringer war. Ursache hierfür könnte die geringere Leerstellenkonzentration sein.

4.3 Experimentelle Durchführung

4.3.1 Darstellung der Mischoxide

Die Experimente wurden sowohl mit polykristallinem Material als auch mit Einkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt.

Polykristalle: Entsprechend der gewünschten Zusammensetzung wurden Cobaltnitrat hexahydrat (99% $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Fa. Merck) und Magnesiumnitrat hexahydrat (99% $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Fa. Merck) in etwas destilliertem Wasser gelöst. Ebenso wurde eine gesättigte Ammoniumcarbamatlösung (99,5% $NH_4^+ \ominus OOCNH_2$, Fa. Merck) in der Wärme dargestellt, in der das Carbamat in etwa 100%igen Überschuß zu den Cobalt- bzw. Magnesiumsalzen vorlag. Die beiden Lösungen wurden unter Rühren portionsweise zusammengegeben. Der voluminöse rosa Niederschlag wurde abfiltriert, mit verdünnter Carbamatlösung gewaschen und im Trockenschrank bei 200 °C über Nacht vorgetrocknet. Anschließend wurde das nun schwarze Pulver 5 Stunden im Ölpumpenvakuum bei ca. 600 °C vollständig zu den Oxiden zersetzt. Das Oxidgemisch wurde 24 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen und mit einer isostatischen Presse 1/2 h bei 1 Mpa zu einer ca. 3 cm langen Tablette gepresst. Diese wurde anschließend bei 1600 °C drei Tage gesintert. Aus der Tablette wurden entsprechende Stücke von ca. 1,5 mm Dicke abgesägt.

Einkristalle: Die Einkristalle wurden durch Dotieren eines Cobaltoxid-Einkristalls mit Magnesiumoxid dargestellt. Dazu wurden ca. 2 mm dicke

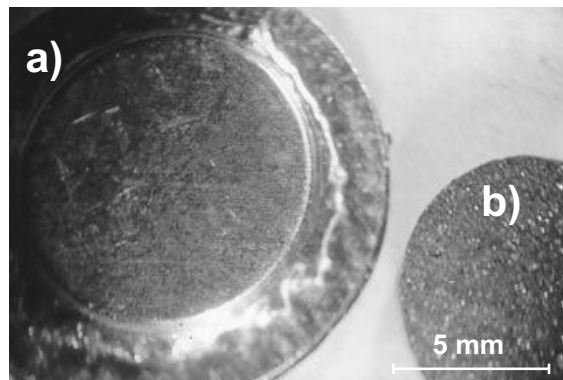


Abb. 4-5: a) In Platinfolie eingeschweißte $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Tablette, b) polykristalline Tablette vor dem Einschweißen

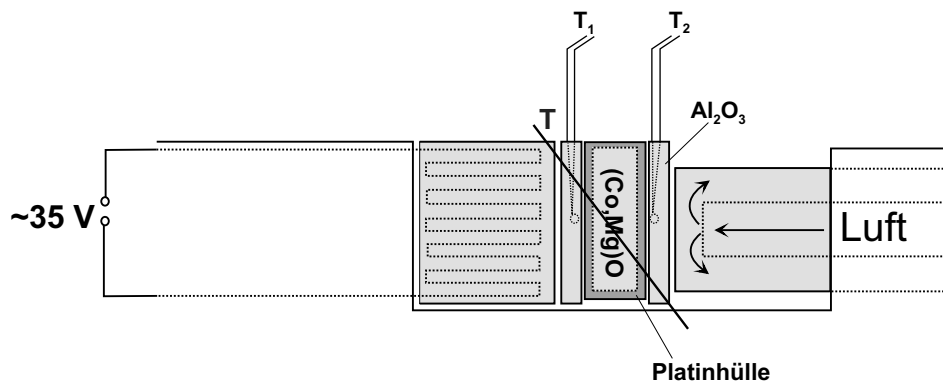


Abb. 4-6: Versuchsaufbau zur Untersuchung der thermodynamischen Entmischung von $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$

Stücke aus einem Cobaltoxid-Einkristall (99,9%, Fa. Kelpin) gesägt und in eine CoO/MgO -Puffermischung mit gewünschter Endzusammensetzung eingebettet. Die Puffermischung wurde durch Fällung (s. oben) dargestellt und zusätzlich noch 72 h bei 1600 °C homogenisiert. Die in das Pulver eingebetteten Stücke wurden 3-4 Wochen bei 1600 °C dotiert und anschließend aus der Mischung herauspräpariert.

4.3.2 Durchführung der Entmischungsexperimente

Die Proben wurden in 25 oder $50\ \mu\text{m}$ dicke Platinfolie vollständig eingeschlossen (Abb. 4-5). Die Folie wurde anschließend mit einem Druck von

ca. 6 MPa angepreßt (Ausnahme: erste polykristalline Probe). Die so hergestellten Proben wurden in einen elektrischen Widerstandsofen gebracht und einem definierten Temperaturgradienten ausgesetzt. Der Gradient wurde einerseits mittels einer kleinen Widerstandszusatzheizung und andererseits mittels einer Preßluftkühlung durch einen hohlen Andruckstempel aufgebaut (vgl. experimenteller Aufbau in Kapitel 3).

An die beiden Seiten der Tablette wurden Aluminiumoxidscheiben gepreßt. Die Pt/PtRh10-Thermoelemente waren in kleinen Sägenuten der Aluminiumoxidscheiben untergebracht. Der gesamte Aufbau ist schematisch in Abb. 4-6 dargestellt. Vor und nach dem Experiment wurden die Proben bis zu einer Korngröße von 1 μm poliert. Nach dem Bedampfen mit Kohlenstoff wurde die Konzentrationsverteilung anschließend mit einer Mikrosonde untersucht.

4.4 Ergebnisse

Polykristallines $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$: Die ersten Entmischungsexperimente wurden an polykristallinen Proben durchgeführt. Die Preßlinge waren homogen mit zahlreichen Poren durchsetzt, die einen Durchmesser von bis zu ca. 20 μm besaßen (s. Abb. 4-8).

Ein Problem bei der Versuchsdurchführung war stets die Schwierigkeit, mit Hilfe des gekoppelten Kühlungs- und Heizungssystems einen stabilen Temperaturgradienten über 1-2 Wochen aufrechtzuerhalten. Die Temperaturdifferenz von ca. $\Delta T \approx 50 \text{ K} - 100 \text{ K}$ zwischen den beiden Enden der Probe konnte sich während des Versuchszeitraums durchaus um $\pm 10 \text{ K}$ ändern. Verantwortlich hierfür waren Druckschwankungen in der Preßluftleitung, die die Kühlung versorgte. Ein erster Versuch, $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ im Temperaturgradienten bei $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zu entmischen, schlug fehl. Die Zusammensetzung der Probe hatte sich nicht lokal verändert. Offensichtlich war die mittlere Temperatur zu niedrig, um im Versuchszeitraum meßbare Konzentrationsveränderungen festzustellen. Zusätzlich zeigte sich unter dem Elektronenmikroskop, daß die Platinfolie nicht vollständig auf dem $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ auf-

lag. Daraufhin wurde die Platinfolie nach dem Einschweißen mit ca. 6 MPa angepreßt und die Versuchstemperatur auf ca. 1200 °C erhöht. Nach Ende des Versuchs und Abkühlen war die eingewickelte Tablette so stark an das Aluminiumoxidscheibchen und das Thermoelement auf der kalten Seite angesintert, daß sowohl das Thermoelement zerschnitten als auch das Scheibchen zersägt werden mußte. Offenbar wurde auf der heißen Seite Platin verdampft, das sich dann auf der kalten Seite niederschlug. In der Nähe der kalten Seite waren entsprechend überall Platinpartikel zu sehen. Während der gesamten Versuchsreihe kam es noch zweimal vor, daß das Scheibchen der gekühlten Seite zersägt werden mußte. Das Oxidscheibchen auf der heißen Seite konnte für alle Versuche verwendet werden. Auffällig war eine leichte Blaufärbung des Aluminiumoxids im Bereich um die Probe, bei der es sich um den Cobaltaluminiumspinell CoAl_2O_4 (THENARDS Blau) handelte. Nach Beendigung aller Versuche (ca. 1700 h Gesamtversuchszeit) wurde das Aluminiumoxidscheibchen der heißen Seite zersägt und mit der Mikrosonde untersucht. Es hatte sich eine ca. 30 μm dicke Schicht aus CoAl_2O_4 gebildet (Abb. 4-7).

Ein Blick mit dem Elektronenmikroskop auf den Probenkörper (Abb. 4-8) offenbarte nach einer Versuchszeit von 357 h und einem Gradienten von ca. 500 K/cm eine völlig geänderte Morphologie der Polykristalle (hier: $(\text{Co}_{0,66}\text{Mg}_{0,34})\text{O}$). Die vormals homogen verteilten Poren hatten sich auf die heiße Seite zubewegt. Bei einigen Experimenten war die Porenbewegung so ausgeprägt, daß sich die kalte Seite stark verdichtet hatte, während es an der heißen Seite zu starker Materialdegradation gekommen war (Abb. 4-9 zeigt eine

polykristalline Probe $(\text{Co}_{0,87}\text{Mg}_{0,13})\text{O}$ nach 160 h Versuchsdauer bei einem Temperaturgradienten von ≈ 500 K/cm).

Die Aufnahme eines Konzentrationsprofils parallel zum Temperaturgradienten zeigt einen deutlichen Entmischungseffekt. Das Magnesiumoxid rei-

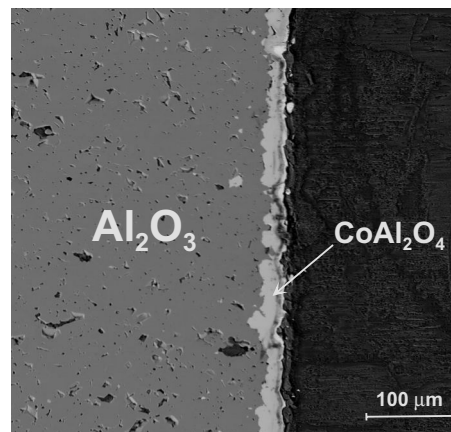


Abb. 4-7: Während der Versuche gebildete Spinellschicht auf Aluminiumoxid

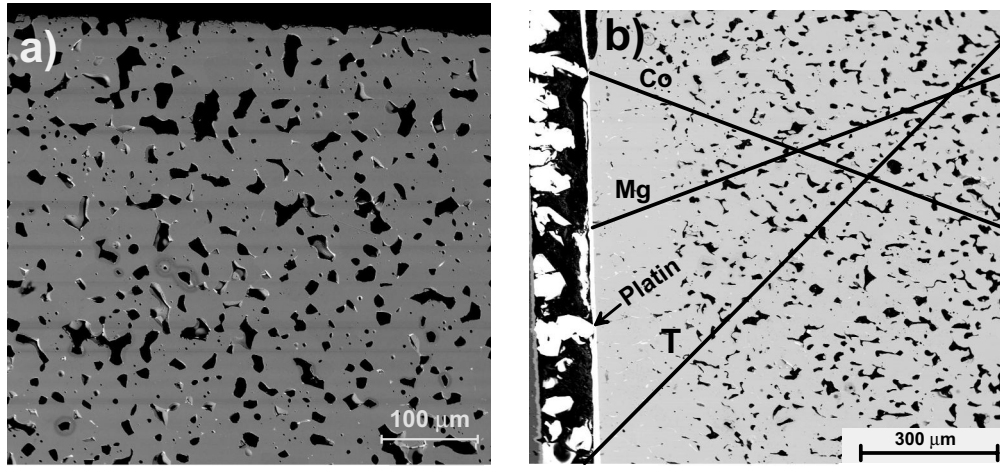


Abb. 4-8: a) $(Co_{0,66}Mg_{0,34})O$ -Polykristall (Nr. P5, experimentelle Bedingungen s. Tab. 4-1, S.94) vor dem Experiment und b) nach dem Thermodynamische Experiment

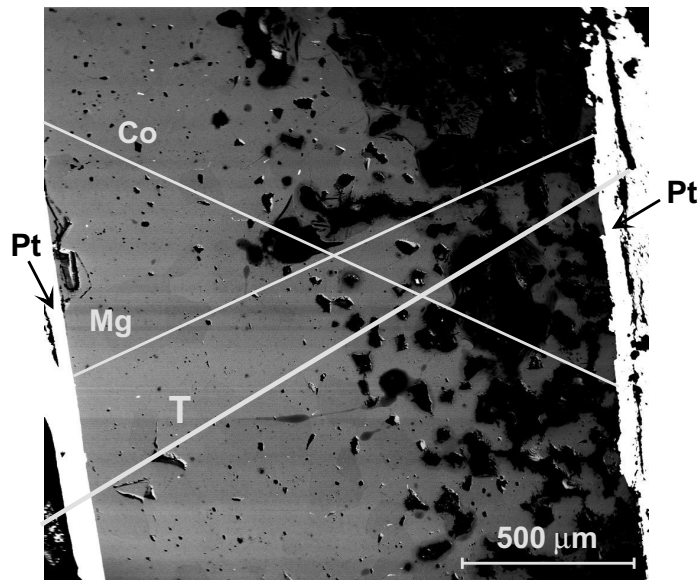


Abb. 4-9: Degradation eines $(Co_{0,87}Mg_{0,13})O$ -Polykristalls (Nr.P2) nach einem Thermodynamische Experiment

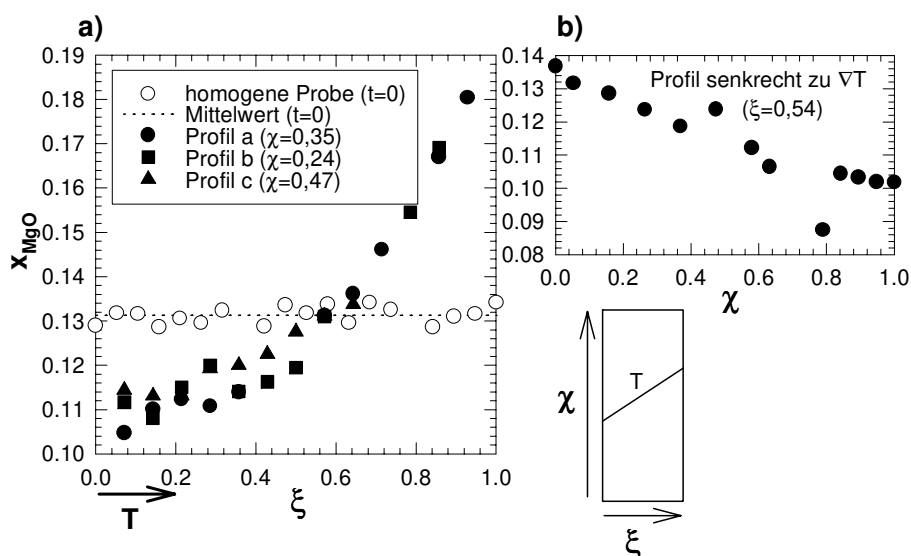


Abb. 4-10: Konzentrationsprofile eines $(\text{Co}_{0,87}\text{Mg}_{0,13})\text{O}$ -Polykristalls (Nr. P2), $\xi = x/\Delta x$, $\Delta x = 1,5 \text{ mm}$ $\chi = y/\Delta y$, $\Delta y = 9 \text{ mm}$

cherte sich an der heißen Seite des Mischoxids an. Diese Beobachtung wurde sowohl bei allen polykristallinen Proben als auch bei den Einkristallen gemacht. Abb. 4-10.a zeigt ein typisches Konzentrationsprofil vor und nach dem Experiment. Im Anhang finden sich die aufgezeichneten Konzentrationsprofile zu allen Experimenten. An dieser Stelle sollen nur die wesentlichen Ergebnisse anhand einiger Beispiele vorgestellt werden.

Bei einigen Proben (P2, P3, E1) wurde zusätzlich das Konzentrationsprofil senkrecht zum Temperaturgradienten vermessen. Bei Probe P2 konnte ein Konzentrationsgradient beobachtet werden, der jedoch deutlich kleiner war als der Konzentrationsgradient parallel zum Temperaturgradienten (Abb. 4-10.b). Bei den anderen Proben war der Effekt deutlich kleiner. Vermutlich kam es zu Temperaturinhomogenitäten (und damit zur Thermodiffusion), wenn die geometrische Anordnung (Heizung—Tablette—Kühlung) nicht exakt zentriert war.

Zusätzlich wurde die Platinhülle auf Cobalt, Sauerstoff und Magnesium untersucht. Darauf wird in der anschließenden Diskussion noch eingegangen. Die Konzentrationsprofile werden mit Hilfe von Gl. (4.33) ausgewertet. Tabelle 4-1 faßt die Ergebnisse und die Versuchsbedingungen zusammen (die

Nr.	Zusammensetzung	T [K]	ΔT [K]	Δx_{MgO}	Dauer	$\bar{Q}_{\text{Co}}^* - \bar{Q}_{\text{Mg}}^*$
P1	$(\text{Co}_{0,87}\text{Mg}_{0,13})\text{O}$	1273	100	0	116 h	-
P2	$(\text{Co}_{0,87}\text{Mg}_{0,13})\text{O}$	1513	80	0,076	160 h	150 kJ/mol
P3	$(\text{Co}_{0,87}\text{Mg}_{0,13})\text{O}$	1486	70	0,055	257 h	125 kJ/mol
P4	$(\text{Co}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{O}$	1516	95	0,046	233 h	45 kJ/mol
P5	$(\text{Co}_{0,66}\text{Mg}_{0,34})\text{O}$	1528	70	0,069	357 h	90 kJ/mol

Tab. 4-1: Ergebnisse zur Entmischung von polykristallinen $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Proben im Temperaturgradienten

unter den Abbildungen angegebenen Probennummern entsprechen den Nummern in der Tabelle).

Einkristallines $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$: Das einkristalline Cobalt(II)oxid wurde mit Hilfe einer $(\text{Co},\text{Mg})\text{O}$ -Puffermischung dotiert. Der Diffusionskoeffizient von Cobalt ist größer als der des Magnesiums. Damit wird nicht nur Magnesium in den Einkristall, sondern auch Cobalt in die Puffermischung diffundieren.

Daher nimmt die Probendicke beim Dotieren ab. Zusätzlich ist aufgrund von Cobaltoxidverdampfung mit Abnahme der Probendicke zu rechnen. Da nur unzureichend abgeschätzt werden konnte, wie groß diese Effekte sein würden, wurden trotzdem Experimente zur Dotierung durchgeführt. Die nach dem Dotieren aus der Mischung herauspräparierten $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Kristalle sind während des Dotierens tatsächlich um ca. 30% dünner geworden. Auf der Oberfläche waren ausgedehnte Poren zu sehen. Bei geringen Dotierungsgraden konnten dennoch brauchbare Kristalle erhalten werden. Beim Versuch, Einkristalle mit hohem Magnesiumgehalt (ca. 30 mol-% MgO) auf diese Weise darzustellen,

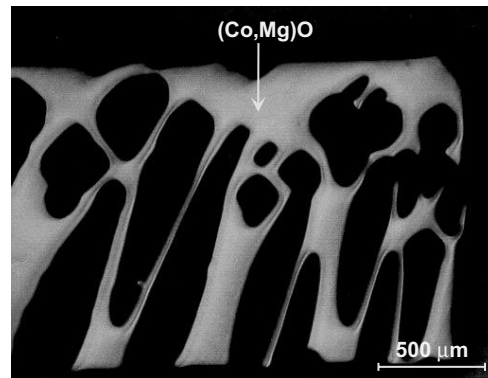


Abb. 4-11: Poren- und Kanalbildung bei dem Versuch, CoO -Einkristalle mit hohem Gehalt an Magnesiumoxid zu erzeugen.

auf diese Weise darzustellen,

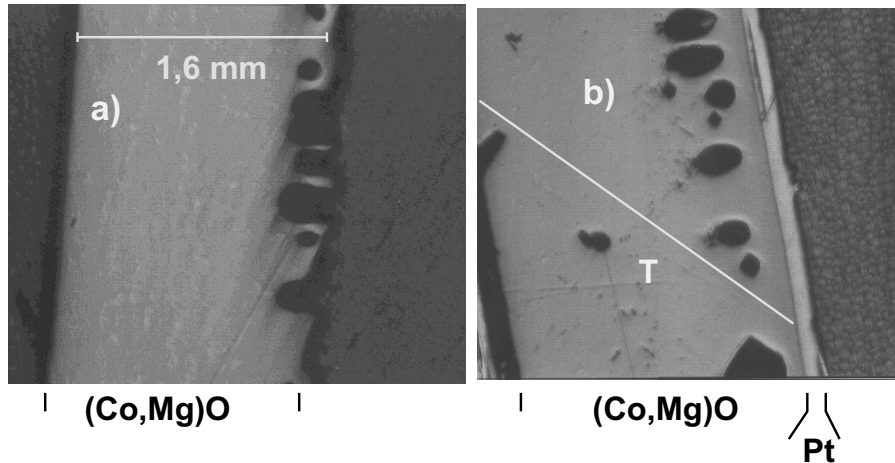


Abb. 4-12: Porenwanderung in einem $(\text{Co}_{0,935}\text{Mg}_{0,065})\text{O}$ -Einkristall, a) nach dem Dotieren des CoO -Einkristalls und Planschleifen einer Seite und b) nach dem Experiment (Nr. E2)

wuchsen die Poren allerdings zu Kanälen zusammen, die fast den gesamten Kristall durchzogen (s. Abb. 4-11). Diese Kristalle waren für die Experimente unbrauchbar.

Die entstandenen Poren konnten gezielt genutzt werden, um die Porenwanderung im Temperaturgradienten zu beobachten. Auf einer Seite des $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Einkristalls wurden die Poren durch Schleifen entfernt, die andere jedoch im porösen Zustand belassen und an die Kühlungsseite in den Probenhalter gebracht. Abb. 4-12 zeigt eine derartige einkristalline $(\text{Co}_{0,93}\text{Mg}_{0,07})\text{O}$ -Probe, die etwa 60 Stunden einem Temperaturgradienten ausgesetzt war. Deutlich erkennbar ist, daß sich die Poren um ca. $100\ \mu\text{m}$ in Richtung der heißen Seite bewegt haben. Zusätzlich zu der Porenwanderung konnte auch die Entmischung der Einkristalle beobachtet werden. Ein beispielhafter Konzentrationsverlauf ist in Abb. 4-13 dargestellt, alle weiteren Ergebnisse befinden sich im Anhang. Tabelle 4-2 faßt die Versuchsbedingungen und Ergebnisse zusammen.

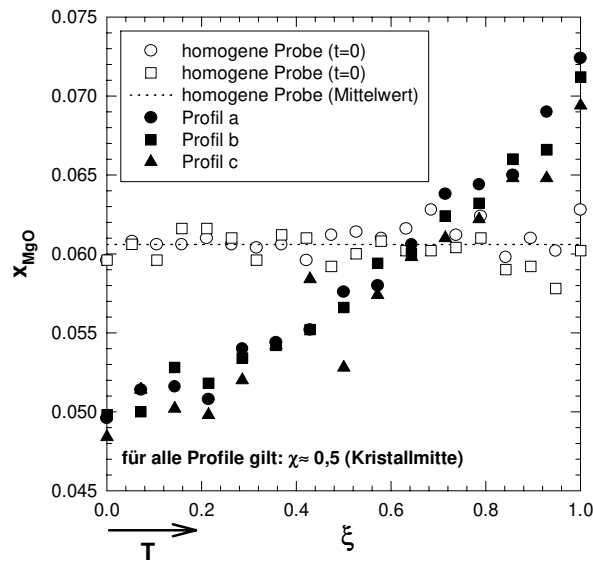


Abb. 4-13: Konzentrationsprofil eines $(\text{Co}_{0,939}\text{Mg}_{0,061})\text{O}$ -Einkristalls (Nr. E3). ξ ist die relative Ortskoordinate parallel zum Temperaturgradienten.

Nr.	Zusammensetzung	T [K]	ΔT [K]	Δx_{MgO}	Dauer	$\bar{Q}_{\text{Co}}^* - \bar{Q}_{\text{Mg}}^*$
E1	$(\text{Co}_{0,927}\text{Mg}_{0,073})\text{O}$	1503	65	0,0114	116 h	50 kJ/mol
E2	$(\text{Co}_{0,935}\text{Mg}_{0,065})\text{O}^1$	1513	50	0,0100	60 h	60 kJ/mol
E3	$(\text{Co}_{0,939}\text{Mg}_{0,061})\text{O}$	1528	45	0,0217	214 h	165 kJ/mol
E4	$(\text{Co}_{0,945}\text{Mg}_{0,055})\text{O}$	1523	100	0,0132 ²	233 h	45 kJ/mol

Tab. 4-2: Ergebnisse zur thermodynamischen Entmischung von einkristallinen $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Proben

¹Die homogene Ausgangskonzentration des Magnesiums war deutlich höher als die durchschnittliche Konzentration nach dem Versuch. Das bedeutet, daß der mittlere Magnesiumgehalt abgenommen haben müßte, was nicht sein kann (s. Diskussion). Die Erklärung liegt vermutlich in einem Gerätefehler der Mikrosonde (Dejustage, geringes Vakuum o. ä.). Daraufhin wurde als homogene Ausgangskonzentration die mittlere Magnesiumkonzentration nach dem Versuch gewählt.

²Die dotierte Probe hatte schon vor dem eigentlichen Versuch einen Konzentrationsgradienten. Die Seite mit der höheren Magnesiumkonzentration wurde an die heiße Seite gebracht. Daraufhin blieb während des Experiments der Gradient nahezu unverändert.

4.5 Diskussion

Auffällig ist die erhebliche Streuung der errechneten Überführungswärmedifferenzen. Es bleibt zu fragen, wo die Hauptfehlerquellen zu suchen sind. Zunächst soll der Meßfehler mit Hilfe einer Taylorreihe abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned}
 \Delta(\bar{Q}_{\text{Co}}^* - \bar{Q}_{\text{Mg}}^*) = & \left| \frac{R\bar{T}^2}{\Delta T \bar{x}_{\text{Co}} \bar{x}_{\text{Mg}}} \right| \Delta(\Delta x_{\text{MgO}}) + \left| -\frac{\Delta x_{\text{MgO}} R\bar{T}^2}{(\Delta T)^2 \bar{x}_{\text{CoO}} \bar{x}_{\text{MgO}}} \right| \Delta(\Delta T) \\
 & + \left| \frac{2\Delta x_{\text{MgO}} R\bar{T}}{\Delta T \bar{x}_{\text{MgO}} \bar{x}_{\text{CoO}}} \right| \Delta\bar{T} + \left| -\frac{\Delta x_{\text{MgO}} R\bar{T}^2}{\Delta T (\bar{x}_{\text{CoO}})^2 \bar{x}_{\text{MgO}}} \right| \Delta\bar{x}_{\text{CoO}} \\
 & + \left| -\frac{\Delta x_{\text{MgO}} R\bar{T}^2}{\Delta T \bar{x}_{\text{CoO}} (\bar{x}_{\text{MgO}})^2} \right| \Delta\bar{x}_{\text{MgO}} \quad (4.48)
 \end{aligned}$$

Die absolute Temperaturmessung war zwar sicherlich auf ± 2 K genau, doch schwankte dieselbe bei derart langer Versuchsdauer bis ± 10 K. Ebenso variierte die Messung der Temperaturdifferenz um bis zu 10 K. Die Fehler der Messung der Molenbrüche von MgO und CoO mit der Mikrosonde lassen sich auf $\pm 0,005$ abschätzen. Daraus ergibt sich ein Fehler für die Entmischung Δx_{MgO} von $\pm 0,01$. Setzt man die Werte in Gl. (4.48) ein, folgt:

$$\Delta(Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^*) \approx \pm 50 \text{ kJ/mol}$$

Als nächstes ist nach Fehlern in der Versuchsdurchführung zu fragen. Bei jedem Thermodiffusionsexperiment können zwei grundsätzliche Arten von systematischen Fehlern auftreten. Wenn die Probe nicht vollständig für den Komponentenaustausch abgeschlossen ist, kann die Entmischung auch durch das unterschiedliche chemische Potential des gasförmigen Sauerstoffs in der Umgebung der Probe, das von der Temperatur bestimmt wird, hervorgerufen werden. Das könnte z. B. der Fall sein, wenn die Ummantelung sauerstoffdurchlässig ist oder nicht deckend auf dem Oxid aufliegt (s. Abb. 4-14.a). Das entspricht dem schon in Abb. 4-2 dargestellten Fall. Zum anderen können Materialverluste durch Abdampfen, Löslichkeit einer Komponente in der Ummantelung oder Verbindungsbildung auftreten und den Konzentrationsgradienten beeinflussen (s. Abb. 4-14.b).

Als erstes sollen die Cobalt- bzw. Magnesiumverluste abgeschätzt werden. Wie oben schon erwähnt, hat sich auf dem Aluminiumoxid im Kontakt

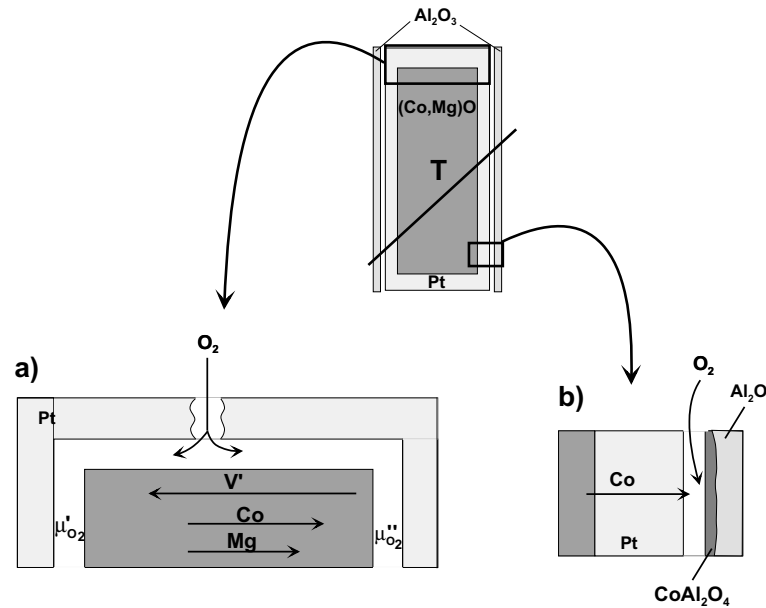


Abb. 4-14: Mögliche Fehlerquellen bei einem Thermoeffusionsversuch. a) Entmischung im Sauerstoffpotentialgradienten ($\mu'_{O_2} < \mu''_{O_2}$) bei nicht eng anliegender Ummantelung oder offener Probe und b) Materialverluste durch Verbindungsbildung

mit der Platinummantelung der blaue Spinell $CoAl_2O_4$ gebildet (Abb. 4-7). Die Schicht war auf der heißen Seite etwa $30 \mu m$ dick. Eine theoretische Abschätzung mit Hilfe des quadratischen Wachstumsgesetzes:

$$\Delta x^2 = 2kt \quad k_{CoAl_2O_4}^{1560K} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [94] \quad (4.49)$$

(unter Vernachlässigung des Volumenzuwachses) ergibt eine gute Übereinstimmung mit dieser experimentellen Beobachtung. Hierbei wird die gesamte Versuchszeit von ca. 1650 h angenommen. Es soll nun abgeschätzt werden, wie groß der Fehler bei einer Einzelmessung durch die Spinellbildung, mittels derer der Cobaltgehalt der Probe abnimmt, ist. Die Dicke der Spinellschicht nach dem ersten Versuch auf einer Seite der Probe wird auf höchstens $10 \mu m$ abgeschätzt (die Dicke der Spinellschicht auf reinem Aluminiumoxid beträgt nach 200 h Versuchsdauer $8,5 \mu m$). Bei Annahme zylindrischer Geometrie (9 mm Durchmesser) und einem Molvolumen von $V_m = 39,21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [61] befindet sich $1,618 \cdot 10^{-5} \text{ mol CoO}$ im Spinell. In einer polykristallinen Tablette mit 9 mm Durchmesser und 1,3 mm Dicke der Zusammensetzung $(Co_{0,855}Mg_{0,145})O$ befinden sich $6,066 \cdot 10^{-3} \text{ mol CoO}$ und

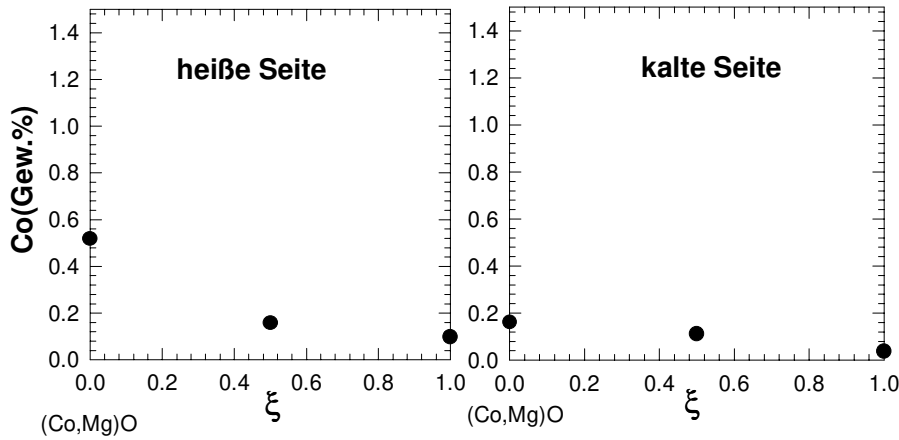


Abb. 4-15: Konzentrationsprofil des Cobalts in der 25 μm dicken Platinhülle nach Versuch P2 (s. Tab.4-1)

$1,028 \cdot 10^{-3}$ mol MgO. Durch das abtransportierte CoO ändert sich die Formel zu $(\text{Co}_{0,8547}\text{Mg}_{0,1453})\text{O}$. Die Differenz Δx_{MgO} könnte sich maximal um 10^{-3} ändern. Das entspräche $\Delta(Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^*) \approx 1$ kJ/mol. Wird auf der anderen Seite der Tablette der gleiche Fehler abgeschätzt, erhöht sich der Gesamtfehler auf ± 2 kJ/mol. Die Ausdiffusion von Cobalt und anschließende Spinellbildung kann das Ergebnis des Experiments also nicht entscheidend beeinflussen.

Ein weiterer systematischer Fehler kann in der Cobaltlöslichkeit des Platins selbst liegen, die Vorbedingung für die Spinellbildung ist. Das Phasendiagramm des Systems Cobalt-Platin zeigt bei $T = 1500$ K unbegrenzte Mischbarkeit an [95]. Um die reale Menge gelösten Cobalts zu bestimmen, wurde die Platinfolie mit der Mikrosonde untersucht. Den Konzentrationsverlauf des gelösten Cobalts zeigt Abb. 4-15. Es wurde zusätzlich festgestellt, daß sich keine meßbare Menge Magnesium im Platin gelöst hatte. Mit Hilfe des Mittelwertsatzes der Integralrechnung läßt sich die mittlere Konzentration des Cobalts im Platin auf beiden Seiten berechnen (kalte Seite: 0,11 Gew.%, heiße Seite: 0,21 Gew.%). Der Mittelwert wird zur Abschätzung des in der Mantelfläche gelösten Cobalts (zylindrische Geometrie) verwendet. Anschließend läßt sich mit der Dichte des Platins ($\rho = 21,45$ g/cm³ [59]) die Gesamtmenge des gelösten Cobalts in der Ummantelung als $2,350 \cdot 10^{-6}$ mol berechnen. Dieser Wert ist fast um den Faktor 10 kleiner als der Cobaltverlust durch die Spinellbildung. Der Fehler beträgt hier $\Delta(Q_{\text{Co}}^* - Q_{\text{Mg}}^*) < 1$ kJ/mol. Zusam-

menfassend läßt sich schließen, daß das vorliegende Ergebnis nicht nennenswert durch Cobaltverluste während des Versuchs beeinflußt wird. Es ist aber durchaus anzunehmen, daß durch die Löslichkeit des Cobalts vor allem die letzten ein bis zwei Meßpunkte an der heißen Seite der Oxidprobe verfälscht sein könnten.

Wie bereits erläutert, erfordert ein reines Thermodiffusionsexperiment den vollständigen Ausschluß der Gasphase. Nachfolgend soll abgeschätzt werden, wie sich die Kristalle in einem vorgegebenen Temperaturgradienten verhalten, wenn die Oberfläche den Sauerstoffaustausch mit der Gasphase erlaubt. Da der Temperaturgradient das chemische Potential des gasförmigen Sauerstoffs lokal beeinflußt, handelt es sich nunmehr um ein Experiment im Sauerstoffpotentialgradienten. Dabei wird Gleichgewicht an der Phasengrenze Kristall/Sauerstoffatmosphäre angenommen. Die Platinummantelung wird vernachlässigt, und es wird angenommen, daß sich der Kristall frei in der Ofenatmosphäre (Luft) befindet. Die Gleichgewichtsbedingung an den Stirnflächen lautet:

$$\begin{aligned}\mu_{O_2}^{Luft} &= \mu_{O_2}^{(Co,Mg)O} \quad (\xi = 0) \\ \mu_{O_2}^{Luft} &= \mu_{O_2}^{(Co,Mg)O} \quad (\xi = 1)\end{aligned}\quad (4.50)$$

Und es gilt für die Differenz der Potentiale an den Phasengrenzen: $\Delta\mu_{O_2}^{(Co,Mg)O} = \Delta\mu_{O_2}^{Luft}$. Die totalen Differentiale resultieren als:

$$\Delta\mu_{O_2}^{Luft} = \left(\frac{\partial\mu_{O_2}^{Luft}}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial\mu_{O_2}^{Luft}}{\partial T}\right)_p \Delta T \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{O_2}^{(Co,Mg)O} &= \left(\frac{\partial\mu_{O_2}^{(Co,Mg)O}}{\partial\delta}\right)_{T,x} \Delta\delta + \left(\frac{\partial\mu_{O_2}^{(Co,Mg)O}}{\partial T}\right)_{\delta,x} \Delta T \\ &\quad + \left(\frac{\partial\mu_{(Co,Mg)O_2}}{\partial x}\right)_{T,\delta} \Delta x\end{aligned}\quad (4.52)$$

Der letzte Term auf der rechten Seite von Gl. (4.52) beschreibt die Variation des chemischen Potentials mit der Zusammensetzung und wird hier aufgrund der sehr kleinen Konzentrationsänderungen vernachlässigt. Werden Gl. (4.51) und Gl. (4.52) gleichgesetzt ($\Delta p \equiv 0$), läßt sich die Differenz der Stöchiome-

trieabweichung zwischen den beiden Enden der Probe berechnen:

$$\Delta\delta = \frac{\left(-\bar{S}_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} + \bar{S}_{\text{O}_2}^{(\text{Co},\text{Mg})\text{O}}\right) \Delta T}{\omega}, \quad \omega \equiv \left(\frac{\partial \mu_{\text{O}_2}^{(\text{Co},\text{Mg})\text{O}}}{\partial \delta}\right)_T \quad (4.53)$$

Beispielhaft wird angenommen, daß die Temperatur der einen Seite des Kristalls $T = 1500$ K, die der anderen $T = 1550$ K ($\Delta T = 50$ K) beträgt. Der Sauerstoffpartialdruck in Luft beträgt 20 kPa. Aus der Literatur [60] folgt der Wert für die molare Entropie des Sauerstoffs als

$$\bar{S}_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} = 260 \text{ J/molK}. \quad (4.54)$$

Die partielle molare Entropie des Sauerstoffs eines $(\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3})\text{O}$ -Mischkristalls läßt sich aus experimentellen Daten von SCHWIER *et al.* [79] als $\bar{S}_{\text{O}_2}^{(\text{Co},\text{Mg})\text{O}} = 391$ J/molK bestimmen. Der thermodynamische Faktor ω kann ebenfalls aus den Daten von SCHWIER errechnet werden. Bei $T = 1473$ K beträgt er $\omega = 135 \cdot 10^6$ J/mol in $(\text{Co}_{0,7}\text{Mg}_{0,3})\text{O}$. Werden diese Daten in Gl. (4.53) eingesetzt, ergibt sich für die Differenz der Stöchiometrieabweichung:

$$\Delta\delta(\Delta T = 50\text{K, Luft}) = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

d. h. die heißere Seite weist die größere Stöchiometrieabweichung auf und enthält damit mehr Leerstellen. Die Daten von SCHWIER können auch direkt extrapoliert werden, und es errechnet sich dann $\Delta\delta = 2,1 \cdot 10^{-4}$. Diese Diskrepanz ist auf die Unsicherheit des thermodynamischen Faktors zurückzuführen. Daher ist der extrapolierte Wert zuverlässiger und wird entsprechend weiter verwendet. Die Leerstellen wandern also von Gebieten hoher Temperatur zu Gebieten niedriger Temperatur und entsprechend diffundieren Cobalt und Magnesium zu heißeren Gebieten. Da die Cobaltionen den höheren Diffusionskoeffizienten besitzen, sollte sich das Cobalt am heißen Ende anreichern. Das Ergebnis wäre entgegengesetzt den hier durchgeführten Thermodiffusionsexperimenten. Mit dem obigen Ergebnis läßt sich die Bewegung des offenen nichtisothermen $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ -Kristalls für $Q_{\text{Me}}^* = 0$ abschätzen. SCHWIER [96] hat aus Relaxationsmessungen den chemischen Diffusionskoeffizienten der Leerstellen in $(\text{Co}_{0,71}\text{Mg}_{0,29})\text{O}$ als

$$\tilde{D}_v(T = 1473\text{K}) = 9,25 \cdot 10^{-7}$$

bestimmt. Wird die Kristalldicke als 1,5 mm angenommen und schätzt man das Molvolumen von $(Co_{0,7}Mg_{0,3})O$ aus den Molvolumina der reinen Verbindungen als $V_m = 11,525 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ab, folgt:

$$\vec{j}_v = -\tilde{D}_v \nabla c_v = 1,1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}} \quad (4.55)$$

Bei einer Versuchsdauer von 200 Stunden verschöbe sich der Kristall damit um die Länge

$$\Delta l = 9,3 \mu\text{m}.$$

Morphologische Veränderungen aufgrund einer derart geringen Kristallverschiebung können kaum beobachtet werden. Zum Vergleich sei ein Ergebnis von MARTIN [91] gegenübergestellt. Bei einer Temperatur von $T = 1473 \text{ K}$, einer Versuchszeit von 20 Stunden und einer Sauerstoffaktivitätsdifferenz von $\Delta \log a_{O_2} = 3,6$ hat sich ein CoO-Kristall von 1,02 mm Länge um $100 \mu\text{m}$ verschoben.

Als nächstes soll die Frage beantwortet werden, wie groß die Entmischung des Kristalls im Sauerstoffpotentialgradienten wäre, der allein durch die Temperaturdifferenz erzeugt wird. Im bewegten Koordinatensystem ist die Veränderung der Konzentration mit der Zeit gleich Null:

$$\frac{dc_i}{dt} = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_\xi + \vec{v} \left(\frac{\partial c_i}{\partial \xi} \right)_t \equiv 0 \quad (4.56)$$

ξ ist die Ortskoordinate. Mit $\partial c_i / \partial t = -\nabla \vec{j}_i$ folgt als Stationaritätsbedingung

$$\vec{v} = \frac{\vec{j}_{Co}}{c_{Co}} = \frac{\vec{j}_{Mg}}{c_{Mg}} \quad (4.57)$$

Werden die Flußgleichungen in der Form

$$\vec{j}_i = -\frac{D_i x_i}{V_m} \left[\frac{\partial \ln x_i}{\partial \xi} - \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\mu_O}{RT} \right) \right] \quad (4.58)$$

in Gl. (4.57) eingesetzt, folgt:

$$d \left(\frac{\mu_O}{RT} \right) = \frac{\gamma - x_{Co}}{x_{Co}(1 - x_{Co})} dx_{Co} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{D_{Co}}{D_{Co} - D_{Mg}} \quad (4.59)$$

Diese Differentialgleichung haben SCHMALZRIED *et. al.* [82] über eine graphische Integration gelöst. Es gab auch numerische Ansätze, stationäre und

instationäre Konzentrationsprofile zu berechnen (z. B. [97]). Hier soll der Grad der stationären Entmischung genügen. Gl. (4.59) kann mit ausreichender Genauigkeit in eine Differenzgleichung angenähert werden:

$$\Delta \left(\frac{\mu_{\text{O}}}{RT} \right) = \frac{\gamma - \bar{x}_{\text{Co}}}{\bar{x}_{\text{Co}}(1 - \bar{x}_{\text{Co}})} \Delta x_{\text{Co}} \quad (4.60)$$

\bar{x}_{Co} ist der arithmetische Mittelwert der Konzentrationen an beiden Enden der Probe, also die Ursprungszusammensetzung vor der Entmischung. γ ist von der Zusammensetzung nahezu unabhängig und wurde aus experimentellen Daten zu 1,322 bestimmt [79]. Mit diesen Daten müßte eine sauerstoffpotential-kontrollierte Entmischung unter den oben genannten Versuchsbedingungen deutlich größer sein als beobachtet, abgesehen davon, daß sich die Richtung der Konzentrationsgradienten umkehren müßte. Der Absolutwert der beobachteten Entmischung im Temperaturgradienten ist ca. 20% - 60% kleiner als der hier abgeschätzte Betrag im Sauerstoffpotentialgradienten. Beispielsweise sollte sich Probe P5 ((Co_{0,66}Mg_{0,34})O) bei $T = 1500$ K und für $\Delta\delta = 2,1 \cdot 10^{-4} \rightarrow \Delta \ln a_{\text{O}_2} \approx 0,92$ um $\Delta x_{\text{MgO}} = 0,16$ entmischen. Nach 357 h Versuchsdauer wurde jedoch eine Entmischung von $\Delta x_{\text{MgO}} = 0,069$ ($\cong 43\%$) in entgegengesetzter Richtung beobachtet.

Anschließend soll die Frage geklärt werden, ob Sauerstoff eventuell durch das Platin an den Kristall herantransportiert werden kann und damit zur Störung führt. Der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Platin und die Sättigungskonzentration kann nach VELHO und BARTLETT [64] mit folgenden Formeln bestimmt werden:

$$D_{\text{O}}(\text{Pt}) = 9,3 \cdot \exp \left(-\frac{326,6(\pm 104,6)\text{kJ/mol}}{RT} \right) \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (4.61)$$

$$c_{\text{O}}^{\infty}(\text{Pt}) = 0,27(\pm 0,134) \cdot 10^{12} \cdot \exp \left(-\frac{490(\pm 142)\text{kJ/mol}}{RT} \right) \cdot (p_{\text{O}_2}[\text{atm}])^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right] \quad (4.62)$$

Bei $T = 1500$ K beträgt der Sauerstoffdiffusionskoeffizient $D_{\text{O}}(\text{Pt}) = 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nimmt man 5 K Temperaturdifferenz zwischen beiden Seiten der 50 μm dicken Platinfolie an (1500 K und 1505 K) und berechnet den Konzentrationsgradienten des Sauerstoffs aus den Sättigungskonzentrationen auf

beiden Seiten des Bleches mit Gl. (4.62) ($Q_{\text{O}}^* \equiv 0$), läßt sich ausrechnen, daß selbst bei 400 h Versuchsdauer bei einem stationären Sauerstoffkonzentrationsgradienten kein nennenswerter Transport von Sauerstoff durch die Folie erfolgen kann. Unter dem Mikroskop war zu erkennen, daß die Folie auch nach dem Versuch zumindest auf der kalten Seite direkt auf dem $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ auflag. Das bedeutet, daß zumindest eine Seite der Probe von der Ofenatmosphäre abgeschlossen war und dadurch eine Entmischung im Sauerstoffpotentialgradienten unterdrückt worden ist.

AKBAR *et al.* [98] haben die Konzentrationsprofile für den Fall einer Entmischung von $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ im Temperaturgradienten theoretisch berechnet. Die Lösung für den stationären Zustand wird angegeben als:

$$x_{\text{MgO}}(\xi) = \frac{\bar{x}_{\text{MgO}}}{\bar{x}_{\text{MgO}} + \bar{x}_{\text{CoO}} \exp(\Delta U \nabla \frac{1}{RT} \xi)} \quad (4.63)$$

wobei ΔU die Differenz der Aktivierungsenergien der beiden verschiedenen Kationen und \bar{x}_i den Molenbruch der Ausgangszusammensetzung darstellt. Die Differenz der Aktivierungsenergien läßt sich aus Tracerdiffusionsexperimenten von SCHNEHAGE *et al.* [81] als $\Delta U = 2,2$ kJ/mol bestimmen. Setzt man die entsprechenden Parameter aus Experiment P5 ($(\text{Co}_{0,66}\text{Mg}_{0,34})\text{O}$) ein, ergäbe sich eine Entmischung von $\Delta x_{\text{MgO}} = 0,002$ und damit eine 30 mal geringere Entmischung als die beobachtete. AKBAR nimmt allerdings das WIRTZsche Modell für die Überführungswärme an und identifiziert diese mit Aktivierungsenergien, wofür es keine Beweise gibt. Deshalb ist diese Simulation zur Fehlerbeurteilung unbrauchbar.

Als Schlußfolgerung läßt sich damit feststellen, daß die experimentell beobachtete Entmischung sicher zum größten Teil auf Thermodynamik zurückzuführen ist. Eine Entmischung im temperaturinduzierten Sauerstoffpotentialgradienten hätte einen gegenläufigen Effekt hervorgerufen und könnte deshalb die beobachtete Entmischung nur verkleinert haben. Ein Problem stellen die großen Schwankungen aufgrund der Meßungenauigkeit dar. Sicher läßt sich jedoch sagen, daß die Überführungswärme der Cobaltionen größer ist als die der Magnesiumionen, obwohl letztere die höhere Aktivierungsenergie besitzen.

4.6 Vergleich mit der Literatur

Thermodynamische Entmischung in ternären Ionenkristallen: Es gibt bisher nur sehr wenige experimentelle Untersuchungen zur Entmischung ternärer Ionenkristalle im Temperaturgradienten.

Aufgrund der technischen Relevanz wurden die ersten Untersuchungen an ternären Uranmischoxiden durchgeführt. BEISSWENGER *et al.* [88] untersuchten die Entmischung von $(\text{Ce,U})\text{O}_2$ in Temperaturgradienten von 500 K/cm - 700 K/cm. Dabei konnte eine Anreicherung des Cers an der heißen Seite beobachtet werden. Die Proben waren allerdings nicht abgeschlossen, und die Versuche wurden im Hochvakuum durchgeführt, d. h. es handelt sich hier nicht um Soret-Experimente. Am heißen Ende der Probe nimmt der Cer-Gehalt aufgrund einer Reaktion mit der Behälterwand wieder ab (vgl. Cobaltaluminiumspinellbildung in dieser Arbeit). Die Autoren beobachteten zusätzlich Porenbildung und -bewegung und erklären diese qualitativ mit dem Mechanismus der Leerstellenwanderung. Spätere Untersuchungen an $(\text{Pu,U})\text{O}_{2\pm\delta}$ (vgl. z. B. [99][100]) konzentrierten sich auf die Variation des Metall-/Sauerstoffverhältnisses, da die Korrosivität des Oxids gegen die Zirkoniumbehälter stark von der lokalen Sauerstoffaktivität abhängt [66]. Da die Kationen nur eine geringe Beweglichkeit besitzen, sind die Verbindungen vom Fluorit-Typ zur modellhaften Untersuchung der Entmischung ternärer Systeme im Temperaturgradienten allerdings kaum geeignet.

PETUSKEY und BOWEN [89] untersuchten die Entmischung des Eisen-Aluminium-Spinells $\text{Fe}(\text{Fe}_{1,51}\text{Al}_{0,49})\text{O}_4$. An polykristallines Material, das sowohl in 12,7 μm dicke Platinfolie gewickelt worden war als auch offen vorlag, wurden mittels eines Lasers Gradienten von $\nabla T \approx 1500$ K/cm (optische Temperaturmessung) angelegt. Die Versuchsdauer betrug bis zu 37 Stunden. Die beobachteten unsymmetrischen Konzentrationsprofile (d. h. überproportionale Anreicherung von Aluminium an der heißen Seite) werden auf eine teilweise Verdampfung von Eisenoxid zurückgeführt. Die Autoren nehmen zur Beschreibung der Defektthermodynamik des Spinells eine reguläre Lösung an. Als Ergebnis wird $Q_{\text{Al}}^* - Q_{\text{Fe}}^* \approx 1,3 (\pm 9,6)$ kJ/mol angegeben, d. h. der experimentelle Fehler ist größer als das Ergebnis. Folglich wird

das Ergebnis als $Q_{Al}^* - Q_{Fe}^* \approx 0$ interpretiert. Im Fall des Eisen-Aluminium-Spinells sind die Migrationsenthalpien von Aluminium und Eisen in etwa gleich ($\Delta H_{m,Al} \approx \Delta H_{m,Fe} = 280$ kJ/mol [101]). Das Ergebnis könnte als Bestätigung gewertet werden, daß die Überführungswärme eng mit der Migrationsenthalpie zusammenhängt. Allerdings sind die Versuchsbedingungen weit von einem Soret-Experiment entfernt und aus diesem Grunde mit Vorsicht zu interpretieren.

Als weiteres System wurde Cobalt-Nickeloxid $(Co,Ni)O$ experimentell von STEPHENSON untersucht [90]. An Einkristalle mit einem Gehalt von 25 mol-% und 75 mol-% CoO wurden mit einem Laser Temperaturgradienten von bis zu 4100 K/cm über 6 Stunden angelegt. Die Experimente wurden sowohl an platinummantelten wie an offenen Proben durchgeführt. Ein deutlicher Entmischungseffekt wurde nur bei den offenen Proben beobachtet. Als Ergebnis wird $(Q_{Co}^* - Q_V^*) - 0,6(Q_{Ni}^* - Q_V^*) = 38$ kJ/mol angegeben. Problematisch ist, daß der stationäre Soret-Zustand, d. h. $\vec{j}_V = 0$, nicht erreicht werden konnte. Die Entmischung wird eher aufgrund unterschiedlicher Sauerstoffaktivitäten (die bei diesen riesigen Temperaturgradienten ebenfalls beträchtlich sind) erfolgt sein. Mit Platinmarkern wurde eine erstaunliche, wenn auch geringe Kristallbewegung um bis zu 7,8 μm festgestellt. Es handelt sich also hierbei definitiv nicht um Soret-Experimente, bei denen keine stationäre Probenbewegung auftreten darf.

Schon relativ früh wurden ternäre Halogenide untersucht. REINHOLD untersuchte bereits 1929 die Entmischung von $(Cu,Ag)I$ [102][103]. Die Konzentrationsverteilungen wurden über Gewichtsänderungen bestimmt. Silber reicherte sich dabei an der heißen Seite an. Entscheidend für das Maß der Entmischung ist jedoch nicht die absolute Temperaturdifferenz, sondern die Lage der mittleren Temperatur, da bei den gewählten Versuchsbedingungen der Temperaturbereich im Zweiphasengebiet lag. Daher sind diese Ergebnisse unbrauchbar. Die Versuche, die in einphasigen Systemen durchgeführt wurden, zeigten bei Temperaturgradienten von 45 K/cm und Versuchsdauern von 2 Tagen Entmischungen von bis zu 1 mol-%. REINHOLD untersuchte auch das System $(Ag,Cu)_2S$, durchschritt aber wiederum ein Zweiphasengebiet. REINHOLD und SCHULZ [104] untersuchten das System $(Ag,Cu)Br$.

Die Autoren beobachteten eine Umkehr der Entmischung, d. h. die Richtung der Konzentrationsgradienten der metallischen Komponenten kehrt sich ab 50 mol-% Silbergehalt oder bei Über- oder Unterschreitung von 200 °C um. Das System ist allerdings bei den experimentellen Bedingungen ebenfalls zweiphasig, und deshalb sind auch diese Messungen unbrauchbar. Weiterhin untersuchte CROLET [105] Entmischungen von Silberchlorid und -bromid, die mit zweiwertigen Ionen (Strontium, Cadmium und Mangan) dotiert wurden, im Temperaturgradienten. Die zweiwertigen Ionen reichern sich an der heißen Seite an. Aus den Ergebnissen schloss CROLET, daß es keinen einfachen Zusammenhang zwischen der Entmischung und den Migrationsenthalpien der mobilen Ionen gibt.

Porenwanderung im Temperaturgradienten: Es gibt bisher kaum Untersuchungen zur Porenbewegung in Ionenkristallen im Temperaturgradienten. WILLIAMSON und CORNELL [106] erzeugten mit Krypton gefüllte Poren in Urandioxid mit Durchmessern von 0,1 μm . Die Poren bewegten sich in Richtung des Temperaturgradienten. Einige Poren wichen allerdings von der Ideallinie ab, da es zu Wechselwirkungen mit Versetzungen kam. Die Autoren beobachteten eine schnellere Wanderung von kleineren Poren und schlossen hieraus auf den Mechanismus der Wanderung durch Oberflächendiffusion. DIEZ und BIRSACK [107] untersuchten die Wanderung von luftgefüllten Poren in NH_4Cl -Einkristallen. Die Wanderungsgeschwindigkeit nahm mit der Porengröße zu, was darauf hindeutet, daß die Phasengrenzreaktion (d. i. Sublimation/Kondensation) die Geschwindigkeit bestimmt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß das Einbringen von Zirkonium in den Kristall, welches die Verdampfung verhindert, die Wanderung der Poren komplett stoppen konnte. Die Form der Poren wird auf unterschiedliche Verdampfungskoeffizienten bestimmter kristallographischer Flächen zurückgeführt. GEGUZIN *et al.* [108] untersuchten die Porenwanderung in Natriumchlorid und Kaliumbromid im Temperaturgradienten. Die Porengröße lag zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-1} cm. Der Temperaturgradient betrug 500 K/cm. Abb. 4-16 zeigt die Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Porenradius. Bei kleinen Poren ist die Geschwindigkeit proportional dem Radius, d. h. die Phasengrenzreaktion erscheint als geschwindigkeitsbestimmend. Bei

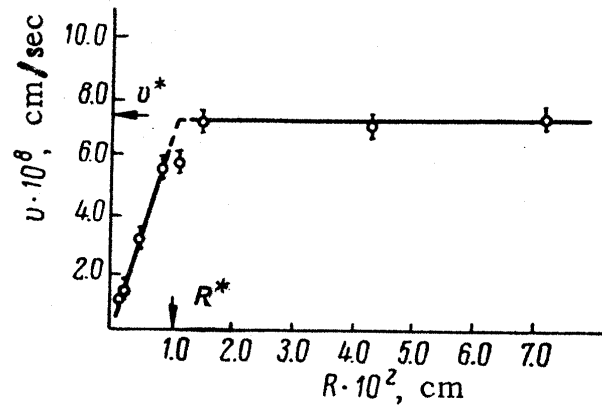


Abb. 4-16: Abhängigkeit der Porenwanderungsgeschwindigkeit von der Porengröße in einem KBr-Einkristall. $\nabla T = 500 \text{ K/cm}$, $T = 923 \text{ K}$ (aus [108])

großen Poren ist die Geschwindigkeit unabhängig vom Radius, was wiederum auf Diffusionskontrolle durch das Porenvolumen hindeutet. Die Poren wurden bei verschiedenen Drücken, die dann entsprechend auch in der Pore herrschen, dargestellt. Innerhalb des Bereiches, in dem $v \propto R$ gilt, variierte die Wanderungsgeschwindigkeit der Poren kaum, was auf die Phasengrenzreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeutet.

Theoretisch wurde die Porenbewegung in $UO_{2\pm\delta}$ im Temperaturgradienten von TIKARE und HOLM [109] simuliert. Allerdings identifizieren die Autoren die Überführungswärme willkürlich mit Migrationsenthalpien, wofür es keine begründeten theoretischen Argumente gibt. Zudem hat Urandioxid eine sehr große Stöchiometriebreite, die einen Wechsel des Bewegungsmechanismus von Leerstellendiffusion zu Zwischengitterdiffusion im Sauerstoffuntergitter einschließt, was eine derartige einfache Verknüpfung der Überführungswärme mit der Migrationsenthalpie nicht zuläßt (vgl. [13]).

Poren können unterschiedliche Prozesse kinetisch hemmen, so z. B. Kristallisationen. Besonders bei technischen Prozessen, die mit hohen Temperaturen und großen Temperatur- oder Potentialgradienten verknüpft sind (z. B. in Kernreaktoren), haben Poren und ihre Bewegung Einfluß auf die Festigkeit und Porosität eines Werkstoffs. Eine entscheidende Rolle spielen Porenbewegungen auch in Sinterprozessen. Da Poren bei diesen und anderen chemischen

materialtechnischen Fragestellungen eine erhebliche Rolle spielen können, erscheint es interessant, die Porenbewegungen in Ionenkristallen (insbesondere im Temperaturgradienten) eingehender zu untersuchen. Das hier untersuchte System erscheint grundsätzlich dazu geeignet.

Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit konnte mit Hilfe einer elektrochemischen Kette die ionische Thermokraft von Kupferionen in Kupfer(I)-oxid zeitlich aufgelöst bestimmt werden. Aus diesen Messungen konnte die Überführungswärme der beweglichen Komponente Kupfer in Kupfer(I)-oxid errechnet und anhand der Ergebnisse wiederum auf die Überführungswärme der Kupferionenleerstellen geschlossen werden. Als Ergebnis folgt für eine Sauerstoffaktivität von $\log a_{\text{O}_2} = -2,95$ und eine Temperatur von $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

$$Q_{\text{V,Cu}}^*(\text{Cu}_2\text{O}) \approx -180 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Wert kann mit theoretischen Modellen für die Überführungswärme von Punktdefekten verglichen werden. Kürzlich durchgeführte molekulardynamische Simulationen der Sprünge von Leerstellen in Argonkristallen nach dem Modell von GILLAN ergaben folgenden Zusammenhang zwischen der Überführungswärme und der Migrationsenthalpie einer Leerstelle:

$$Q_{\text{V}}^* \approx -2 \cdot \Delta H_m$$

Die Migrationsenthalpie der Kupferionenleerstellen in Kupfer(I)-oxid beträgt etwa $\Delta H_{m,\text{Cu}} \approx 90 \text{ kJ/mol}$. Demnach stützt das experimentelle Ergebnis die Resultate der Simulationen. Allerdings sollte diese Übereinstimmung aufgrund der starken Streuung der Meßwerte nicht überinterpretiert werden. Der hier beobachtete Zusammenhang besitzt offenbar auch keine allgemeine Gültigkeit, wie andere experimentelle Ergebnisse (z. B. an den Silberchalcogeniden) zeigen. Das Ergebnis muß auch deshalb mit Vorsicht behandelt werden, da es nur gelang, eine geschlossene Zelle zu präparieren. Es erscheint weiterhin wünschenswert, sowohl experimentelle Untersuchungen als auch

theoretische Simulationen an Kristallen durchzuführen. Dabei gilt es allerdings erhebliche experimentelle oder theoretische Schwierigkeiten zu überwinden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die thermodiffusive Entmischung des ternären (quasi-binären) Cobaltmagnesiumoxids untersucht, das als ideale feste Lösung betrachtet werden kann. Das Magnesiumoxid reichert sich an der heißen Seite um bis zu mehrere mol-% an. Aus dem Experiment ist nur die Differenz der Überführungswärmen der beweglichen Komponenten Cobalt und Magnesium zugänglich. Die Größenordnung dieser Differenz konnte bestimmt werden, obwohl die Streuung der Meßwerte groß ist. Das Ergebnis ist mit keinem theoretischen Modell in Einklang zu bringen und zeigt darüber hinaus die Schwierigkeiten, den Soret-Zustand in der experimentellen Durchführung zu erreichen. Neben der Entmischung der Mischkristalle trat eine Porenbewegung zur heißen Seite der Proben auf, die auf den Temperaturgradienten zurückgeführt werden kann. Die Geschwindigkeit der Poren ist unabhängig vom Radius und hängt wiederum von der Überführungswärme ab.

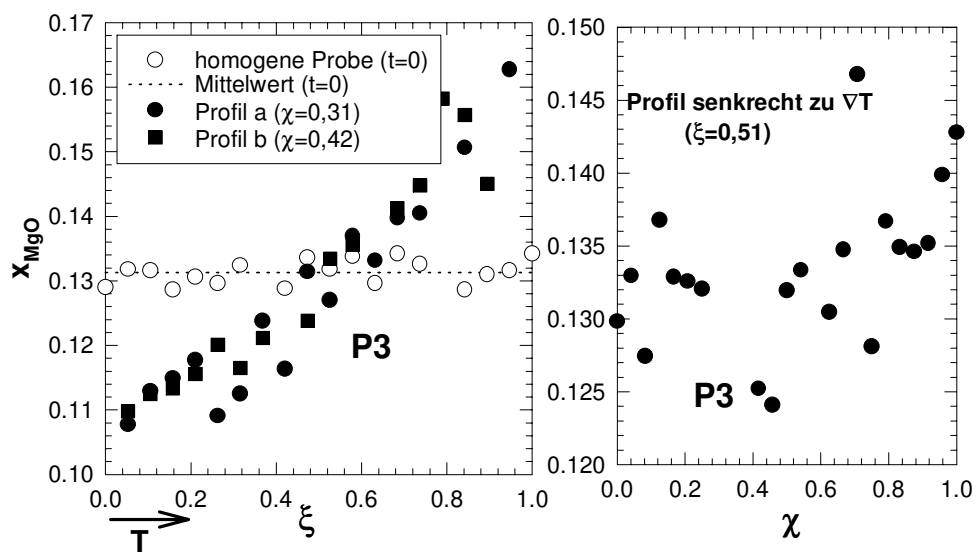
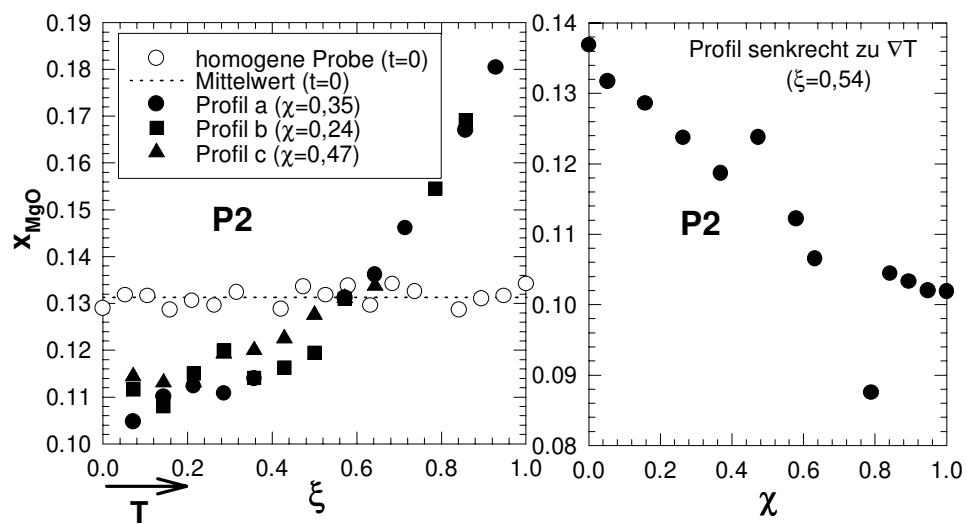
Abschließend kann festgestellt werden, daß das Verständnis der Überführungswärme trotz zahlreicher theoretischer Arbeiten noch immer sehr unvollkommen ist und weitere Untersuchungen nötig sind. Von einer Vorhersage der Überführungswärme ist man noch weit entfernt. Es scheint aber so zu sein, daß das Vorzeichen der Überführungswärme von Leerstellen in der Regel negativ ist. Diese Aussage wird u. a. durch theoretische Simulationen und diese Arbeit gestützt.

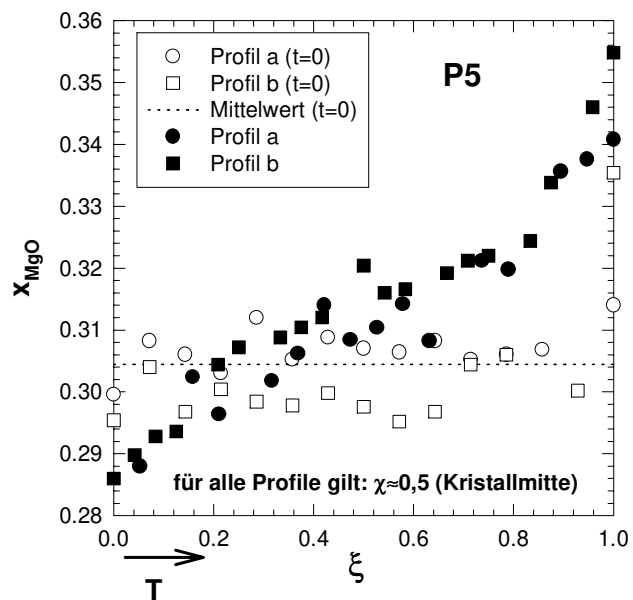
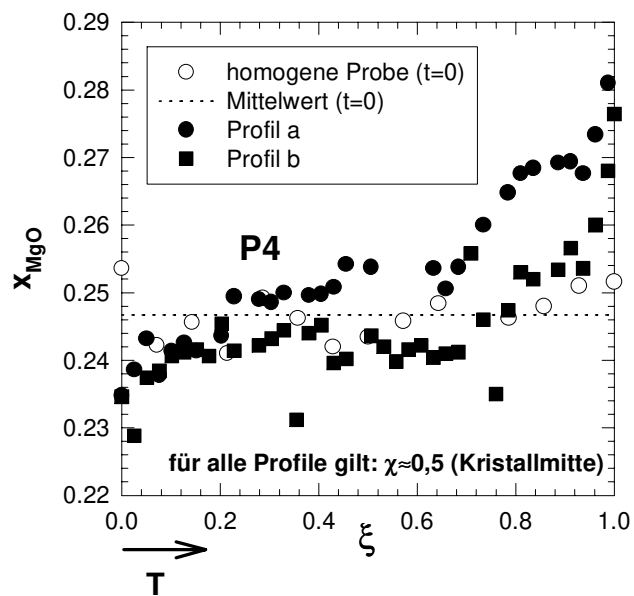
Anhang

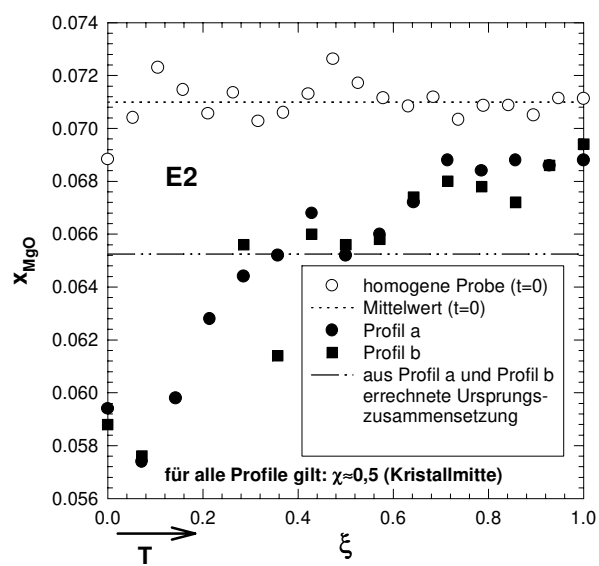
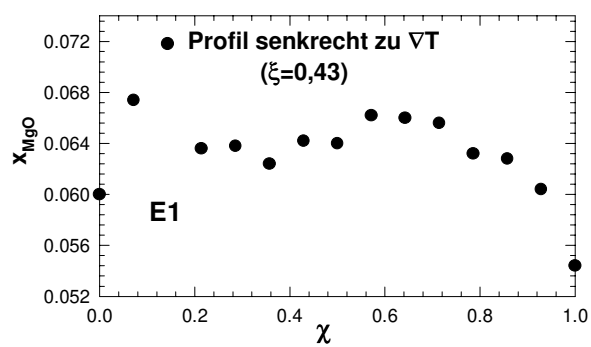
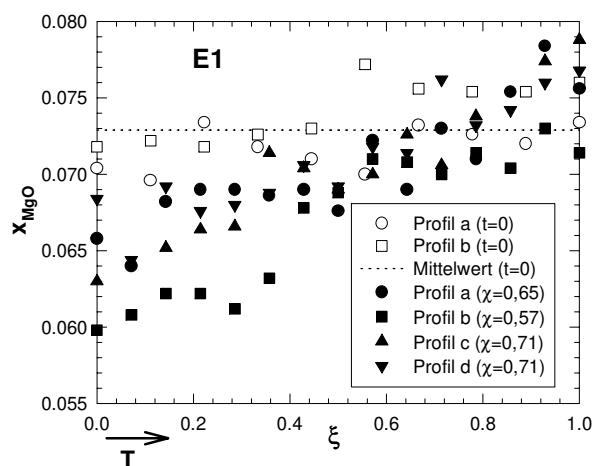
Anhang A

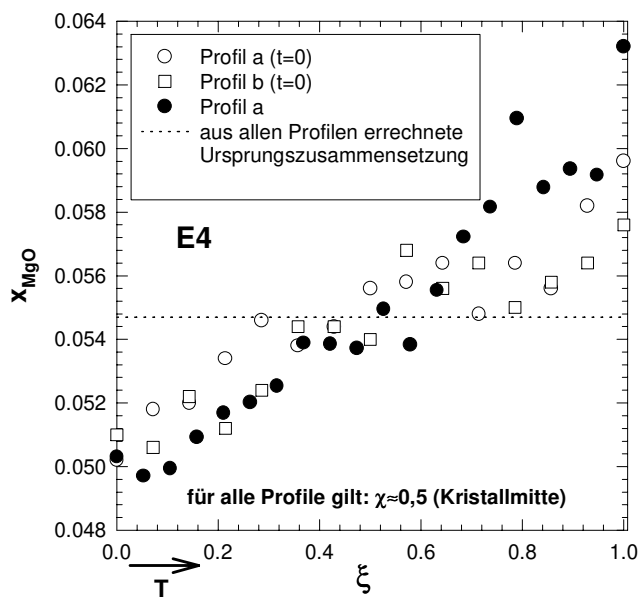
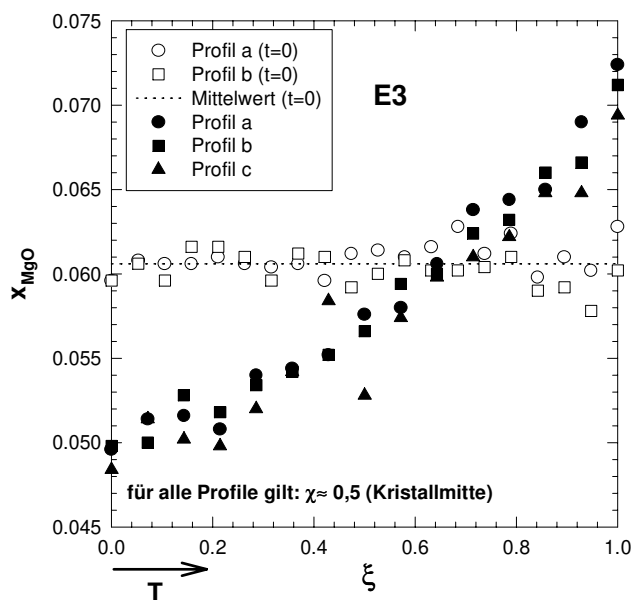
Konzentrationsprofile zur thermodiffusiven Entmischung von $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$

Nachfolgend werden alle gemessenen Konzentrationsprofile zur thermodiffusiven Entmischung von $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$ aufgeführt. Zur Symbolik sei auf Abb. 4-10 verwiesen. Die experimentellen Bedingungen können aus den Tab. 4-1 und 4-2 entnommen werden. An dieser Stelle sei auf Probe E1 hingewiesen. Die Profile c und d wurden an derselben Stelle aufgenommen. Dazwischen wurde die Mikrosonde neu kalibriert. Aus den Abweichungen können also Informationen über einen möglichen Meßfehler erhalten werden. Außerdem dokumentiert diese Messung recht gut, daß es bei den hier beobachteten geringen Konzentrationsvariationen auf eine exakte Funktionsweise der Geräte ankommt.









Anhang B

Abkürzungen und Symbole

Naturkonstanten

F	Faraday-Konstante (96485 Cmol^{-1})
N_L	Loschmidt-Zahl ($6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
R	Gaskonstante ($8,31441 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
π	3,1416

Lateinische Symbole

\mathbf{A}	Transformationsmatrix
A	Geometriefaktor für Teilchensprünge
a_i	Aktivität der Spezies i
a	Gitterabstand
c_i	Konzentration der Spezies i [mol m^{-3}]
D_i	Komponentendiffusionskoeffizient von i [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
f	Aktivitätskoeffizient oder Boltzmann-Verteilungsfunktion
ΔG_m	Freie Migrationsenthalpie [Jmol^{-1}]
H	Molare Enthalpie [Jmol^{-1}]
\bar{H}	Partielle molare Enthalpie [Jmol^{-1}]
ΔH_m	Migrationsenthalpie [Jmol^{-1}]
ΔH_F°	Frenkelbildungsenthalpie [Jmol^{-1}]
ΔH_e°	Elektron-Loch-Paarbildungsenthalpie [Jmol^{-1}]
\mathbf{I}	Einheitstensor
\mathbf{J}	Spaltenmatrix (Vektor) der Teilchen- und Energie- bzw. Wärmeflüsse
$\vec{j}_{i(u/q)}$	Stoffmengenfluß i oder Energie(u)- bzw. Wärmefluß(q)
\vec{k}	Wellenvektor [m^{-1}]
\mathbf{L}	Transportkoeffizientmatrix
L_{ab}	Transportkoeffizient (Element ab aus der Transportkoeffizientenmatrix)
m	Masse [kg]
\vec{n}	Normalvektor
p	Druck [J m^{-3}]
Q_i^*	Reduzierte Überführungswärme der Spezies i [Jmol^{-1}]

$\bar{q}(t)$	Mittlerer Wärmefluß für erfolgreiche Sprünge [$\text{Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$]
R	Kugelradius [m]
r o. \vec{r}	Abstandsparameter [m]
S	Molare Entropie [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
\bar{S}	Partielle molare Entropie [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
s	Streufaktor
T	Temperatur [K]
t	Zeit [s]
t_i	Überführungszahl des Ladungsträgers i
U	Molare innere Energie [Jmol^{-1}]
U_i^*	Überführungsenergie der Spezies i [Jmol^{-1}]
ΔU	Differenz von Aktivierungsenergien [Jmol^{-1}]
u	Elektrische Beweglichkeit [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
V	Volumen [m^{-3}]
V_m	Molvolumen [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$]
V_k	Impulsraum [m^{-3}]
\vec{v}	Geschwindigkeit [m s^{-1}]
x_i	Molenbruch der Komponente i
\mathbf{X}	Zeilenmatrix (Vektor) der Kräfte
$X_{i(u/q)}$	Korrespondierende Kraft zum Teilchenfluß oder Energie- bzw. Wärmefluß
z	Ladungszahl

Griechische Symbole

α_i	Zusammensetzungsparameter
δ	Stöchiometrieabweichung oder Lennard-Jones-Parameter
ϵ	Seebeck-Koeffizient bzw. absolute Thermokraft [VK^{-1}] oder Lennard-Jones Parameter oder Energiezustand
ϵ_g	Bandlücke [eV]
ε	Thermokraft einer elektrochemischen Kette [VK^{-1}]
Θ	Geometrischer Faktor; gibt den Anteil der Gesamttemperaturdifferenz an, der über das Kupfer(I)-oxid abfällt
μ_i	Chemisches Potential der Spezies i [Jmol^{-1}]
$\tilde{\mu}_i$	Elektrochemisches Potential des Ladungsträgers i [Jmol^{-1}]
ν	Sprungfrequenz [s^{-1}]

ξ	relative Ortskoordinate $x/\Delta x$
Π	Entropieproduktion [$\text{JK}^{-1}\text{s}^{-1}\text{m}^{-3}$]
ρ	Dichte [g cm^{-3}]
σ_i	Spezifische Leitfähigkeit des Ladungsträgers i [$(\Omega\text{m})^{-1}$]
τ	Relaxationszeit [s]
ϕ_i	Elektrisches Potential der Spezies i [V]
χ	Relative Ortskoordinate $y/\Delta y$
ψ_i	Verhältnis der elektrischen Beweglichkeiten
ω	Thermodynamischer Faktor oder mittlere Phononengeschwindigkeit

Anhang C**Verwendete Chemikalien**

2 l	Aceton	99,95 %	gesammelt zur Wiederaufbereitung
500 ml	Dichlormethan	99,9 %	gesammelt zur Wiederaufbereitung
20 g	Kupfer	99,99 %	zur Darstellung des Kupfer(I)-oxids, Reste gesammelt zur Wiederaufbereitung
10 g	Platin	99,9 %	gesammelt zur Wiederaufbereitung
10 g	Platin/Rhodium	99,9 %	gesammelt zur Wiederaufbereitung
10 g	YSZ-Einkristalle	99,99 %	ökologisch unbedenklich
5 g	Cobalt(II)-oxid (Einkristall)	99,9 %	gesammelt zur Wiederaufbereitung
30 g	Cobalt(II)-oxid (Pulver)		in entsprechenden Behältern zur Wiederaufbereitung gesammelt
3 g	Kupfer(I)-oxid (Polykristall)		in entsprechenden Behältern zur Wiederaufbereitung gesammelt
2 g	Magnesiumoxid (Pulver)	99,99 %	ökologisch unbedenklich
100 g	Ammoniumcarbammat	99,5 %	in Wasser gelöst und neutralisiert
50 g	Cobaltnitrat hexahydrat	99 %	als Sulfid gefällt und in entsprechenden Behältern zur Wiederaufbereitung gesammelt
50 g	Magnesiumnitrat hexahydrat	99 %	ökologisch unbedenklich
5 g	Ceramabond		als Hochtemperaturkleber, nach dem Abhärten ökologisch unbedenklich

Literaturverzeichnis

- [1] H. Süßmann, M. Bohm und P. Reinshaus, in: *Proc. 12th Intern. Conf. on Thermoelectrics*, K. Matsuma (Hrsg.), Yokohama, 1994.
- [2] C. Korte, *Nichtisotherme Transportprozesse in gemischtleitenden Ionenkristallen*, Dissertation, Universität Hannover, 1997.
- [3] L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405–426 (1931).
- [4] L. Onsager, *Phys. Rev.* **38**, 2265–2279 (1931).
- [5] I. Prigogine, *Introduction of Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience Publishers, New York, London, 1955.
- [6] S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North Holland, Amsterdam, 1951.
- [7] R. Haase, *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1963.
- [8] B. Baranowski, *Nichtgleichgewichtsthermodynamik in der physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.
- [9] E. D. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1482 (1926).
- [10] R. Becker, *Theorie der Wärme*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1985.
- [11] C. Wagner, *Prog. Solid State Chem.* **7**, 1–37 (1972).

- [12] J. Janek und C. Korte, Z. Phys. Chem. **196**, 187–208 (1996).
- [13] J. Janek und H. Timm, J. Nucl. Mat. **255**, 116–127 (1998).
- [14] in: *The Oxide Handbook*, G. V. Samsonov (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1973.
- [15] J. Janek, *Dynamische Wechselwirkungen bei Transportvorgängen in Übergangsmetalloxiden*, Dissertation, Universität Hannover, 1992.
- [16] N. Cusack und P. Kendall, Proc. Phys. Soc. **72**, 898–901 (1958).
- [17] J. Janek und C. Korte, Solid State Ionics **92**, 193–204 (1996).
- [18] C. Korte und J. Janek, J. Phys. Chem. Solids **58**, 623–637 (1997).
- [19] C. Korte und J. Janek, Z. Phys. Chem. **206**, 129–163 (1998).
- [20] G. H. Jonker, Philips Res. Repts. **23**, 131–138 (1968).
- [21] M. Gerl, J. Phys. Chem. Solids **28**, 725–736 (1967).
- [22] J. A. Brinkman, Phys. Rev. **93**, 345 (1954).
- [23] A. D. LeClaire, Phys. Rev. **93**, 344 (1954).
- [24] K. Wirtz, Physik. Z. **44**, 221–231 (1943).
- [25] K. Wirtz, Z. Physik **124**, 482–500 (1948).
- [26] R. W. Keyes, Phys. Rev. **94**, 1389 (1954).
- [27] G. Schottky, Phys. Stat. Sol. **8**, 357–367 (1965).
- [28] S. A. Rice, Phys. Rev. **112**, 804 (1958).
- [29] H. B. Huntington, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1641–1651 (1968).
- [30] I. M. Boswarva und P. L. Tan, Phys. Stat. Solidi **50**, 141–146 (1972).
- [31] M. J. Gillan, J. Phys. C.: Sol. St. Phys. **10**, 1641–1657 (1977).
- [32] M. J. Gillan, J. Phys. C.: Sol. St. Phys. **10**, 3051 (1977).

- [33] C. Jones, P. J. Grout und A. B. Lidiard, *Phil. Mag. Letts.* **74**, 217–223 (1996).
- [34] C. Jones, P. J. Grout und A. B. Lidiard, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1232–1237 (1997).
- [35] C. Jones, P. J. Grout und A. B. Lidiard, *Phil. Mag.*, im Druck (1998).
- [36] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1959.
- [37] A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1953.
- [38] J. H. Becker und H. P. R. Frederikse, *J. Appl. Phys. Suppl.* **33**, 447–453 (1962).
- [39] O. Madelung, *Semiconductors: Fundamental Principles*, Vol. Volume X (Solid State) in: *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Academic Press, New York, 1970.
- [40] L. O. Grondahl, *Science* **64**, 306–308 (1926).
- [41] L. O. Grondahl und P. H. Geiger, *J. Am. Inst. Electr. Engng.* **46**, 215–222 (1927).
- [42] J. Gundermann und C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **B**, 155–156 (1937).
- [43] J. Gundermann, K. Hauffe und C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **B**, 148–154 (1937).
- [44] H. Dünwald und C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **B**, 212–225 (1933).
- [45] R. C. Evans, *Einführung in die Kristallchemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976.
- [46] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, 1991.
- [47] J. Xue und R. Dieckmann, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 1263–1275 (1990).
- [48] O. Porat und I. Riess, *Solid State Ionics* **74**, 229–238 (1994).

- [49] M. Yoshimura, A. Revcolevschi und J. Castaing, *J. Mater. Sci.* **11**, 384–389 (1976).
- [50] O. Porat und I. Riess, *Solid State Ionics* **81**, 29–41 (1995).
- [51] F. L. Weichman, *Phys. Rev.* **117**, 998–1002 (1960).
- [52] J. Dellacherie, D. Balesdent und J. Rilling, *J. Chim. Phys.* **67**, 360–367 (1970).
- [53] M. H. Zirin und D. Trivich, *J. Chem. Phys.* **39**, 870–875 (1963).
- [54] F. Perinet, S. Barbezat und C. Monty, *J. Phys. Colloq.* **C6**, 315–318 (1980).
- [55] N. L. Peterson und C. L. Wiley, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 281–294 (1984).
- [56] F. Perinet, J. Le Duigon und C. Monty, in *Non-Stoichiometric Compounds: Surfaces, Grain Boundaries and Structural Defects*, Vol. 276, *NATO ASI Serie C*, 387–397, Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1989.
- [57] J. Maluenda, R. Farhi und G. Petot-Ervas, *J. Phys. Solids* **42**, 697–699 (1981).
- [58] H.-I. Yoo und J.-H. Hwang, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 973–981 (1992).
- [59] in: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75. Aufl., D. R. Linde (Hrsg.), CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1994.
- [60] O. Kubaschewski, C. B. Alcock und P. J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, 6. Aufl., Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo, 1993.
- [61] Landolt-Börnstein, in: *Zahlenwerte und Funktionen*, 587, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971, Vol. II Teil 1.
- [62] G. Rein, H. Mehrer und K. Maier, *Phys. Stat. Sol. (a)* **45**, 253–261 (1978).

- [63] in: *CRC Handbook of Materials Science*, C. T. Lynch, (Hrsg.), CRC Press, Cleveland, 1974.
- [64] L. R. Velho und R. W. Bartlett, *Metall. Trans.* **3**, 65–71 (1972).
- [65] R. E. Fryxell und E. A. Aitken, *J. Nucl. Mat.* **30**, 50–56 (1969).
- [66] Hj. Matzke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **83**, 1121–1142 (1987).
- [67] M. G. Adamson und R. F. A. Carney, *J. Nucl. Mat.* **54**, 121–137 (1974).
- [68] F. Millot und P. Gerdanian, *J. Nucl. Mat.* **116**, 55–62 (1983).
- [69] B. C. H. Steele und J. M. Floyd, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **19**, 55–76 (1971).
- [70] S. L. Fridman, S. F. Pal'guev und V. N. Chebotin, *Soviet Electrochem.* **5**, 325–326 (1969).
- [71] V. N. Chebotin, S. L. Fridman und S. F. Pal'guev, *Soviet Electrochem.* **6**, 1257–1261 (1970).
- [72] Z. S. Volchenkova, S. F. Pal'guev, S. L. Fridman und N. F. Sizintseva, *Soviet Electrochem.* **9**, 331–332 (1973).
- [73] B. A. van Hassel, B. A. Boukamp und A. J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **48**, 155–171 (1991).
- [74] G. Bonnecaze, A. Lichanot und S. Gromb, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 299–310 (1978).
- [75] C. Korte und J. Janek, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 425–432 (1996).
- [76] J. Corish und P. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1799–1818 (1972).
- [77] H. v. Wartenberg und E. Prophet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **208**, 369–380 (1932).

- [78] K. T. Jacob, S. Mukhopadhyay und S. Shukla, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 3081–3086 (1992).
- [79] G. Schwier, R. Dieckmann und H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 402–408 (1973).
- [80] R. Dieckmann und H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 1108–1115 (1975).
- [81] M. Schnehage, R. Dieckmann und H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86**, 1061–1065 (1982).
- [82] H. Schmalzried, W. Laqua und P. L. Lin, *Z. Naturforsch.* **34a**, 192–199 (1979).
- [83] M. Martin und H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 124–130 (1985).
- [84] H. Teuber und M. Martin, *Solid State Ionics* **95**, 17–22 (1997).
- [85] C. Reinke, *Einfluß elastischer Spannungen auf Thermodynamik und Kinetik fester Körper*, Dissertation, Universität Hannover, 1996.
- [86] O. Teller und M. Martin, *Solid State Ionics* **101-103**, 475–478 (1997).
- [87] O. Teller und M. Martin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1377–1380 (1997).
- [88] H. Beisswenger, M. Bober und G. Schumacher, *J. Nucl. Mat.* **21**, 38–52 (1967).
- [89] W. T. Petuskey und H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 611–617 (1981).
- [90] G. B. Stephenson, *Thermomigration in the Nickel Oxide-Cobalt Oxide System*, MS thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1978.

- [91] M. Martin, *Über die morphologische Stabilität von ebenen Phasengrenzen im binären Kobaltoxid und in Mehrkomponentensystemen*, Dissertation, Universität Hannover, 1984.
- [92] Y. E. Geguzin und M. A. Krivoglaz, *Migration of Macroscopic Inclusions in Solids*, Consultants Bureau, New York, 1973.
- [93] I. M. Lifshitz, A. M. Kosevich und Y. E. Geguzin, J. Phys. Chem. Solids **28**, 783–798 (1967).
- [94] H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. NF **33**, 111–128 (1962).
- [95] in: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Aufl., T. B. Massalski (Hrsg.), ASM International, 1992, Vol. 2.
- [96] G. Schwier, *Punktfehlstellen im thermodynamischen Gleichgewicht und ihre Beweglichkeiten für die Mischkristalle CoO-MgO und Co₂SiO₄-Mg₂SiO₄*, Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1973.
- [97] M. Monceau, C. Petot und G. Petot-Evans, Solid State Ionics **45**, 231–237 (1991).
- [98] S. A. Akbar, M. Kaburagi, H. Sato und R. Kikuchi, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 246–253 (1987).
- [99] S. K. Evans, E. A. Aitken und C. N. Craig, J. Nucl. Mat. **30**, 57–61 (1969).
- [100] C. Sari und G. Schumacher, J. Nucl. Mat. **61**, 192–202 (1976).
- [101] W. T. Petuskey, *Interdiffusion and Thermal Migration in Iron Aluminate Spinells*, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1977.
- [102] H. Reinhold, J. Phys. Chem. (A) **141**, 137–140 (1929).
- [103] H. Reinhold, Z. Elektrochem. **35**, 627–631 (1929).
- [104] H. Reinhold und R. Schulz, Z. Phys. Chem. (A) **164**, 241–276 (1933).

- [105] J. L. Crolet, Z. Naturforsch. **26a**, 907–914 (1971).
- [106] G. K. Williamson und R. M. Cornell, J. Nucl. Mat. **13**, 278–280 (1964).
- [107] W. Diez und J. Biersack, Phys. Stat. Sol. **32**, 247–261 (1969).
- [108] Y. Geguzin, S. S. Simeonov und V. M. Mostovi, Fiz. Tverd. Tela **13**, 100–106 (1971).
- [109] V. Tikare und E. A. Holm, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 480–484 (1998).

Lebenslauf

Name: Hauke Timm

Wohnort: Bangemannweg 7
30459 Hannover

Geburtsdatum: 25.01.1968

Eltern: Kurt Timm, geb. am 19.03.1941
Christel Timm (geb. Holzmann),
geb. am 12.10.1940

Schulausbildung: 1974 - 1978 Grundschole Bordesholm/Wattenbek
1978 - 1987 Max-Planck-Schule Kiel

Schulabschluss: 05/1987 allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst: 07/1987 - 06/1989 Soldat auf zwei Jahre
als Kraftfahrer beim JaboG 41 in Husum

Studium: 10/1989 - 04/1992 Grundstudium (Chemie/Diplom) an der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
04/1992 Vordiplomprüfung
04/1992 - 05/1995 Hauptstudium an der Christian-Albrechts-
Universität zu Kiel
07/1994 Diplom-Hauptprüfung (Chemie)
10/1994 - 05/1995 Diplomarbeit am Institut für
Anorganische Chemie der Christian-
Albrechts-Universität zu Kiel unter der
Anleitung von Prof. Dr. Hk. Müller-
Buschbaum zu dem Thema: „Synthese und
Kristallstrukturanalyse von Kupfer-
lanthanoidboraten“

Dissertation: 08/1995 - 12/1998 Arbeiten für die Dissertation im Lehrgebiet B
des Instituts für Physikalische Chemie
und Elektrochemie der Universität Hannover
unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. J. Janek

Berufl. Tätigkeit: 08/1995 - 02/1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Physikalische Chemie und Elektrochemie der
Universität Hannover
seit 03/1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Werkstoffkunde der Universität Hannover