

Elektrochemisch getriebene, innere Festkörperreaktionen in Magnesiowüstit

**Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Sybille Smolin

geb. 25.08.1970 in Hannover

Hannover 2001

Berichterstatter

Prof. Dr. H. Schmalzried

Mitberichterstatter

Prof. Dr. J. Janek

Tag der Einreichung

20.03.2001

Tag der mündlichen Prüfung

04.05.2001

„Man sollte dergleichen, versetzte der Hauptmann, nicht mit Worten abtun. Wie schon gesagt! Sobald ich Ihnen die Versuche selbst zeigen kann, wird alles anschaulicher und angenehmer werden.“

**Johann Wolfgang Goethe,
Die Wahlverwandtschaften**

Die vorliegende Dissertation ist in der Zeit von Januar 1997 bis März 2001 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Schmalzried angefertigt worden.

Im Gedanken steckt das Danken bereits mit drin, und diese innige Verwandtschaft im Wortursprung läßt sich übertragen, und die gesamte Arbeit als eine Danksagung verstehen, als eine Danksagung an den schließlich gutmütigen Stein, den ich in der Zwiesprache der manchmal zähen Bemühungen kennengelernt habe wie ein Gegenüber, und vor allem als Danke sagen an alle diejenigen, von deren Unterstützung und Hilfe die niedergeschriebenen Gedanken immerzu begleitet worden sind.

Als erstes möchte ich Prof. H. Schmalzried herzlich für die interessante Themenstellung und für seine verantwortungsbewußte Betreuung danken. Seine Fürsorge und Zuversicht sind mir bei meiner Arbeit eine große Stütze gewesen und seine vorausschauenden Anregungen immer eine neue Motivation und Herausforderung.

Ebenso dankbar bin ich Herrn Prof. J. Janek zum einen für die Übernahme des Korreferats und zum anderen vor allem für seine großartige (Nach-)Hilfsbereitschaft, die trotz viel eigener Arbeit nicht kleiner geworden und für mich von unschätzbarem Wert gewesen ist.

Von Herzen bedanke ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. D. Hesse für seine transelektronenmikroskopische Sicht der Dinge, die vielen wertvollen TEM-Bilder, die daraus entstanden sind und für die umfassenden Erläuterungen und Interpretationen zu diesen Abbildungen.

Darüber hinaus gilt mein bester Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, insbesondere Frau K. Majoni für ihre unzähligen einfallsreichen und tatkräftigen Hilfeleistungen und für das Halten der Stellung.

Herrn Dipl.-Phys. Axel Scheibe schulde ich Dank und ein Bier für die virtuosen C-Programmierungen, die so manche numerische Einsicht ermöglicht und mich sehr beeindruckt haben.

In der gebotenen Kürze möchte ich mich bei Herrn Dr. rer. nat. Carsten Korte dafür bedanken, daß er sich mit der Klarheit seines Denkens und seinem riesengroßen Wissen auch meinen Transportproblemen angenommen hat.

Für seine zuverlässige und allumfassende Hilfsbereitschaft bedanke ich mich aufrichtig bei Herrn Dipl.-Chem. Bjoern Luerßen und auch dafür, daß wir es gemeinsam „am aller schwersten haben“ konnten.

Frau Dipl.-Math. Monika Hinz möchte ich von Herzen für ihr immer offenes Ohr bei großen und kleinen und insbesondere mathematischen Problemen danke sagen.

Vor allem für zahlreiche thermodynamische Grundlagendiskussionen beim Tee danke ich Herrn Dr. rer. nat. Roderich Röttger und Herrn Dr. rer. nat. Götz Langer.

Für ihre Unterstützung beim Umgang mit einem Computerbetriebssystem, das seinerseits so manche (Druck-)Aufträge nicht so unterstützt hat, wie es das hätte sollen, bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. Jörn Henning, Herrn Dipl.-Phys. Jochen Vogt und bei Frau Dr. rer. nat. Anja Backhaus-Ehlert. Ohne Eure Hilfe hätten die Exemplare der Arbeit niemals fertiggestellt werden können.

Herrn Dipl.-Chem. Martin Vennekamp und Herrn Dipl. Chem. Marcus Rohnke gilt mein ausgesprochener Dank für ihre Hilfestellung beim Enträtseln der Bedienungssoftware der CCD-Kamera.

Herzlich danke ich Robert Schlögl für die Gespräche mit ihm, die mir so manchen neuen Einblick verschafft haben.

Bei Herrn W. Ribbe, der auf zauberhafte Weise verflixte Geräte wieder in Ordnung gebracht hat, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Hannes möchte ich von Herzen dafür danke sagen, daß er sich oft meinen Rechnungen angenommen hat. Eien kompetenteren Ansprechpartner in Sachen Matematik kann ich mir gar nicht vorstellen.

Ronald danke ich für seine Geduld und dafür, daß er mir immer geholfen hat, mich mit den kleinen und großen Enttäuschungen und Unzufriedenheiten freundlich auszusöhnen.

Unbeschreiblicher Dank gilt meinen lieben Eltern

Summary

Sybille Smolin

Electrochemical induced internal solid state reactions in magnesiowustite

Key words: *Solid state reactions, electrochemistry, pattern formation*

Transport processes in an electric potential gradient can cause a partial demixing of a ternary oxide (A,B)O starting from a homogeneous state. This demixing will occur if the mobilities of the two cations are not equal. A spatially varying composition of the solid implies a corresponding variation of the electric conductivities and hence of the transport coefficients. With spatially varying conductivities of the material the electric and ionic partial current densities will diverge under the constraint of a constant total current. This divergence will have a decomposition reaction as consequence in mixed conducting ionic crystals due to mass conservation. This internal electrolysis associated with formation of new phases will enhance the degree of inhomogeneity resulting in a kind of autocatalysis. Demixing and the electrochemically induced inner solid state reaction amplify each other with this kind of feed back.

In this study the electrochemically induced demixing of the cations and the inner electrolysis have been verified experimentally using homogenous magnesiowustite single crystals as starting material. Internal oxidation causes the precipitation of fine particles of MgFe_2O_4 in a (Mg,Fe)O matrix; the reduction process on the other hand leads to dissolution of these spinel particles. It has been demonstrated that the process associated with electrochemically induced demixing and inner reactions may lead to the development of a periodic precipitation pattern. The formation of the periodic pattern has been followed *in situ* by optical microscopy in a special set-up suitable for the necessary high temperatures. Based on these results several conclusions concerning the mechanism of pattern formation could be drawn.

The various experimental results in this work comprising demixing, internal redox reactions and pattern formation are discussed in the frame of different theoretical models.

Zusammenfassung

Sybille Smolin

Elektrochemisch getriebene, innere Festkörperreaktionen in Magnesiowüstit

Schlagwörter: *Festkörperreaktionen, Elektrochemie, Musterbildung*

Unter der Voraussetzung, daß sich die Beweglichkeiten der beiden Kationen voneinander unterscheiden, führen in ternären Oxiden der Form (A,B)O die durch Wirkung eines elektrischen Potentialgradienten einsetzenden Transportvorgänge zu einer partiellen Entmischung des zuvor homogenen Festkörpersystems. Mit der Zusammensetzung des Kristalls hängen seine Leitfähigkeitseigenschaften unmittelbar zusammen. Ist die Zusammensetzung ortsabhängig, so gilt dasselbe für die Transportkoeffizienten. Sobald sich allerdings die Leitfähigkeiten des Materials mit dem Ort ändern und dadurch elektronische und ionische Teilstromdichten bei gleichbleibendem Gesamtstromdurchgang divergieren, muß es in gemischtleitenden Ionenkristallen aufgrund der Massenerhaltung zu Zersetzungsreaktionen im Inneren des Festkörpers kommen. Diese innere Elektrolyse und Ausscheidungsbildung erhöht andererseits wiederum den Grad der Inhomogenität und treibt sich dadurch gewissermaßen selbst voran. Der Entmischungsvorgang und die elektrochemisch erzwungene, innere Festkörperreaktion verstärken sich wechselseitig.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die beiden über eine anhaltende Gleichstrombelastung induzierten Prozesse der Kationenentmischung und inneren Elektrolyse in ursprünglich homogenen Magnesiowüstiteinkristallen experimentell zu bestätigen. Die innere Oxidation verläuft dabei unter Ausbildung fein verteilter MgFe_2O_4 -Ausscheidungen in der (Mg,Fe)O-Matrixphase, wogegen die Reduktion mit der Auflösung der Spinellpartikel einhergeht. Gleichzeitig kann erstmals gezeigt werden, daß das Zusammenspiel und die Selbstverstärkung von elektrochemisch getriebener Entmischung und innerer Reaktion zu der Entwicklung eines periodischen Ausscheidungsmusters führt. Im Rahmen der Untersuchungen ist es möglich gewesen, die Entstehung dieser Struktur trotz der für die Transportvorgänge in oxidischen Festkörpern erforderlichen, hohen Temperaturen in einem *in situ* Polarisationsexperiment unter einem optischen Mikroskop zeitlich mitzuverfolgen und aus der Beobachtung Schlüsse hinsichtlich eines zugrundeliegenden Bildungsmechanismus‘ zu ziehen.

Insgesamt werden in der vorliegenden Arbeit zu den im elektrochemischen Experiment auftretenden Phänomenen Entmischung, innere Redoxreaktionen und Musterbildung verschiedene Erklärungsmodelle zur Diskussion gestellt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	i
1 Einleitung	1
2 Phänomenologische Transporttheorie	7
2.1 Verknüpfung von Struktur-und Bauelementen	8
2.2 Isotherme Transportprozesse	9
3 Struktur und Thermodynamik des ternären Systems (Mg,Fe)O	15
3.1 Kristallographische und defektthermodynamische Merkmale	15
3.2 Zustandsdiagramm	18
4 Innere Oxidation	23
4.1 Kinetik der inneren Oxidation am Beispiel (Mg,Fe)O	25
4.2 Abweichung vom idealisierten Modell und Liesegangphänomen	32
4.3 Identifikation der Strukturen und morphologische Aspekte	40
5 Aufbau und Durchführung der elektrochemischen Experimente	45
5.1 <i>Ex situ</i> Experiment	46
5.2 <i>In situ</i> Experiment.	49
6 Experimentelle Ergebnisse	53
6.1 Entmischungs- und Reaktionsphänomene im Volumen	54
6.1.1 Homogene Ausgangskristalle.	54
6.1.2 Voroxidierte Ausgangskristalle.	60
6.2 Ausbildung periodischer Muster	65
6.2.1 Beschreibung der periodischen Struktur und ihrer Entwicklung	65
6.2.2 Untersuchung der periodischen Struktur mit dem Transmissions- elektronenmikroskop	72

7 Entmischung im von außen vorgegebenen Potentialgradienten.	79
7.1 Kinetische Entmischung, vergleichende Literaturübersicht	82
7.2 Annahmen zur Modellbildung.	84
7.3 AO mit B_2O_v -Dotierung ohne Korrelationseffekte	85
7.3.1 Formaler Ansatz zur Entwicklung des Entmischungsprofils	85
7.3.2 Vergleich mit dem Experiment	91
7.3.3 Diffusionskoeffizienten in MgO, Literaturübersicht	95
7.4 AO mit B_2O_3 -Dotierung unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten	99
7.4.1 Formale Ausgangsüberlegungen zum Entmischungsprofil	99
7.4.2 Majoritätsfehlordnung und mikroskopische Theorie (Fünf- Frequenzen-Modell).	102
7.4.3 Vergleich mit dem System des eisendotierten MgO, diskursive Literaturübersicht zur Defektstruktur	110
7.5 BO-Dotierung in AO mit der Möglichkeit eines Valenzwechsels von BO zu B_2O_3	119
8 Elektrochemisch getriebene, innere Festkörperreaktionen	125
8.1 Elektrische Leitfähigkeit im System (Mg,Fe)O	126
8.2 Die elektrochemische Zelle $Pt, O_2(g) \mid AO \mid (A_{0.99}B_{0.01})O \mid Pt, O_2(g)$ unter Gleichstrombelastung	135
8.3 Spinellbildung in Kathoden- und Spinellauflösung in Anodennähe, elektrochemisch getriebene Redoxreaktionen im System (Mg,Fe)O	151
9 Periodisches Ausscheidungsmuster im elektrochemischen Transport- experiment.	159
9.1 Modellvorstellung zur Entstehung der periodischen Struktur.	160
9.2 Formaler Ansatz	169
Anhänge	177
A1 Potentialverläufe ($\nabla\mu_{h^+}, \nabla\mu_{v^{2-}}$) bei reversiblen Gas/Pt-Elektroden in einem halbleitenden Oxid.	177

A2 Berechnung der Gleichgewichtsmolenbrüche der Dimer- und Trimerassoziat in Abb. 7.3	178
A3 Formulierung der phänomenologischen Transportkoeffizienten über das Fünf-Frequenzen-Modell	179
A4 Entmischungsparameter bei starken Bindungskräften zwischen dreifach positiven B-Dotierungsionen und Kationenleerstellen	179
A5 Entmischungsparameter bei schwachen Bindungskräften zwischen dreifach positiven B-Dotierungsionen und Kationenleerstellen	181
A6 Vergleich der vier verschiedenen Defektmodelle mit den experimentellen Oxidationsgrad-Sauerstoffaktivität-Wertepaaren, die für das System (Mg,Fe)O von N. Hilbrand und M. Martin erhalten worden sind	183
A7 Entmischungsparameter unter Miteinbeziehung von Korrelations- effekten und einem Valenzwechsel des B-Dotierungsions von B^{2+} nach B^{3+} . . .	186
A8 Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit des Entmischungsparameters	190
A9 Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte	195
Literaturverzeichnis	197

Abkürzungen und Symbole

Lateinisch

a_i	Gitterkonstante des Materials i
a_i	thermodynamische Aktivität der Teilchenart i
\bar{B}	vom Beugungsbild herausgegriffene Ebene des reziproken Gitters
\tilde{C}	Integrationskonstante
c_i	Konzentration der Teilchenart i
\bar{c}_i	normierte Konzentration der Teilchenart i
D_i	Selbstdiffusionskoeffizient der Spezies i
D_i^*	Tracerdiffusionskoeffizient der Spezies i
\tilde{D}_i	chemischer Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i
E_{Diff}	Aktivierungsenergie der Diffusionskoeffizienten
e_1, e_2	Abkürzung für bestimmte Sprungfrequenzverhältnisse
EMK	elektromotorische Kraft
F	Faradaykonstante
f_V	geometrischer Faktor
ΔG	freie Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
H_M	Migrationsenthalpie
H_S	Schottkybildungsenthalpie
h, k, l	Millersche Indizes
$[i]$	Gleichgewichtsaktivität bzw. Gleichgewichtsmolenbruch der Spezies i
i_{ges}	Gesamtstromdichte
j_i	Flußdichte der Teilchensorte i
\bar{j}_i	auf eine Standardkonzentration bezogene Flußdichte der Spezies i
K	$(K_{\text{Ox}}, K^\times, K', K_{\text{O}_2}, K_1, K_2, K_3)$ jeweils auf eine im Text angegebene Reaktionsgleichung bezogene Gleichgewichtskonstante

k_1, k_2, k_3	verschiedene Integrationskonstanten
k_p	parabolische Wachstumskonstante
L	Kameralänge
L_{ij}	Bauelementtransportkoeffizient (Element ij der Transportkoeffizientenmatrix)
l_{ij}	Strukturelementtransportkoeffizient
l_A, l_Z	Proportionalitätsfaktoren
N_A	Avogadrokonstante
n_i	Stoffmenge der Teilchenart i
O_{Pr}	Probenoberfläche
p	Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
R	allgemeine Gaskonstante
R_i	Im Beugungsbild Abstand zwischen Grundreflex und einem Beugungsreflex i
r	Sprungweite
\dot{r}_i	Bildungsrate der Teilchenart i
T	Temperatur
t	Zeit
t_i	Überführungszahl der Spezies i
U	elektrische Spannung
u_i	elektrische Beweglichkeit der Teilchensorte i
V_M	Molvolumen
V_{Pr}	Probenvolumen
v_i	Geschwindigkeit der Teilchenart i
X_i	verallgemeinerte thermodynamische Kraft des Teilchentransports
x_i	Molenbruch der Spezies i
x_0	Ausgangsmolenbruch der Dotierungionen
y	Konstante aus dem Fünf-Frequenzen-Modell
z	Ortskoordinate, z^K : Ortskoordinate im Kristallsystem, z^L : Ortskoordinate im Laborsystem
z_i	Ladungszahl der Teilchenart i
z_i^*	scheinbar effektive Ladung der Teilchenart i

Griechisch

α	Oxidationsgrad
γ	Übersättigungsparameter
δ	Abweichung von der idealen Stöchiometrie
ε	Entmischungsparameter
η_i	elektrochemisches Potential der Spezies i
Λ_i	Transportkoeffizient von Komponenten
λ_e	Wellenlänge der Elektronen
λ_{ij}	jeweils aus dem Fünf-Frequenzen-Modell hervorgehender Proportionalitätsfaktor in L_{ij}
μ_i	chemisches Potential der Spezies i
ν	stöchiometrischer Faktor, auch Ladungszahl
ξ	ausgezeichnete Ortskoordinate
σ	Entropieproduktion
σ_i	spezifische Teilleitfähigkeit der Spezies i
φ	inneres elektrisches Potential
χ	Inversionsgrad
ω_i	atomare Sprungfrequenz

Indizes

α, β	Phasenbezeichnung
-----------------	-------------------

Kapitel 1

Einleitung

Die Elektrochemie fester Körper ist von der konventionellen Elektrochemie wäßriger Lösungen in mancher Hinsicht verschieden, obwohl prinzipiell dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß in wäßrigen Systemen der Ort der elektrolytischen Stoffumsetzungen allein auf die Grenzflächen zu den Elektroden beschränkt ist. In Festkörpern hingegen können durch die Strombelastung unter bestimmten Bedingungen auch im Inneren des Elektrolyten chemische Reaktionen induziert und der Kristall dadurch inwendig elektrolysiert werden. Die Zersetzungsprodukte entstehen dann zwischen den Elektroden im Volumen des Festkörpers. Man spricht von elektrochemisch getriebenen, inneren Reaktionen, zu denen im Gegensatz zu anderen, durch chemische Potentialgradienten hervorgerufene Festkörperreaktionen (siehe z.B. [1]) bislang nur vereinzelte Untersuchungen vorhanden sind [2], [3], [4]. Zu ihnen soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern.

Grundsätzlich ist das Auftreten auf elektrochemischem Weg induzierter Festkörperreaktionen an zwei Voraussetzungen gebunden: Erstens muß das Material sowohl elektronische als auch ionische Leitfähigkeitseigenschaften aufweisen, und zweitens müssen sich durch eine Inhomogenität im Kristall die Anteile dieser beiden Teilstromdichten am divergenzfreien Gesamtfluß lokal ändern. Aufgrund der Massenerhaltung kommt es dann notwendigerweise zu einer Stoffumsetzung. Mit der Divergenz der zwei Teilflüsse geht notwendigerweise ein partieller Wechsel des Ladungstransports von elektronischen auf ionische Ladungsträgerspezies oder umgekehrt einher, der in Anlehnung an die in der Halbleiterphysik und -technik gebräuchlichen Begriffe als (n-i)- bzw. (p-i)-Übergang bezeichnet werden kann, wobei i für ionisch steht [2]. Anders allerdings als in dotierten Halbleitern, bei denen eine Umstellung von der einen auf die andere Form der elektronischen Leitfähigkeit das Gitter des Festkörpers nicht betrifft, geht eine elektrochemisch herbeigeführte Reaktion im Gebiet eines (n/p-i)-Übergangs mit einer Änderung der Anzahl Gitterplätze einher. Zwangsläufig kommt es zur Zerstörung der Kristallmatrix und zur Ausscheidungsbildung, d.h. zur innerlichen Entwicklung einer weiteren Phase. Folglich bestimmen so verschiedene kinetische Aspekte wie Transportprozesse, die Relaxation von Punktdefekten sowie Keimbildungs- und Wachstumsvorgänge die Gesamtgeschwindigkeit innerer Festkörperreaktionen [2]. Das Wachstum der Einschlüsse erfolgt innerhalb einer festen Phase und ist damit von elastischen Verspannungen – in der Kristallmatrix und in den Ausscheidungen selbst – begleitet, die maßgeblichen Einfluß auf die Morphologie der entstehenden Partikel nehmen.

Ionenkristalle weisen prinzipiell beide Leitfähigkeitstypen auf, wobei die Anteile ionischer und elektronischer Leitfähigkeit weit auseinander liegen können und sich durch experimentelle Bedingungen verändern lassen. Im weiteren Sinne können Ionenkristalle somit immer als gemischte Leiter gelten, so daß sie sich für die Untersuchung der inneren, elektrochemisch getriebenen Reaktionen anbieten.

Die einfachsten Ionenverbindungen sind binär. Setzt man chemisches Gleichgewicht mit der den Kristall umgebenden (Ofen-)Atmosphäre voraus, so weist ein binäres System bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck keinen thermodynamischen Freiheitsgrad mehr auf. Unter der Annahme reversibler Elektrodenprozesse läßt sich daher die geforderte Inhomogenität des Materials, aus der die Divergenz der Teilstromdichten folgt, nur dann erzielen,

wenn neben der angelegten Spannung auch ein Potentialgefälle einer der beiden Kristallkomponenten in der Probenumgebung aufrechterhalten und damit dem Festkörper aufgeprägt wird. Ternäre Systeme als niedrigste Mehrkomponentensysteme besitzen hingegen, wenn Druck und Temperatur sowie eine der drei Komponentenaktivitäten über die Versuchsbedingungen fixiert sind, bereits eine Varianz bezüglich der Zusammensetzung. Dies bedeutet beispielsweise für eine oxidische Verbindung der Form $(A,B)O$, daß es durch die Teilchenflüsse, die über die angelegte elektrische Spannung hervorgerufen werden, zu einer Entmischung des Mischkristalls kommen kann, und zwar auch wenn in der umgebenden Gasatmosphäre der Sauerstoffpartialdruck gradientenfrei vorgegeben ist. Das System wird unter der Gleichstrombelastung inhomogen, und die Voraussetzungen für eine elektrochemisch induzierte Reaktion sind dann gegeben.

Bei anhaltendem Stromdurchgang und ausreichender Antriebskraft wird zeitlich parallel zu dem Entmischungsvorgang eine Zersetzungsreaktion stattfinden. Diese innere Elektrolyse ist zugleich jedoch von einer Erhöhung des Inhomogenitätsgrades begleitet. Dadurch wird wiederum die elektrolytische Reaktion vorangetrieben u.s.w.. Entmischung und Zersetzung begünstigen sich gegenseitig. Sich selbst verstärkende oder autokatalytische Prozesse führen in weit vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand ausgelenkten Systemen zu Selbstorganisation und Strukturbildung, sofern die induzierten Relaxationsvorgänge mathematisch von nichtlinearen Gleichungen beschrieben werden. Dies sind wenig einschränkende Bedingungen. Dementsprechend kommen Musterbildungen, die aus einer nichtlinearen Dynamik hervorgehen, in allen Bereichen der Natur vor. Das eindrucksvollste Beispiel zur Selbstorganisation ist in ihrer faszinierenden Vielfalt die belebte Natur selbst – angefangen bei den Stoffwechselvorgängen einer einzelnen Zelle bis hin zum Zusammenspiel ganzer Ökosysteme. In demgegenüber vergleichsweise einfachen Reaktions-Diffusions-Systemen findet man neben chemischen Wellen z.B. der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion auch stationäre Strukturbildungen. Hierzu zählen u.a. die in erster Linie in kolloidalen Lösungen [5], [6] gefundenen, aber wie jüngst gezeigt werden konnte, auch in Festkörpersystemen nach einem ähnlichen Mechanismus auftretenden [7] und nach ihrem Entdecker benannten Liesegangringe.

Naheliegender läßt sich vermuten, daß die positive Rückkopplung zwischen Entmischung und elektrochemisch getriebener, innerer Redoxreaktion im ternären Ionenkristall unter Gleich-

strombelastung ebenfalls zur Ausbildung einer periodischen Nichtgleichgewichtsstruktur führt. In der vorliegenden Arbeit soll diesem prinzipiellen Gedanken erstmals gezielt nachgegangen und versucht werden, im Experiment eine Bestätigung der Überlegungen zu finden. Tatsächlich ist es gelungen, über eine innere, elektrolytische Zersetzungsreaktion hervorgehende, periodische Ausscheidungsmuster zu finden und ihre Entwicklung mit Hilfe eines *in situ* Polarisationsexperimentes auf durchlichtmikroskopische Weise zu verfolgen.

Die Untersuchungen sind an Magnesiumoxideinkristallen mit einer 1%-igen Eisen(II)oxid-Dotierung durchgeführt worden. Durch die erzwungene, innere Oxidation entstehen in der Magnesiowüstitmatrix feinverteilte $MgFe_2O_3$ -Spinelleinschlüsse. Für die Wahl des Materials sprechen verschiedene Gesichtspunkte: 1. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit bei hohen Temperaturen und unter oxidierenden Bedingungen sind Oxide als keramische Werkstoffe von großem technischen Interesse. Sie werden z. B. als Feuerfestbaustoffe oder in elektrischen Schaltkreisen als Widerstände, Dielektrika, Ferroelektrika oder Isolatoren verwendet. Die Funktion und die Lebensdauer in solchen Anwendungen wird von ihren mechanischen und von ihren Transporteigenschaften bestimmt. Beide Kriterien werden in entscheidendem Maß von Einschlüssen verändert. Daher ist es wichtig, ausreichende Kenntnisse über die Bedingungen zu erhalten, bei denen es zur Ausscheidungsbildung kommt. Dazu kann auf Arbeiten zurückgegriffen werden, die innerhalb von Mischoxiden des Typs (A,B)O eine Entwicklung feindisperser Partikel sauerstoffreicher Phasen behandeln. In diesen Untersuchungen werden die inneren Reaktionen allerdings nicht auf elektrochemischem Weg induziert, sondern jeweils durch isotherme Änderung der Sauerstoffaktivität hervorgerufen, die dem Kristall über die umgebende Gasatmosphäre aufgeprägt werden kann [8], [9] [10]. 2. Erdalkalioxide besitzen eine einfache, kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur, und sie lassen sich als relativ große Einkristalle züchten, so daß sie sich für die Untersuchung prinzipieller, kinetischer Fragestellungen als Modellsubstanzen anbieten. Anders als bei Verwendung der ebenfalls kubisch flächenzentrierten Alkalihalogenide läßt sich das chemische Potential der nichtmetallischen Komponente über die Gasumgebung des oxidischen Festkörpers auf einfache Weise einstellen. Insbesondere ein Arbeiten in Luft erleichtert den experimentellen Aufwand. 3. Magnesiumoxid ist aufgrund seiner technischen Relevanz vielfach untersucht worden. Diese umfangreichen Literaturergebnisse können als Basis für das Verständnis weiterführender Experimente dienen, allerdings sind die verschiedenen Arbeiten bezüglich der genauen Defektstruktur so-

wie der Diffusionskoeffizienten untereinander oft widersprüchlich. Die Ursachen hierfür liegen zum einen bei den hohen erforderlichen Temperaturen, mit denen die Experimente im allgemeinen durchgeführt werden müssen, und zum anderen daran, daß MgO-Kristalle nicht frei von Verunreinigungen hergestellt werden können. Fremdionen dominieren wegen der überaus geringen Eigenfehlordnung des Materials die Transporteigenschaften. Eine häufige Verunreinigung in MgO sind Eisenionen. Sie werden nicht nur während der Kristallzucht, sondern auch beim technischen Einsatz des Materials über die Anwendung selbst eingetragen.

Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Ausscheidungsvorgänge sollen auf Grundlage der irreversiblen Thermodynamik diskutiert und interpretiert werden. Daher wird im ersten Abschnitt eine kurze Einführung in die lineare Transporttheorie gegeben. Nach einer Charakterisierung des ternären Festkörpersystems (Mg,Fe)O (Kapitel 3) befaßt sich Abschnitt 4 mit dem Prozeß der inneren Oxidation, wobei die Reaktion in diesem Fall zunächst allein durch einen zwischen Mischkristall und umgebender Gasatmosphäre bestehenden Gradienten des Sauerstoffpotentials hervorgerufen wird. Eigene Resultate werden ausführlich von Literaturergebnissen ergänzt. In den sich anschließenden Kapiteln erfolgt die Darstellung von Aufbau und Durchführung der eigentlichen elektrochemischen Experimente sowie die Wiedergabe der erhaltenen Beobachtungen. Die Versuchsergebnisse lassen sich dazu gliedern in 1. Entmischungsvorgänge, 2. elektrochemisch getriebene, innere Reaktionen und 3. in die Bildung eines periodischen Ausscheidungsmusters. In dieser Reihenfolge greifen die drei nächsten Kapitel (7 bis 9) für sich jeweils eine Beobachtung einzeln heraus und bemühen sich um eine Erklärung des beobachteten Phänomens.

Kapitel 2

Phänomenologische Transporttheorie

Die irreversible Thermodynamik erweitert die Konzepte der klassischen Thermodynamik auf Nichtgleichgewichtsvorgänge und trifft damit Aussagen über den zeitlichen Ablauf von Prozessen. Sie vereinigt die Thermodynamik des Gleichgewichtszustandes mit der Kinetik, wobei gefordert wird, daß die Beziehungen zwischen den thermodynamischen Variablen auch außerhalb des Gleichgewichtes gelten, was dem Prinzip des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts entspricht. Es setzt voraus, daß jedes Volumenelement während des Ablaufs eines Vorgangs nur Zustände durchläuft, die das isolierte Volumenelement im Gleichgewicht annehmen würde. Durch statistische Überlegungen läßt sich dieses Konzept verifizieren. Man kann zeigen, daß sich in gradientenbehafteten Nichtgleichgewichtssystemen kleine Volumina (die jedoch noch ausreichend groß für eine statistische Behandlung sind) für sich genommen ins Gleichgewicht setzen, sofern die an ihren Rändern eingestellte Potentialdifferenz klein gegen RT ist. Damit wird die globale Reversibilität der klassischen Thermodynamik durch eine lokale ersetzt. Als Teildisziplin stellt die phänomenologische Transporttheorie den Bezug

zwischen den Flüssen, die ein allgemeines Merkmal irreversibler Prozesse sind, und den ursprünglichen Kräften her.

Anhand eines binären Oxids der Form (A,B)O sollen die Zusammenhänge im folgenden für den isothermen Fall entwickelt und für die Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Vorgänge in eisenoxiddotiertem MgO bereitgestellt werden.

2.1 Verknüpfung von Struktur- und Bauelementen

Strukturelemente sind die einen kristallinen Festkörper konstituierenden, mikroskopischen Bestandteile. Allgemein werden reguläre und irreguläre Strukturelemente nach Kröger-Vink durch das Symbol S_p^q charakterisiert, wobei S das Strukturelement im Untergitter p mit der auf das ungestörte Kristallgitter bezogenen Ladung q ist. Die relative Ladung eines neutralen Strukturelements wird mit \times , eines einfach negativen mit $'$ und eines einfach positiven mit \bullet abgekürzt. Höher geladene Strukturelemente werden durch die entsprechend Vielfachen der Symbole $'$ und \bullet gekennzeichnet.

Eisendotiertes MgO, wie es bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit verwendet worden ist, soll im weiteren allgemeiner als AO mit B_2O_v -Dotierung behandelt werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Homogenitätsbereich des Matrix- und des Dotierungsoxids, verschwindend klein ist, daß sich also das Mengenverhältnis von Anionen zu Kationen quasi nicht ändern kann. Damit läßt sich das ternäre System A-B-O auf ein quasibinäres reduzieren, und z.B. die beiden Oxide AO und B_2O_v lassen sich als Komponenten betrachten. Neben der Substitutionsfehlordnung (B-Kationen auf A-Plätzen) und der hohen elektronischen Fehlordnung (p-Halbleiter) wird angenommen, daß Schottkydefekte vorliegen, jedoch sei die Eigenfehlordnung von reinem AO minimal. Folgender Satz von Strukturelementen ist dann zur Beschreibung des Oxids vernünftig, wenn Assoziationen zwischen Defektelektronen h_v^\bullet und Kationenleerstellen V_A'' sowie Elektronen e_c' und Anionenleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ ausgeschlossen werden können. Grundsätzlich ist es allerdings nur auf experimentellem Weg möglich, Defektstrukturen zu überprüfen.

$$\begin{array}{llll}
A_A^x & B_A^{v-2} & V_A'' & : \text{Kationenuntergitter} \\
O_O^x & V_O'' & & : \text{Anionenuntergitter} \\
e_V^x & h_V^\bullet & & : \text{Valenzband} \\
e'_C & h_C^x & & : \text{Leitungsband}
\end{array} \quad (2-1)$$

Strukturelemente können dem Kristallverband nicht ohne Einschränkung zugefügt werden, da für jedes Teilgitter im Festkörpervolumen die Gesamtzahl der besetzten und unbesetzten regulären und nicht regulären Gitterplätze konstant sein muß, d.h. es gilt streng eine Platzbilanz. Durch geeignete Kombination verschiedener Strukturelemente zu sogenannten Bauelementen wird die Platzbilanz automatisch erfüllt, so daß sich Bauelemente unabhängig voneinander in den Kristall integrieren lassen. Die Gruppierungen der Strukturelemente der Liste (2-1) führen insgesamt zu folgenden relativen Bauelementen

$$\begin{array}{llll}
A^{2+} & := & [A_A^x - V_A''] & : \text{reguläres } A^{2+}\text{-Kation} \\
B^{v+} & := & [B_A^{v-2} - V_A''] & : B^{v+}\text{-Dotierungskation} \\
V^{2-} & := & [V_A'' - A_A^x] & : \text{Bauelement Leerstelle} \\
O^{2-} & := & [O_O^x - V_O''] & : \text{reguläres } O^{2-}\text{-Anion} \\
h^\bullet & := & [h_V^\bullet - e_V^x] & : \text{freies Defektelektron} \\
e' & := & [e'_C - h_C^x] & : \text{freies Elektron}
\end{array} \quad (2-2)$$

Die formale Beschreibung der Transportvorgänge im nächsten Abschnitt bezieht sich in erster Linie auf diese Bauelemente.

2.2 Isotherme Transportprozesse

Wirken auf bewegliche Teilchen i in einem System die treibenden Kräfte X_i , dann werden dadurch die Flüsse j_i erzeugt, die einen thermodynamisch irreversiblen Transportvorgang allgemein kennzeichnen. Irreversible Prozesse werden durch die Bildung von Entropie charakterisiert. Mit der Annahme, daß die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand jeweils nur ge-

ring sind und deshalb die thermodynamischen Zustandsgrößen definiert bleiben, gilt für die Entropieproduktion σ eines isothermen Prozesses die Beziehung

$$\sigma \cdot T = \sum_1^n j_i X_i \quad (2-3)$$

Die Flüsse j_i können unter der Voraussetzung, daß die thermodynamischen Kräfte X_i nicht zu groß sind, in der Form eines linearen Ansatzes definiert werden

$$j_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (2-4)$$

Die Proportionalitätsfaktoren L_{ik} werden phänomenologische Transportkoeffizienten genannt. Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Teilchensorten sind dafür verantwortlich, daß nicht nur die eine korrespondierende Kraft X_i , die auf die jeweilige Spezies i direkt wirkt, sondern zusätzlich dazu auch die treibenden Kräfte der übrigen Teilchensorten im System einen Transport der betreffenden Teilchenart i hervorrufen. Dieser Sachverhalt wird als Kreuz- oder Korrelationseffekt und die gemischten Transportkoeffizienten L_{ik} entsprechend als Kreuzkoeffizienten bezeichnet und von den sogenannten Diagonalkoeffizienten L_{ii} unterschieden.

Sofern elastische Verspannungen keine Rolle spielen, entsprechen die linear zu den Teilchenflüssen assoziierten thermodynamischen Kräfte im isothermen Transportexperiment dem negativen Gradienten der jeweiligen elektrochemischen Potentiale η_i

$$X_i = -\nabla \eta_i \quad (2-5)$$

In bezug auf ein B_2O_v -dotierte Oxid AO und die unter (2-2) aufgeführten Bauelemente ergibt sich formal ein System aus fünf Transportgleichungen. Der Fluß der Bauelemente entfällt, da er aufgrund der Platzbilanz der Summe der beiden kationischen Flüsse entspricht.

$$j_{A^{2+}} + j_{B^{v+}} = j_{V^{2-}} \quad (2-6)$$

Sofern keine Korrelationseffekte mit den ionischen Untergittern existieren (oder $L_{eA}=L_{hA}$ und $L_{eB}=L_{hB}$), sind die Flüsse von Elektronen und Elektronenlöchern nicht linear unabhängig voneinander, und das Transportverhalten des Oxids bleibt vollständig charakterisiert, wenn einer der beiden elektronischen Flüsse aus dem System relevanter Flußgleichungen eliminiert wird. Die Potentialgradienten von Elektronen und Defektelektronen sind über das elektronische Gleichgewicht miteinander verbunden

$$\begin{aligned} e' + h^\bullet &= 0 \\ K_{El} &= [e'] \cdot [h^\bullet] \\ \nabla \eta_{e'} &= -\nabla \eta_{h^\bullet} \end{aligned} \quad (2-7)$$

Die beiden Flüsse sind damit direkt proportional zueinander: $j_{e'} = C \cdot j_{h^\bullet}$, wobei man für die

Konstante $C = \frac{L_{ee} - L_{eh}}{L_{he} - L_{hh}}$ erhält, oder für den Fall, daß die gemischten Transportkoeffizienten

vernachlässigt werden können, $C = -\frac{L_{ee}}{L_{hh}}$.

Die beiden Kräfte $-\nabla \eta_{A^{2+}}$ und $-\nabla \eta_{B^{v+}}$ sind in dem ternären Stoffsystem prinzipiell voneinander unabhängig. Die abhängige, dritte Kraft $-\nabla \eta_{O^{2-}}$, sowie der zu ihr linear assoziierte Fluß $j_{O^{2-}}$ fallen in dem betrachteten, speziellen Fall für die Beschreibung des Transportproblems weg, da die Oxidationen in dem kristallinen Material AO gegenüber den beiden Kationen als nahezu unbeweglich angenommen werden sollen, so wie es für MgO tatsächlich zutrifft. Die Transportvorgänge können damit durch die Flüsse der drei Bauelemente Matrixkation A^{2+} , Dotierungion B^{v+} und Elektronenloch h^\bullet wiedergegeben werden. Zur besseren Übersichtlichkeit soll in den Flußgleichungen auf die Angabe der Ladungen in den Indizes der Transportkoeffizienten verzichtet werden.

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}} &= -L_{AA} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{AB} \nabla \eta_{B^{v+}} - L_{Ah} \nabla \eta_{h^\bullet} \\ j_{B^{v+}} &= -L_{BA} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{BB} \nabla \eta_{B^{v+}} - L_{Bh} \nabla \eta_{h^\bullet} \\ j_{h^\bullet} &= -L_{hA} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{hB} \nabla \eta_{B^{v+}} - L_{hh} \nabla \eta_{h^\bullet} \end{aligned} \quad (2-8)$$

Da an jedem Ort des Kristalls lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen wird, lassen sich die Gradienten der elektrochemischen Potentiale der beiden ionischen Bauelemente über die Reaktionen $A^{2+}=A(m)+h^\bullet$ und $B^{v+}=B(m)+v h^\bullet$ aufspalten in

$$\begin{aligned}\nabla\eta_{A^{2+}} &= \nabla\mu_{A(m)} + 2\nabla\eta_{h^\bullet} \\ \nabla\eta_{B^{v+}} &= \nabla\mu_{B(m)} + v\nabla\eta_{h^\bullet}\end{aligned}\quad (2-9)$$

wobei $\nabla\mu_{i(m)}$ den chemischen Potentialgradienten der zugeordneten metallischen Komponente bezeichnet. Für die Flußgleichungen (2-8) folgt durch diese Substitution

$$\begin{aligned}j_{A^{2+}} &= -L_{AA}\nabla\mu_{A(m)} - L_{AB}\nabla\mu_{B(m)} - z_A^*L_{Ah}\nabla\eta_{h^\bullet} \\ j_{B^{v+}} &= -L_{BA}\nabla\mu_{A(m)} - L_{BB}\nabla\mu_{B(m)} - z_B^*L_{Bh}\nabla\eta_{h^\bullet} \\ j_{h^\bullet} &= -L_{hA}\nabla\mu_{A(m)} - L_{hB}\nabla\mu_{B(m)} - z_h^*L_{hh}\nabla\eta_{h^\bullet}\end{aligned}\quad (2-10)$$

mit den scheinbar effektiven Ladungen z_i^*

$$\begin{aligned}z_A^* &= 2 + \frac{vL_{AB}}{L_{AA}} + \frac{L_{Ah}}{L_{AA}} \\ z_B^* &= \frac{2L_{BA}}{L_{BB}} + v + \frac{L_{Bh}}{L_{BB}} \\ z_h^* &= \frac{2L_{hA}}{L_{hh}} + \frac{vL_{hB}}{L_{hh}} + 1\end{aligned}\quad (2-11)$$

Die chemischen Potentiale der beiden metallischen Komponenten lassen sich weiterhin über die Reaktionsgleichgewichte mit Sauerstoff $A(m)+1/2 O_2 = AO$ und $2 B(m)+v/2 O_2 = B_2O_v$ in diejenigen der Oxidkomponenten AO und B_2O_v überführen.

$$\begin{aligned}\nabla\mu_{A(m)} &= \nabla\mu_{AO} - \frac{1}{2}\nabla\mu_{O_2} \\ \nabla\mu_{B(m)} &= \nabla\mu_{B_2O_v} - \frac{v}{4}\nabla\mu_{O_2}\end{aligned}\quad (2-12)$$

so daß die Formulierungen der Transportgleichungen nunmehr lauten

$$\begin{aligned}
 j_{A^{2+}} &= -L_{AA} \nabla \mu_{AO} - \frac{1}{2} L_{AB} \nabla \mu_{B_2O_v} - z_A^* L_{Ah} \nabla \eta_{h\cdot} + \frac{1}{2} \left(L_{AA} + \frac{v \cdot L_{AB}}{2} \right) \nabla \mu_{O_2} \\
 j_{B^{v+}} &= -L_{BA} \nabla \mu_{AO} - \frac{1}{2} L_{BB} \nabla \mu_{B_2O_v} - z_B^* L_{Bh} \nabla \eta_{h\cdot} + \frac{1}{2} \left(L_{BA} + \frac{v \cdot L_{BB}}{2} \right) \nabla \mu_{O_2} \\
 j_{h\cdot} &= -L_{hA} \nabla \mu_{AO} - \frac{1}{2} L_{hB} \nabla \mu_{B_2O_v} - z_h^* L_{hh} \nabla \eta_{h\cdot} + \frac{1}{2} \left(L_{hA} + \frac{v \cdot L_{hB}}{2} \right) \nabla \mu_{O_2} \quad (2-13)
 \end{aligned}$$

Nach Gl. (2-8), (2-10) oder (2-13) ist die Kenntnis von insgesamt neun Transportkoeffizienten erforderlich, um die Vorgänge vollständig beschreiben zu können. Über die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (2-14)$$

reduziert sich ihre Zahl auf sechs. Durch Messungen der elektronischen Leitfähigkeit ist der phänomenologische Transportkoeffizient L_{hh} der Elektronenlöcher durch den Zusammenhang

$$\sigma_{h\cdot} = F^2 \cdot L_{hh} \cdot z_h^* \quad (2-15)$$

direkt zugänglich, wenn man berücksichtigt, daß in halbleitenden Oxiden $L_{hh} \gg L_{ij}$ (mit $i, j = A, B, h$) und damit die scheinbar effektive Ladung $z_h^* \approx 1$ ist. Typischerweise liegt das Verhältnis L_{hh}/L_{ij} bei ca. 10^5 . Ist es durch geeignete Wahl der Elektroden nicht möglich, im Leitfähigkeitsexperiment die ionischen Teilstromdichten vollständig zu unterdrücken, so kann $\sigma_{h\cdot}$ aus der Gesamtleitfähigkeit nur bei gleichzeitiger Kenntnis der elektronischen Überföhrungszahl $t_{h\cdot}$ bestimmt werden. Die Überföhrungszahlen erhält man aus Messungen der elektromotorischen Kraft EMK

$$EMK = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}^{(1)}}^{\mu_{O_2}^{(2)}} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (2-16)$$

Die beiden ionischen Diagonalkoeffizienten L_{AA} und L_{BB} lassen sich unter der Voraussetzung, daß in dem ternären, p-halbleitenden Oxid $(A_{1-x}B_x)_{1-\delta}O$ die gemischten gegenüber den diago-

nenalen Transportkoeffizienten vernachlässigt werden können, durch den jeweiligen Komponentendiffusionskoeffizienten D_i ermitteln

$$L_{ii} = \frac{D_i \cdot c_i}{RT} \quad (\text{mit } i=A,B) \quad (2-17)$$

Die Komponentendiffusionskoeffizienten beschreiben die Eigenbewegung der Kationen A^{2+} und B^{v+} in den Oxiden AO und B_2O_v . Sie gewinnt man entweder ebenfalls über geeignet durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen oder aus Tracerdiffusionsexperimenten. Verknüpft werden Komponenten- und Tracerdiffusionskoeffizient D_i^* durch den geometrischen Faktor f_v , der aus der jeweiligen Kristallstruktur des Festkörpers bekannt ist.

$$D_i^* = f_v D_i \quad (2-18)$$

Die gemischten elektronisch-ionischen Transportkoeffizienten L_{Ah} und L_{Bh} können in Elektrotransportexperimenten bestimmt werden, bei denen die Diffusion von Tracerkationen $A^{2+(*)}$ bzw. $B^{v+(*)}$ in einer binären Oxidmatrix AO bzw. B_2O_v unter dem gleichzeitigen Einfluß eines von außen an den Kristall gelegten elektrischen Feldes untersucht wird. Kenntnis über Vorzeichen und Betrag des Kreuzkoeffizienten L_{AB} kann z.B. mit Hilfe von Entmischungsexperimenten in dem ternären Oxid $(A_{1-x}B_x)_{1-\delta}O$ erhalten werden.

In Unterscheidung zu den Transportkoeffizienten von Bauelementen L_{ik} werden die Transportgrößen der Strukturelemente im allgemeinen mit l_{ik} bezeichnet. Strukturelemente können als die tatsächlich transportwirksamen Bestandteile eines Kristalls angesehen werden, denn die betreffenden Transportkoeffizienten als phänomenologische Größen stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit den mechanistisch, mikroskopischen Sprungfrequenzen. Da die Entropieproduktion Gl. (2-3) bezüglich der gewählten Fluß-Kraft-Paare invariant sein muß und sich die linear assoziierten Kräfte der Bauelemente formal aus Kombinationen von Strukturelementkräften ergeben, ist eine Verknüpfung der in einem makroskopischen Transportexperiment allein meßbaren Bauelement- mit den experimentell nicht direkt zugänglichen Strukturelementflüssen sowie zwischen den Struktur- und Bauelementtransportkoeffizienten möglich. Damit wird eine Beziehung geschaffen zwischen den meßbaren Transportgrößen der Bauelemente und den mikroskopischen Bewegungen der Strukturelemente, für die mechanistische Modelle existieren, z.B. das Fünf-Frequenzen-Modell.

Kapitel 3

Struktur und Thermodynamik des ternären Systems Mg-Fe-O

3.1 Kristallographische und defektthermodynamische Merkmale

Die in den Experimenten (Kap. 5, Kap. 6) verwendeten Kristallproben sind kommerziell bezogene Magnesiumoxideinkristalle, die in der Schmelze vom Hersteller mit 11900 ppm Eisen dotiert worden sind. MgO kristallisiert in der Kochsalz-Struktur (Raumgruppe: Fm3m). Anionen und Kationen bilden jeweils ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Teilgitter. Die O²⁻-Anionen weisen mit $1.4 \cdot 10^{-10}$ m einen ca. doppelt so großen Ionenradius wie die Mg²⁺-Kationen ($0.72 \cdot 10^{-10}$ m) [11] auf. Es ist daher üblich und zweckmäßig, die Anordnung der O-

xidionen als dreidimensional dichteste Kugelpackung zu beschreiben, deren Oktaederlücken bei angenommener Idealstruktur sämtlich von Mg^{2+} -Ionen besetzt werden. Die in zweimal so großer Anzahl vorhandenen Tetraederlücken bleiben dagegen unbesetzt. Alle Ionen sind damit oktaedrisch jeweils mit sechs Gegenionen koordiniert (Abb. 3.1). Die kubische Elementarzelle von MgO besitzt bei 900 °C eine Gitterkonstante von $a_{\text{MgO}}(900^\circ\text{C}) = 4.282 \cdot 10^{-10} \text{m}$ [12] und enthält vier Formeleinheiten, worüber sich das Molvolumen zu $V_{\text{M}}^{\text{MgO}}(900^\circ\text{C}) = 1.18 \cdot 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt.

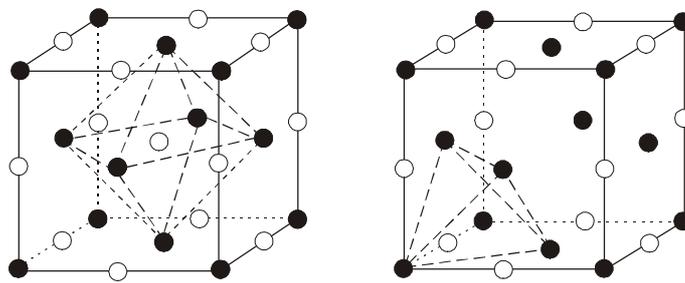
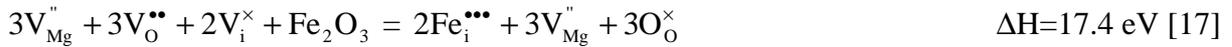


Abb. 3.1 Kubisch flächenzentrierte Elementarzelle eines AB-Kristalls mit Markierung a) einer Oktaederlücke b) einer Tetraederlücke

Reines Magnesiumoxid weist als Defekttyp Schottky-Fehlordnung auf. Jedoch ist die Eigenfehlordnung selbst nahe am Schmelzpunkt sehr klein – Rechnungen gehen von einer Bildungsenthalpie von 7-8 eV pro Defektpaar aus [13], [14] – und bereits geringe Mengen an Verunreinigungen heterovalenter Ionen im ppm-Bereich dominieren die Defektstruktur und die Transporteigenschaften der MgO-Matrix [15] [16]. Bei Dotierung des Magnesiumoxids mit FeO oder Fe_2O_3 kann der kationische Dopant entweder substitutionell in das Mg^{2+} -Ionenuntergitter eingebaut werden

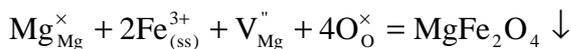


oder durch Besetzen einer Tetraederlücke des Anionenuntergitters in das Matrixoxid eintreten



Diese zweite Möglichkeit ist jedoch mit einer sehr viel größeren endothermen Lösungswärme verbunden, so daß der Substitutionsmechanismus der wahrscheinlichere ist [18], [17]. Allerdings treten interstitielle Fe^{3+} -Ionen in MgO durchaus in Form sogenannter 4-1-Cluster oder bei aus mehreren solcher Basiseinheiten zusammengesetzten größeren Defektaggregaten als Vorstufe der Spinellbildung auf (siehe Abb. 7.7) [19], [18], [20], [21].

Eisen(II)- und Magnesiumoxid sind im festen Zustand ineinander löslich und bilden über den gesamten Zusammensetzungsbereich Magnesiowüstitmischkristalle. Dreiwertige Eisenionen können von der Magnesiumoxidstruktur hingegen nur begrenzt aufgenommen werden. Bei Übersättigung kommt es zur Bildung von Magnesioferrit als zweiter kristalliner Phase.



Die Temperaturabhängigkeit der freien Standardbildungsenthalpie (ΔG°) der Reaktion wird experimentell zu $\Delta G^{\circ} = -366.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + RT \ln(8 \cdot 10^{-6})$ bestimmt [22].

Magnesioferrit - MgFe_2O_4 - gehört zu der Strukturklasse der 2,3-Spinelle mit partiell inverser Kationenverteilung. Wird das Anionengitter wieder als dicht gepacktes fcc-Untergitter betrachtet, so sind im Fall des normalen Spinells die Hälfte aller Oktaederlücken von den dreiwertigen Kationen besetzt und 1/8 der Tetraederlücken durch die zweifach positiven Metallionen. Ist die Spinellstruktur vollständig invers, so tauschen gegenüber der normalen Anordnung die zweiwertigen mit der Hälfte der dreiwertigen Kationen die Plätze. Die Summenformel von Magnesioferrit läßt sich mit Hilfe des Inversionsgrades (χ) darstellen: $(\text{Mg}_{1-\chi}\text{Fe}_{\chi})_{\text{t}}(\text{Mg}_{\chi}\text{Fe}_{2-\chi})_{\text{o}}\text{O}_4$, wobei der Index t hinter der Klammer das tetraedrische und o das oktaedrische Untergitter bezeichnet. Abweichungen von dem idealen Zusammensetzungsverhältnis von Kationen zu Anionen werden in der Formel vernachlässigt. Die Werte $\chi=0$ und $\chi=1$ ergeben den normalen bzw. den inversen Spinell, während $\chi=2/3$ eine statistische Verteilung der verschiedenen geladenen Kationen über beide Untergitter charakterisiert. Durch das

Massenwirkungsgesetz der Kationenplatzwechselreaktion ist der Inversionsgrad mit der Temperatur über die Beziehung

$$\frac{(1-\chi)(2-\chi)}{\chi^2} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad \text{für} \quad 0 < \chi < 1 \quad (3-19)$$

verknüpft, so daß man für MgFe_2O_4 mit $\Delta G \approx 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [23] bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Inversionsgrad von $\chi = 0.75$ erhält.

Stärker als über die lineare, thermische Ausdehnung nimmt die Temperatur durch den Inversionsgrad Einfluß auf den Gitterparameter von Magnesioferrit. H.St.C. O'Neill et al. [24] finden mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Gitterkonstante $a_{\text{MgFe}_2\text{O}_4}(900^\circ\text{C}) = 8.396 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und geben über den linearen Zusammenhang

$$\chi = 81.34 - 9.598 \cdot a_{\text{MgFe}_2\text{O}_4} [\text{Å}] \quad (3-20)$$

den Inversionsgrad mit $\chi(900^\circ\text{C}) = 0.756$ an. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten, so daß das molare Volumen damit $V_{\text{M}}^{\text{MgFe}_2\text{O}_4}(900^\circ\text{C}) = 4.455 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt. Die Gitterkonstanten des Magnesiumoxids und des gemischten Spinells bezogen auf das Anionenuntergitter unterscheiden sich bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ nur um $2.1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$, d.h. die Fehlanpassung der beiden Strukturen beträgt ca. 0.5 %, so daß eine Phasengrenze zwischen beiden semikohärent ist – nach jeder 200-sten Sauerstoffgitterebene muß auf der Seite des MgO eine Gitterebene entfernt werden, und es tritt eine Misfitversetzung auf.

3.2 Zustandsdiagramm

Die Gibbssche Phasenregel weist für ein System mit drei Komponenten im einphasigen Gebiet vier Freiheitsgrade aus. Da bereits die exakte Zusammensetzung eines ternären Systems in der graphischen Beschreibung zwei Koordinaten erfordert (Gibbssches Phasendreieck), wird für die Darstellung der Phasenbeziehungen bei Veränderung einer Zustandsgröße in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (unter gleichzeitiger Vorgabe einer anderen Zustands-

variablen) insgesamt eine dreidimensionale Abbildung benötigt. Weil es die Interpretation erleichtert, werden zweidimensionale Schnitte angefertigt, wobei jedoch die Zusammensetzung des Systems dann nicht mehr vollständig angegeben werden kann. Daher muß neben dem bei kondensierten Phasen üblicherweise (z. B. mit Hilfe eines Inertgases) fixierten hydrostatischen Druck p eine weitere Zustandsgröße konstant gehalten werden. In diesen zweidimensionalen Phasendiagrammen ternärer Systeme der sogenannten zweiten Art [25], [26], bei denen eine Intensivvariable gegenüber dem Molenbruch einer Komponente aufgetragen ist (beispielsweise T, x_i - oder μ_i, x_i -Diagramme) werden die dargestellten Existenzgebiete damit als quasibinär behandelt und Abweichungen von der angegebenen Stöchiometrie werden vernachlässigt.

Abb. 3.2 zeigt ein solches Phasendiagramm der zweiten Art für das System Mg-Fe-O in Luft. Im ausgewählten Temperaturintervall treten neben der Schmelze drei feste Phasen auf: 1. die feste Lösung aus MgO und FeO (Magnesiowüstite), 2. der gemischte Spinell (Magnesioferrit) als inkongruent schmelzende Verbindung und 3. Hämatit.

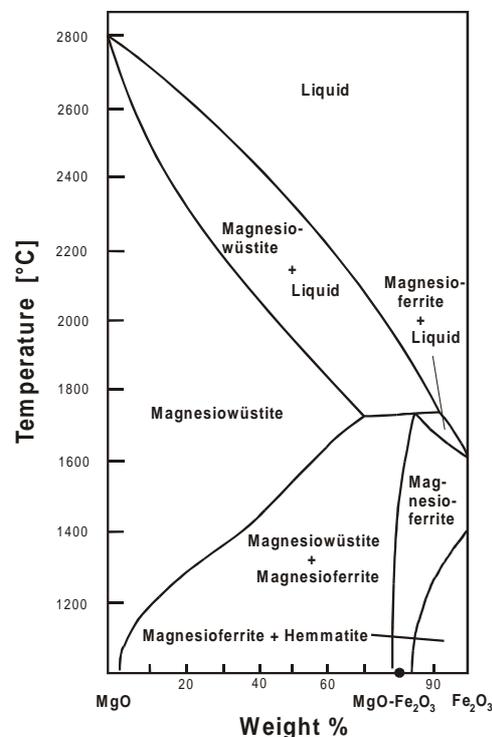


Abb. 3.2 Ausschnitt aus dem T, x_i -Phasendiagramm an Luft der zweiten Art des Systems Mg-Fe-O, nach B. Philips et al. verändert [27]

Magnesiowüstit kann gemäß des Zustandsdiagramms (Abb. 3.2) sowohl durch eine Temperaturerniedrigung als auch durch eine Erhöhung der Eisenkonzentration beim Überschreiten der Zweiphasengrenzlinie $(\text{Mg,Fe})\text{O} / \text{MgFe}_2\text{O}_4$ (partiell) in Magnesioferrit überführt werden. Eine entsprechende Umwandlung läßt sich bei konstant gehaltener Temperatur und Kationenzusammensetzung über eine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks, mit dem sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, induzieren.

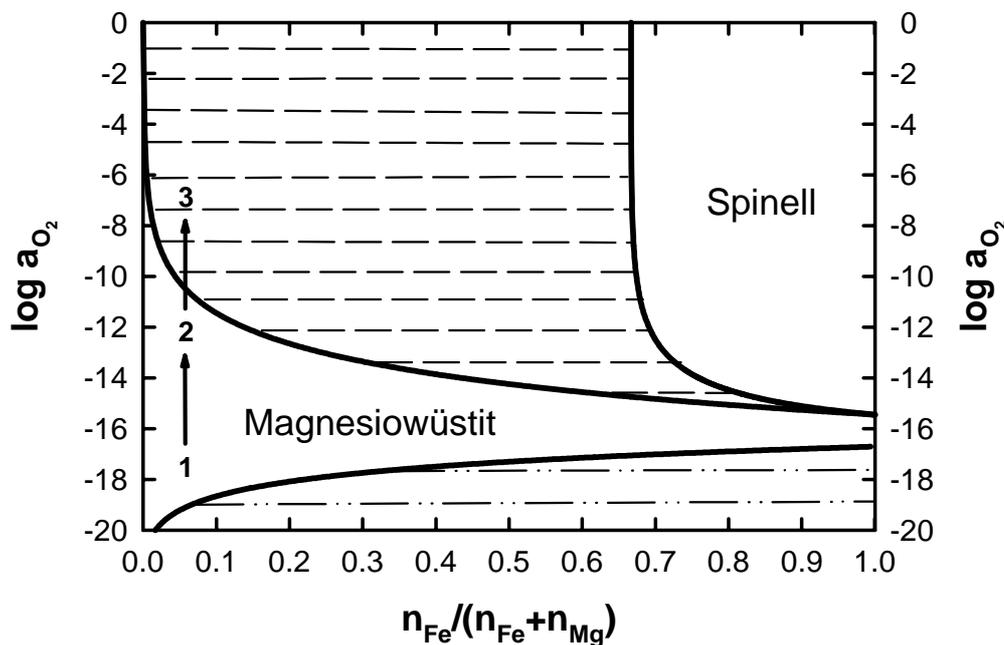
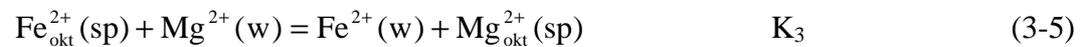
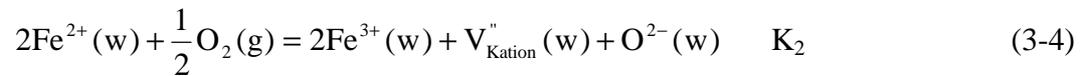


Abb. 3.3 Berechnetes μ_i, x_j -Phasendiagramm der zweiten Art des Systems Mg-Fe-O, verwendete Gleichgewichtskonstanten $K_1=2.28 \cdot 10^8$, $K_2=1.068 \cdot 10^{-3}$, $K_3=2$

Abb. 3.3 gibt die Stabilitätsbereiche der beiden Phasen Magnesiowüstit und Magnesioferrit in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität und der Kationenzusammensetzung bei $T=1173\text{K}$ wieder. Mit sinkender Sauerstoffaktivität tritt eine Verbreiterung des Existenzgebietes des Magnesiumwüstits auf. Bei $a_{\text{O}_2} \approx 5 \cdot 10^{-15}$ ist schließlich eine vollständige Mischkristallbildung zwischen den beiden Oxiden MgO und FeO über den gesamten Zusammensetzungsbe-
reich zu beobachten. Eine teilweise Reduktion von $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ bei $a_{\text{O}_2} < 10^{-17}$ führt zur Aus-
scheidung von elementarem Eisen in der Magnesiowüstitmatrix.

Das Zustandsdiagramm (Abb. 3.3) ist über folgendes Reaktionsschema berechnet worden



(w) steht jeweils für die Magnesiowüstitphase, (sp) für den MgFe_2O_4 -Spinell und (m) für die Fe-metallische Phase

Dabei werden die beiden Phasen Magnesiowüstit und Magnesioferrit als ideale Mischphasen betrachtet und eine Nichtstöchiometrie des als vollständig invers angenommenen gemischten Spinells ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$) wird ausgeschlossen. Für die verschiedenen Gleichgewichtsmolenbrüche werden folgende Abkürzungen vorgenommen

$[\text{Fe}^{3+}(\text{w})] =: A$	Molenbruch dreiwertiger Eisenkationen in der Magnesiowüstitphase, nahezu unabhängig von a_{O_2} [7], [8]
$[\text{Fe}^{2+}(\text{w})] + [\text{Fe}^{3+}(\text{w})] =: x_{\text{Fe}}(\text{w})$	Summe der Molenbrüche zwei- und dreiwertiger Eisenionen im Magnesiumwüstit, $[\text{FeO}(\text{w})] = x_{\text{Fe}}(\text{w})$
$[\text{Fe}^{2+}(\text{w})] = x_{\text{Fe}}(\text{w}) - A$	zweiwertiges Eisen in der Magnesiumwüstitphase
$[V''(\text{w})] = 1/2 \cdot A$	Kationenleerstellen im Magnesiowüstit
$[\text{Mg}^{2+}(\text{w})] = 1 - x_{\text{Fe}}(\text{w})$	Molenbruch der Mg-Ionen in der Magnesiowüstitphase
$[\text{O}^{2-}(\text{w})] = \text{konst.} \approx 1$	O^{2-} -Ionen im Magnesiowüstit, der konstante Wert wird in K_2 mit einbezogen
$[\text{Fe}_{\text{okt}}^{2+}(\text{sp})] =: y$	zweiwertige Eisenkationen auf Oktaederplätzen im Magnesioferrit
$[\text{Mg}_{\text{okt}}^{2+}(\text{sp})] = 1 - y$	Mg^{2+} -Ionen auf Oktaederplätzen im Magnesioferrit

Aus dem Massenwirkungsgesetz der Reaktion (3-3) ergibt sich der analytische Zusammenhang für die Zweiphasengrenzlinie Magnesiowüstit/Eisenmetall

$$\log(a_{\text{O}_2}) = 2 \log(x_{\text{Fe}}(\text{w})) - 2 \log K_1 \quad (3-6)$$

Wenn $x_{\text{Fe}(w)}=1$ ist, wird der Gleichgewichtszusammenhang $\log(a_{\text{O}_2}) = -\frac{27856}{T[\text{K}]} + 7.028$ gefunden [28], woraus $K_1(900^\circ\text{C})$ zu $2.28 \cdot 10^8$ folgt.

Ganz analog führt der Massenwirkungsquotient der Reaktion (3-4) zur Funktion der Phasengrenzlinie, die den Existenzbereich des Magnesiowüstits zur Spinellphase hin abgrenzt

$$\log(a_{\text{O}_2}) = 2 \log(A^3) - 4 \log(x_{\text{Fe}}(w) - A) - 2 \log K_2 - \log 2 \quad (3-7)$$

Der $\log(a_{\text{O}_2})$ -Achsenabschnitt bei $x_{\text{Fe}(w)}=1$ resultiert aus der Gleichgewichtsreaktion $3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$, für die R. Dieckmann [29] den Ausdruck $\log(a_{\text{O}_2}) = -10.497 - \frac{29477}{T[\text{K}]} + 6.5716 \log(T[\text{K}])$ und damit $K_4(900^\circ\text{C}) = 5.33 \cdot 10^7$ angibt. Gemeinsam mit dem Massenwirkungsbruch der Reaktion (3-4) kann der Faktor A – der konstant angenommene Molenbruch der Fe^{3+} -Ionen in der Magnesiowüstitphase im Gleichgewicht zum Spinell – berechnet werden, sofern auch K_2 bekannt ist

$$\frac{1}{K_4(900^\circ\text{C})} = \frac{A^3}{2K_2(1-A)^2} \quad (3-8)$$

K_2 erhält man gemäß W.H. Gourdin et al. [20] über $K_2 = 3.7 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{32.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$, so daß $A(900^\circ\text{C}) = 3.42 \cdot 10^{-4}$ beträgt.

Eine Berechnung der Begrenzungslinie des Stabilitätsgebietes der Magnesioferritphase kann nun mit Hilfe des Wertes von A und der Gleichgewichtskonstanten K_3 der Reaktion (3-5) erfolgen. Der Molenbruch zweiwertiger Eisenkationen auf Oktaederplätzen im $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ -Spinell y ergibt sich über den Zusammenhang

$$y = \frac{A - x_{\text{Fe}}(w)}{A + x_{\text{Fe}}(w) \cdot (K_3 - 1) - K_3} \quad (3-9)$$

Eine Auftragung der zu einem Wert von $x_{\text{Fe}(w)}$ gehörigen logarithmierten Gleichgewichtssauerstoffaktivität – wie sie mit Gleichung (3-7) bestimmt worden ist – gegen $\frac{1}{3} - \frac{y}{3}$ liefert schließlich die Magnesioferrit/Magnesiowüstit-Grenzlinie.

Kapitel 4

Innere Oxidation

Die Bildung eines Spinells aus zwei Oxiden AO und B_2O_3 zählt zu den bestuntersuchten heterogenen Festkörperreaktionen. Bei der klassischen Reaktionsführung werden die beiden Eduktoxide in fester Form so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Gasphase, die das Ensemble umgibt, keinen Zutritt zu der Grenzfläche erhält, die durch das Zusammenfügen entstanden ist. Bei genügend hoher Temperatur, so daß Ionentransport in nennenswertem Ausmaß stattfinden kann, beginnt sich die Produktphase zwischen den beiden Reaktanden zu bilden und diese räumlich voneinander zu trennen. Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus entgegengesetzter Kationendiffusion durch das Reaktionsprodukt bewirkt zusammen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des Spinells ein Verhältnis von 1:3 des Betrags der Verschiebungsgeschwindigkeiten der Phasengrenzen AO/AB_2O_4 und AB_2O_4/B_2O_3 (relativ zum unbeweglichen Sauerstoffuntergitter) [30], [31]. Anfänglich überwiegen die Phasengrenzstände für den Ionendurchtritt, und die AB_2O_4 -Bildung gehorcht einem linearen Wach-

tumsgesetz. Bei zunehmender Produktschichtdicke dominiert der zeitabhängige Diffusionswiderstand der Spinellphase, und man beobachtet eine parabolische Schichtdickenzunahme.

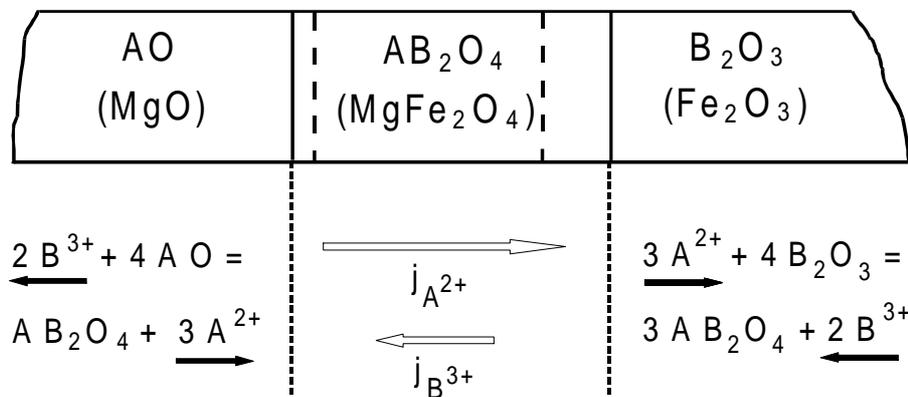


Abb. 4.1 Spinellbildung als diffusionskontrollierte Festkörperreaktion, schematische Darstellung des beidseitigen Schichtdickenwachstums sowie der Ionenflüsse

Die Bildung solcher gemischter Spinelle kann auch auf einem anderen Weg stattfinden. Dabei werden nicht, wie in Abb. 4.1 skizziert, zwei separate Eduktphasen miteinander in Kontakt gebracht, sondern die Reaktion erfolgt in Analogie zur Oxidation von Metallegierungen [9] aus einer homogenen, oxidischen Mischphase heraus. Die Reaktion tritt nach Änderung des Sauerstoffpotentials der das ternäre System umgebenden Gasphase ein, sofern sich hierüber ein 2+/3+-Valenzwechsel eines der beiden Kationen in der (A,B)O-Legierung induzieren läßt. Man unterscheidet dann zwei Formen – die innere und die äußere Oxidation. Der Entstehung von Anlaufschichten auf Metallen entsprechend resultiert aus der äußeren Oxidation die Bildung einer geschlossenen Spinellschicht auf der Oberfläche des (A,B)O-Mischkristalls. Anders dagegen führt eine innere Oxidation zu fein verteilten, isolierten Spinellpartikeln im Volumen der Oxidmischphase.

H. Schmalzried [8] entwickelt in einer genauen formalen Analyse der Prozesse ein Kriterium dafür, welche der beiden Verlaufsformen auftritt. Dabei wird der Fall betrachtet, daß in der halbleitenden (A,B)O-Legierung BO die verdünnte Spezies ist und daß außerdem für die Reaktion $2 \text{MeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Me}_2\text{O}_3$ zum höherwertigen Oxid $|\Delta G_{\text{A}_2\text{O}_3}^\circ| \ll |\Delta G_{\text{B}_2\text{O}_3}^\circ|$ gilt.

Bei Metallegierungen kann es nur dann zu der Form einer inneren Oxidation kommen, wenn ein Transport von Sauerstoff durch die metallische Matrix möglich ist. Vereinfacht gilt hier: Je größer der ins Festkörperinnere gerichtete Fluß des oxidierenden Reagenz' im Verhältnis zu dem Auswärtstransport der unedleren der beiden Metallkomponenten ist, desto stärker wird der innere Oxidationsmechanismus gegenüber dem äußeren begünstigt und umgekehrt.

Demgegenüber können in den meisten Oxiden die Sauerstoffionen als annähernd unbeweglich angesehen werden, so daß eine innere Oxidation auf den ersten Blick prinzipiell nicht möglich erscheint. Herrscht an jedem Ort des Oxidmischkristalls jedoch lokales thermodynamisches Gleichgewicht, so hat das chemische Potential des Sauerstoffs über die Reaktion $1/2 O_2 = O_O^\times + V_{Me}'' + 2 h^\bullet$ eine direkte Entsprechung in den chemischen Potentialen der Kationenleerstellen und der Defektelektronen, die als bewegliche Bestandteile des Matrixkristalls die Rolle des Sauerstoffs übernehmen und an der Reaktionsfront im Kristallvolumen als oxidierende Spezies wirken können. In ähnlicher Weise wie bei der Metalloxidation wird die innere gegenüber der äußeren Oxidationsform durch ein möglichst großes Verhältnis der beiden Flüsse $\left| \frac{j_{V_{Me}''}}{j_{B_A^\times}} \right|$ in der Matrixoxidphase gefördert [32]. Im folgenden Abschnitt soll die innere Oxidation von Nichtmetallegerungen am Beispiel des Magnesiumwüstits (Mg,Fe)O ausführlicher beschrieben werden.

4.1 Kinetik der inneren Oxidation am Beispiel (Mg,Fe)O

Durch isotherme Erhöhung der den Kristall umgebenden Sauerstoffaktivität findet die Reaktion in Form der inneren Oxidation statt, wenn der Kationenmolenbruch von Eisen in der homogenen Ausgangsphase Magnesiowüstit klein ist (FeO-dotierte MgO-Kristalle). Zeichnet man den Reaktionsweg anhand des Zustandsdiagramms auf, so wird über die Änderung des experimentell kontrollierten Sauerstoffpotentials vom Ausgangspunkt 1 in Abb. 3.3 der Zustand 2 durchlaufen. Dabei nehmen die Konzentrationen der dreiwertigen Eisenionen ebenso wie die der Kationenleerstellen in der zunächst noch homogenen festen Lösung (Mg,Fe)O kontinuierlich zu. Bei weiterem Anstieg der Sauerstoffaktivität und damit auch der Kationenleerstellen- und Eisen(III)ionen-Aktivitäten bis zum Punkt 3 wird die Löslichkeit dieser beiden Spezies V_{Me}'' und Fe_{Me}^\cdot überschritten, das Einphasengebiet verlassen und es scheidet sich

die Spinellphase durch lokale Umordnung der Kationen im Magnesiowüstit aus. Die innere Reaktion und die MgFe_2O_4 -Ausscheidungsbildung beginnen an der Oberfläche des Oxidkristalls, an welcher der Sauerstoffpartialdruck hoch ist, und schreiten mit zunehmender Zeit zum Inneren des Festkörpers hin fort, wo das chemische Potential des Sauerstoffs niedrig ist. Es ist an der innenliegenden Reaktionsfront eindeutig durch die Koexistenz des Spinells mit der vorgegebenen Magnesiowüstitphase bestimmt, solange angenommen werden kann, daß die Eisenkationen im MgO keine Beweglichkeit besitzen. Für diesen idealisierten Fall ist die Zusammensetzung der noch homogenen $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Phase am Ort der inneren Reaktionsfront über die Dotierung des Mischkristalls festgelegt. Die Überlegungen zur Berechnung des Zustandsdiagramms (Abschnitt 3.2) ergeben die Proportionalität

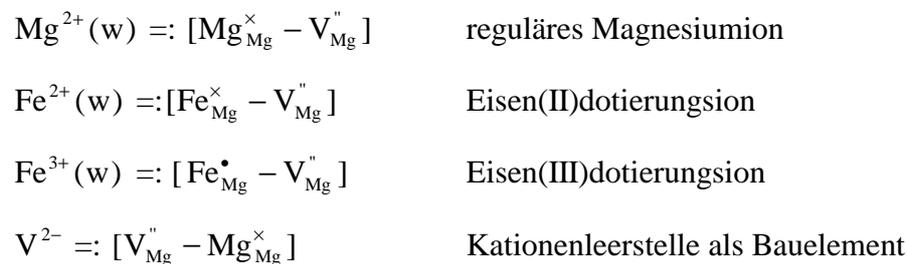
$$\sqrt{a_{\text{O}_2}} \propto \frac{1}{x_{\text{FeO}}^2} \quad (4-1)$$

und bei 900°C für eine Dotierung von $x_{\text{FeO}}=0.01$ eine Gleichgewichtssauerstoffaktivität von $\log a_{\text{O}_2}=-7.4$. Dieser vom Kristallvolumen nach außen gerichtete Sauerstoffpotentialgradient stellt die treibende Kraft für das Voranschreiten der inneren Reaktionsfront dar, obwohl aufgrund der verschwindend geringen Beweglichkeit der Oxidionen $D(\text{Fe}_{\text{Me}}^\times), D(\text{Mg}_{\text{Me}}^\times) \gg D(\text{O}_{\text{O}}^\times)$ ein Sauerstofftransport im Kristall quasi nicht erfolgt. Die Überführung wird von den beiden beweglichen Majoritätsfehlstellen des Oxids (Kationenleerstellen und Elektronenlöchern) vermittelt.

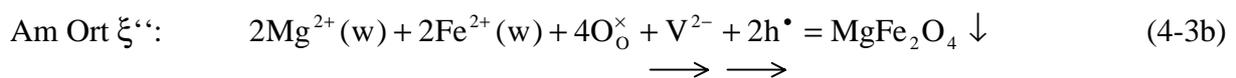
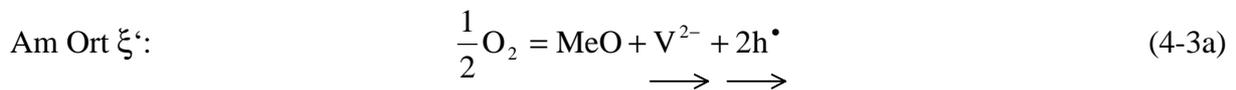
Nimmt man vereinfachend an, daß das Molvolumen des Spinells exakt viermal so groß ist wie das Molvolumen von Magnesiumwüstit ($V_{\text{M}}^{\text{sp}} = 4V_{\text{M}}^{\text{w}}$), so ist das kubisch flächenzentriert dicht gepackte Sauerstoffuntergitter an den Vorgängen nicht beteiligt. Der lokale Übergang vom Magnesiowüstit zur Spinellstruktur in der Matrixphase durch Oxidation und Umordnung der Kationen bringt eine Änderung des Verhältnisses von Anionen zu Kationen mit sich. Pro MgFe_2O_4 -Spinellmolekül, das im Kristallinneren gebildet wird, muß ein Kation von der Reaktionsfront ξ'' an die Festkörperoberfläche transportiert werden, wo durch Kombination mit einem in den Kristall eingebauten Oxidion ein neues Gittermolekül entsteht. Insgesamt läßt sich die Reaktion an der Kristall/Gas-Grenzfläche (in Abb. 4.2 ξ' genannt) zusammen mit der Bil-

Das Fortschreiten der inneren Oxidation wird demnach über den Auswärtsfluß von Kationen und den Einwärtsfluß von Kationenleerstellen und Defektelektronen durch das zweiphasige Kristallgebiet getragen. Ladungs-, Platz- und Stoffbilanz sind durch die Gegendiffusion und die Umsetzungen an den Reaktionsfronten erfüllt.

Für die quantitative Formulierung der zugehörigen Reaktionskinetik werden die kationischen Strukturelemente der Matrixphase zu relativen Bauelementen zusammengefaßt (vgl. Abschnitt 2.1).



so daß sich die Reaktionen (4-2a) und (4-2b) in folgende Form bringen lassen



Abweichungen von der Stöchiometrie und dem idealisierten 1:4-Verhältnis der Molvolumina der Spinell- und der Magnesiowüstitstruktur sollen vernachlässigt werden. Zudem sei an dieser Stelle vereinfachend angenommen, daß, nachdem die Ausscheidung der Spinellphase stattgefunden hat, quasi keinerlei Eisen mehr in der Matrix zurückbleibt. Mit x_0 wird der Ausgangsmolenbruch der FeO-Dotierung im MgO bezeichnet. Dann werden $\frac{1}{2} x_0$ Mol Kationenleerstellen (und x_0 Mol Defektelektronen) benötigt, um das gesamte Eisen in einem Mol $(\text{Mg}_{1-x_0}\text{Fe}_{x_0})\text{O}$ -Magnesiowüstit zu oxidieren. Anders formuliert oxidiert ein Mol Kationenleerstellen plus Elektronenlöcher insgesamt ein Magnesiowüstitkristallvolumen von $\frac{2}{x_0} V_{\text{M}}^{\text{w}}$,

wobei die Volumenanteile $2x_0$ auf die Spinellphase und $1-2x_0$ auf quasi eisenfrei zurückbleibendes MgO entfallen.

Das Wachstum der äußeren Oxidschicht sowie der nach innen oxidierten Zone läßt sich mit Hilfe des Flusses von (Bauelement-)Kationenleerstellen beschreiben

$$\frac{d\xi'}{dt} = -j_{V^{2-}} \cdot V_M^w \quad (4-4)$$

$$\frac{d\xi''}{dt} = j_{V^{2-}} \cdot \frac{2}{x_0} V_M^w \quad (4-5)$$

Insgesamt nimmt der oxidierte Kristallabschnitt um die Differenz dieser beiden Anteile zu

$$\frac{d\Delta\xi}{dt} = \frac{d\xi''}{dt} - \frac{d\xi'}{dt} = j_{V^{2-}} \cdot \left(\frac{2+x_0}{x_0} \right) \cdot V_M^w \quad (4-6)$$

Kann überall im Kristall lokales chemisches Gleichgewicht angenommen werden, und ist das Henrysche Gesetz für die Kationenleerstellen gültig, so ergibt sich für den Leerstellentransport unter Ausschluß von Korrelationseffekten der lineare Ansatz

$$j_{V^{2-}} = -L_{V^{2-}} \nabla \eta_{V^{2-}} = -\frac{D_{V^{2-}} \cdot x_{V^{2-}}}{RT \cdot V_M^w} \cdot \left(\frac{RT}{x_{V^{2-}}} \nabla x_{V^{2-}} - 2F \nabla \phi \right) \quad (4-7a)$$

und entsprechend für die Defektelektronen

$$j_{h^{\cdot}} = -L_{h^{\cdot}} \nabla \eta_{h^{\cdot}} = -\frac{D_{h^{\cdot}} \cdot x_{h^{\cdot}}}{RT \cdot V_M^w} \cdot \left(\frac{RT}{x_{h^{\cdot}}} \nabla x_{h^{\cdot}} + F \nabla \phi \right) \quad (4-7b)$$

Aus Gründen der Elektroneutralität sind die Flüsse von Kationenleerstellen und Defektelektronen direkt miteinander verknüpft $j_{V^{2-}} = 2j_{h^{\cdot}}$. Löst man diese Beziehung nach dem Diffusionspotential $\nabla \phi$ auf und rückschstituiert den erhaltenen Zusammenhang in die Ausgangsflußgleichung der Leerstellen, so können die Faktoren über

$$\frac{2D_{V^{2-}}D_{h^{\bullet}} + D_{V^{2-}}D_{h^{\bullet}}}{2D_{V^{2-}} + D_{h^{\bullet}}} =: \tilde{D}_V \quad (4-8)$$

zum sogenannten chemischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D}_V zusammengefaßt werden (Nernst-Planck-Kopplung). Die lineare Transportgleichung der Leerstellen erhält damit die Form

$$j_{V^{2-}} = -\frac{\tilde{D}_V}{V_M^w} \nabla x_{V^{2-}} \quad (4-9)$$

An den beiden Reaktionsfronten ξ' und ξ'' ist die Aktivität der Komponente Sauerstoff fixiert. Unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung $2x_{V^{2-}} = x_{h^{\bullet}}$ ist über die Gleichgewichtsbeziehung (4-3a) an diesen beiden Grenzen gleichzeitig auch der Molenbruch der Kationenleerstellen festgelegt und zeitlich konstant

$$\frac{\sqrt{a_{O_2}(\xi)}}{4(x_{V^{2-}}(\xi))^3} = K_{Ox} \quad (4-10)$$

In dem bereits oxidierten Kristallabschnitt ändern sich die Transporteigenschaften an keiner Stelle, da angenommen wird, daß die Matrixphase des zweiphasigen Gebietes gleichfalls wie die nach außen hin gebildete Oxidschicht aus nahezu reinem MgO besteht. Es entsteht ein zwar zeitlich veränderlicher jedoch örtlich konstanter Konzentrationsgradient, und für Gleichung (4-9) kann bei eindimensionaler Betrachtung

$$j_{V^{2-}} = \frac{\tilde{D}_V}{V_M^w} \cdot \frac{x_{V^{2-}}(\xi') - x_{V^{2-}}(\xi'')}{\Delta\xi} \quad (4-21)$$

geschrieben werden. Da die Beweglichkeiten für elektronische Ladungsträger in Festkörpern allgemein viel größer sind als diejenigen von Ionen ($D_{h^{\bullet}} \gg D_{V^{2-}}$), läßt sich der Ausdruck für den chemischen Diffusionskoeffizienten der Kationenleerstellen (4-8) vereinfachen. Der Term $2D_{V^{2-}}$ kann im Nenner gegenüber $D_{h^{\bullet}}$ vernachlässigt werden, so daß man für \tilde{D}_V erhält

$$\tilde{D}_v \approx 3D_{v^{2-}} \quad (4-12)$$

In Kombination mit den Zusammenhängen (4-6) und (4-21) folgt daraus eine gewöhnliche Differentialgleichung 1. Ordnung $\frac{d\Delta\xi}{dt} = 3D_{v^{2-}} \cdot \left(\frac{2+x_0}{x_0} \right) \cdot \frac{x_{v^{2-}(\xi)} - x_{v^{2-}(\xi')}}{\Delta\xi}$, die mit der Anfangsbedingung $\Delta\xi(t=0) = 0$ integriert das sogenannte parabolische Wachstumsgesetz liefert

$$(\Delta\xi)^2 = 2k_p t \quad (4-13)$$

Die parabolische Wachstumskonstante k_p entspricht dabei

$$k_p = 3D_{v^{2-}} \left(x_{v^{2-}(\xi)} - x_{v^{2-}(\xi')} \right) \frac{2+x_0}{x_0} \quad (4-14a)$$

Ersetzt man die Differenz der beiden Kationenleerstellenmolenbrüche durch einen mittleren Molenbruch $\bar{x}_{v^{2-}}$ und berücksichtigt, daß das Produkt $\bar{x}_{v^{2-}} D_{v^{2-}}$ einem gemittelten Komponentendiffusionskoeffizienten der Mg^{2+} -Ionen $\bar{D}_{Mg^{2+}}$ entspricht, folgt für die parabolische Wachstumskonstante der Ausdruck

$$k_p = 3D_{Mg^{2+}} \left(\frac{2+x_0}{x_0} \right) \quad (4-14b)$$

Von D.L. Ricoult und H. Schmalzried wird k_p bei 900 °C in Luft zu $k_p = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gemessen [7]. In derselben Größenordnung liegt der von W. Luecke und D.L. Kohlstedt bei 873 °C bestimmte Wert mit $k_p = 2.8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [33]. Beide Untersuchungen beziehen sich auf MgO-Einkristalle mit einer Dotierung von 1% Eisenoxid.

Die Zunahme des Gesamtvolumens bzw. die außen aufwachsende Schichtbreite nach der vollständigen inneren Oxidation einer Kristallprobe ist sehr klein. Sie läßt sich nach

$$\Delta\xi' \approx \frac{1}{2} \frac{V_{Pr}}{O_{Pr}} \cdot x_0$$

berechnen, wobei V_{Pr} und O_{Pr} das Probenvolumen bzw. die Probenoberfläche des unreaktierten Kristalls bezeichnen.

4.2 Abweichung vom idealisierten Modell und Liesegangphänomenen

Abb. 4.3 zeigt einen ursprünglich einphasigen, homogen mit FeO ($x_0=0.01$) dotierten MgO-Einkristall, nachdem dieser bei 900°C in Luft für ca. 450 h oxidiert worden ist. Durchlichtmikroskopisch abgebildet ist eine aus der Probe als Querschnitt heraus präparierte, dünne Scheibe (30µm). Das vor dem Tempern optisch transparente, leicht gelbgrünliche, einphasige Kristallvolumen weist nach der inneren Oxidation in Luft als braune Strukturen die MgFe₂O₄-Spinelleinschlüsse auf. Die Spinellpartikel dekorieren vor allem in einer größeren Entfernung vom Kristallrand bevorzugt Versetzungen, wodurch das geflechtartige Bild weiter im Inneren entsteht. Die auf der ursprünglichen Probenoberfläche gebildete Oxidschicht $\Delta\xi'$ beträgt ca. nur 1 µm und ist damit zu schmal, um sie in der Abb. 4.3 erkennen zu können.

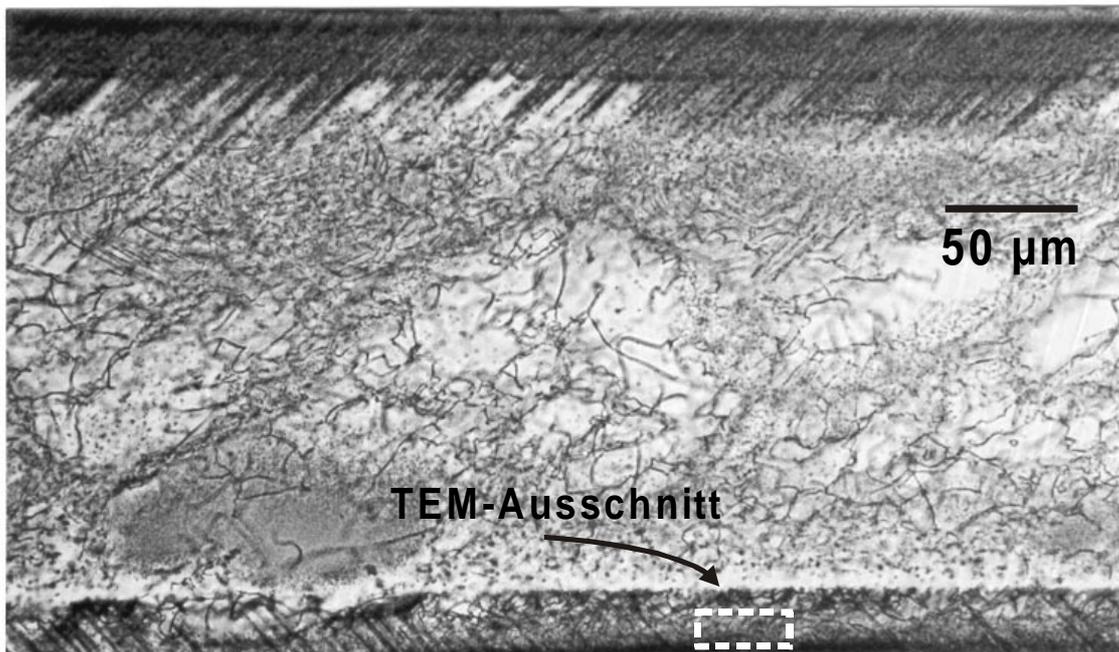


Abb. 4.3 Durchlichtmikroskopische Abbildung eines (Mg_{0,99}Fe_{0,01})O-Magnesiowüstiteinkristalls nach vollständiger Oxidation in Luft

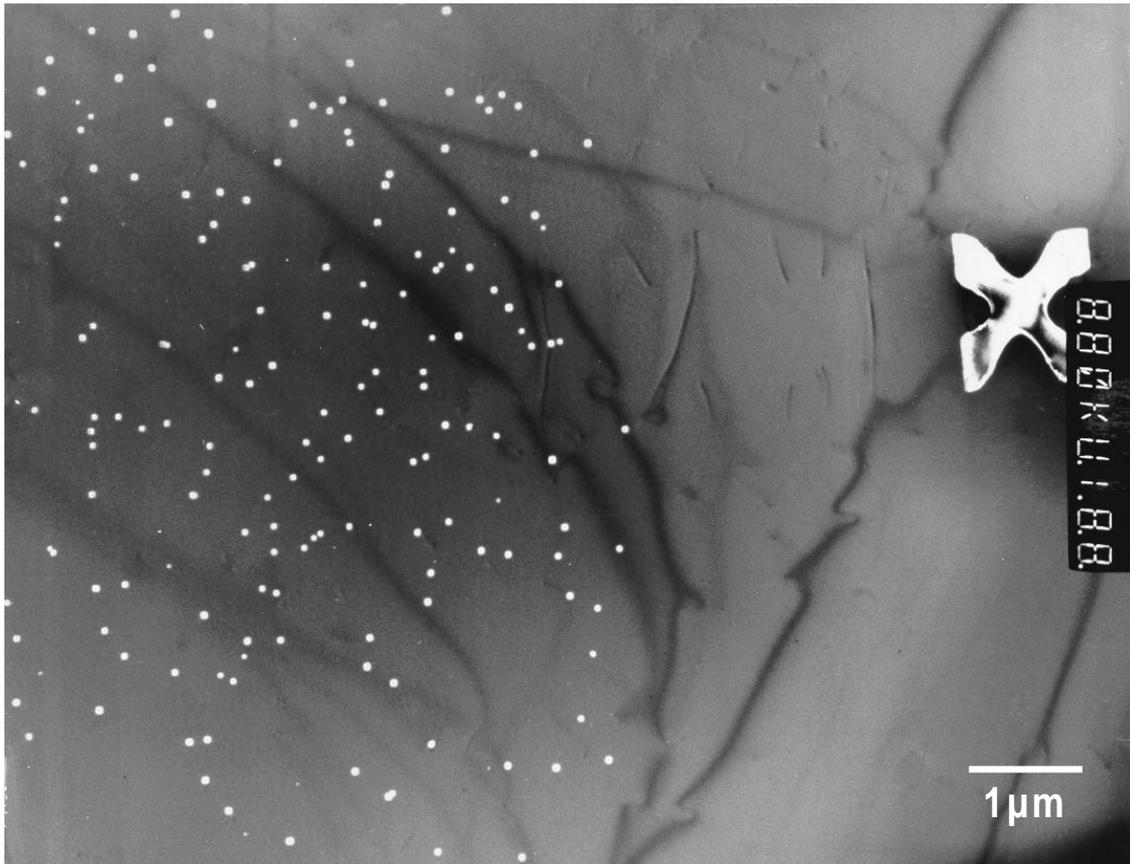


Abb. 4.4 TEM-Aufnahme eines in Luft oxidierten $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ -Kristalls, Ausschnitt aus dem äußeren, dunklen Randstreifen (vgl. Abb. 4.3)

Die Überlegungen zur diffusionskontrollierten Reaktionskinetik der inneren Oxidation des vorherigen Abschnitts gehen unter anderem davon aus, daß durch die Ausscheidung der Spinellphase im Kristallvolumen die Magnesiowüstitmatrix vollständig an Eisen verarmt und als reines MgO zurückbleibt. Ebenso sollte dann auch die außen aufwachsende Oxidschicht aus reinem MgO bestehen. Diese Betrachtungen können jedoch nur als Näherung gelten. Eine geschlossene Schicht reinen Magnesiumoxids an der Oberfläche würde (gleich einer Eloxalschicht auf metallischem Aluminium) ein Fortschreiten der Oxidation ins Kristallinnere unterbinden, da die Gleichgewichtsmolenbrüche von Kationenleerstellen und Elektronenlöchern aufgrund der großen positiven freien Bildungsenthalpie der Reaktion $1/2\text{O}_2 = \text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_{\text{Mg}}'' + 2\text{h}^\bullet$ mit $\Delta G^0(900^\circ\text{C}) \approx 700\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [34] verschwindend klein sind. In eisenhaltigem MgO ist die freie Enthalpie der endergonischen Reaktion



(in der Formulierung über Bauelemente $2\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + \text{MgO}$) im Vergleich damit um ca. eine Größenordnung geringer $\Delta G^0(900^\circ\text{C}) \approx 66 \text{kJ mol}^{-1}$ [20]. Unter Umständen muß außerdem eine Folgereaktion im Sinne einer Assoziatbildung zwischen Kationenleerstellen und Eisen(III)ionen berücksichtigt werden, wodurch sich der Oxidationsgrad des Eisens bei gleicher Sauerstoffaktivität noch weiter erhöht (vgl. z.B. Abschnitt 7.4.2). Eine Restkonzentration an Eisenkationen muß deshalb sowohl in der Kristallmatrix als auch in der auf die ursprüngliche Oberfläche aufwachsenden MgO-Schicht beachtet und Gleichung (4-2a) durch Gleichung (4-15) ersetzt werden. Dabei lassen sich die Defektelektronen als dreiwertige Eisenkationen in der Magnesiowüstitmatrix interpretieren $h^{\bullet} = [\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} - \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}]$. Diese sind in der Lage, ihr Elektronendefizit über einen Hopping-Mechanismus an ein nächstbenachbartes Eisenion weiterzugeben, das im Mittel bei einer angenommenen Restkonzentration von ca. $x_{\text{Fe}(2+/3+)} = 10^{-3} \cdot 2.7 \cdot 10^{-9} \text{m}$ (27\AA) entfernt ist. Indem die Magnesiowüstitphase durch die Ausfällung des Spinells die transportwirksamen und den Reaktionsfortgang unterhaltenden Spezies verliert, hemmt sich die innere Oxidation quasi selbst [7], [35]. Die Berücksichtigung eines konstanten, verbleibenden Eisengehalts in der Matrix des zweiphasigen Kristallvolumens würde nur eine Modifikation des in Abschnitt 4.1 vorgestellten kinetischen Modells der inneren Oxidation erfordern.

Ein anderer Gesichtspunkt führt ebenfalls zu einer Selbstinhibition des Prozeß'. Einem ternären System verbleibt bei Koexistenz zweier Phasen und vorgegebenem p und T ein Freiheitsgrad. Das bedeutet z. B., daß μ_{O_2} eine Funktion der Kationenzusammensetzung ist. Das System ist damit am Ort der inneren Oxidationsfront ξ'' nur dann nonvariant, wenn wie unter 4.1 angenommen der Eisenoxidmolenbruch an dieser Stelle fixiert ist. Da die Ausscheidung der Spinellphase hinter der Oxidationsfront mit einer Verringerung der Eisenkonzentration in der Matrix einhergeht, besteht ein Aktivitätsgradient zwischen dem bereits zweiphasigen Kristallbereich und dem noch homogenen Gebiet, wodurch ein vom unreaktierten Kristallvolumen zur Reaktionsfront gerichteter Fluß von Eisenionen entsteht. Die Eisenkonzentration des homogenen Volumens nimmt vor der Oxidationsfront ab (Abb. 4.5b). Der gegenüber x_0 verminderte Eisenmolenbruch an der Stelle ξ'' führt nach Gl. (4-1) zu einem höheren Gleichgewichtssauerstoffpotential (lokales Gleichgewicht) bzw. zu einem

erstoffpotential (lokales Gleichgewicht) bzw. zu einem größeren Molenbruch von Kationenleerstellen, und die treibende Kraft der inneren Oxidation – der Sauerstoffpotentialgradient in der reagierten Zone $\Delta\xi$ - wird nicht nur über die Schichtdickenzunahme, sondern auch durch diese verminderte Differenz der Kationenleerstellenmolenbrüche $\bar{x}_{V^{2-}}$ (4-14a) kleiner, so daß sich der Vorgang zusätzlich verlangsamt. Für eine vollständige Berücksichtigung der Zusammenhänge würde eine umfassende Erweiterung des idealisierten, kinetischen Modells (Abschnitt 4.1) nötig sein.

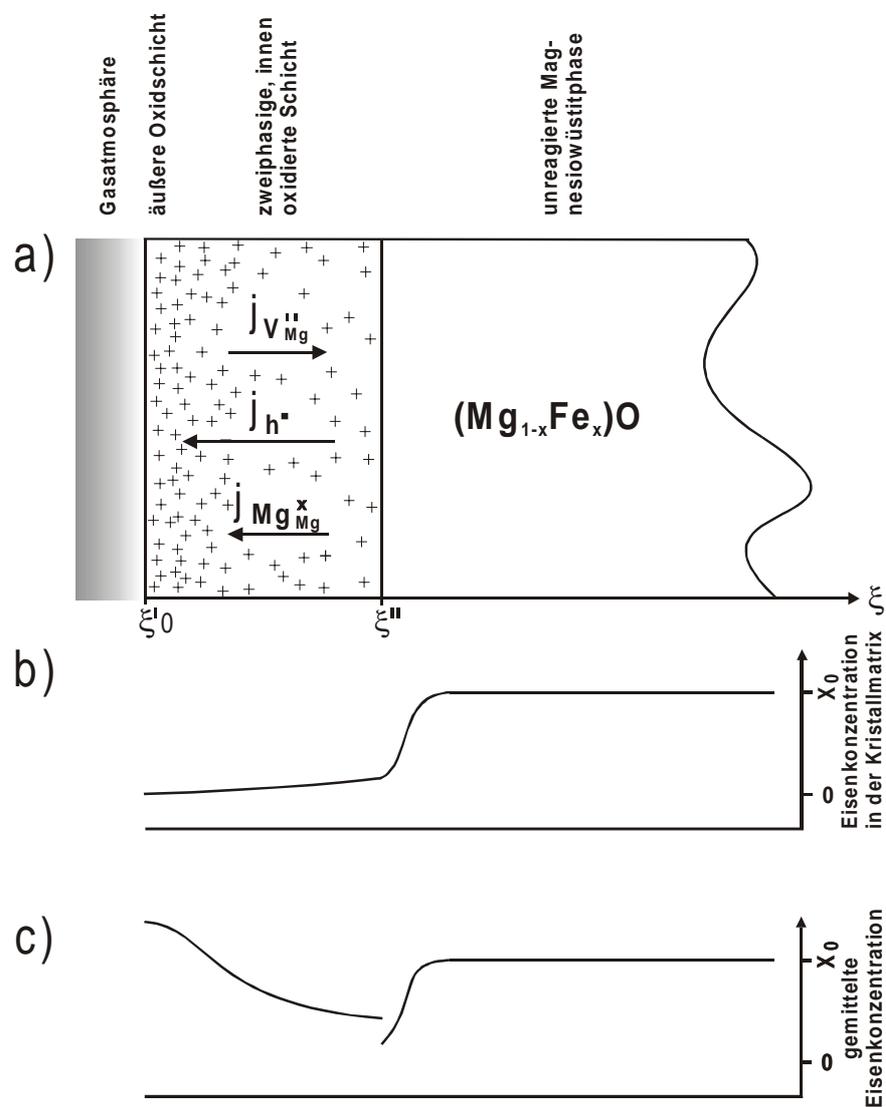


Abb. 4.5 Innere Oxidation eines Magnesiowüstitmischkristalls a) schematische Veranschaulichung der Reaktionsfronten und der Ladungsträgerflüsse, Ausscheidungsbildung auch in der äußeren Oxidschicht sowie insgesamt ungleichmäßige Verteilung der Spinelleinschlüsse (vgl. Abb. 4.2a) b) Profil des in der Kristallmatrix verbleibenden Eisengehalts c) Profil der über Kristallmatrix und Spinelleinschlüsse gemittelte Volumenkonzentration der Eisendotierung

Im lokalen Gleichgewicht existiert im zweiphasigen Kristallbereich $\Delta\xi$ solange ein thermodynamischer Freiheitsgrad, bis sich der Festkörper vollständig mit der umgebenden Gasphase ins Gleichgewicht gebracht hat. Dadurch besteht auch die Möglichkeit einer dem eigentlichen Oxidationsprozeß überlagerten Kationenentmischung. Mit dem vom Ort ξ bis zur Kristalloberfläche ansteigenden Sauerstoffpotential muß der im Magnesiowüstit verbleibende Eisenoxidmolenbruch zwar geringfügig abnehmen, trotzdem kann der über beide koexistierende Phasen in einer Volumeneinheit gemittelte Eisengehalt in gleicher Richtung anwachsen (Abb. 4.5a und 4.5c). Der für eine solche Zunahme verantwortliche Auswärtstransport von Eisenionen könnte aufgrund des leichten Gradienten des restgelösten Eisenoxids in der Magnesiowüstitphase erfolgen oder auch durch den einwärtigen Fluß von Kationenleerstellen vermittelt werden, denn über die Platzbilanz $j_{V^{2-}} = -(j_{Mg^{2+}} + j_{Fe^{2+/3+}})$ ist der Leerstellenfluß mit einem ihm entgegengesetzten Kationenfluß korreliert. Wenn die Beweglichkeiten von Magnesium- und Eisenionen verschieden und die Fe-Kationen die schnellere Spezies sind, dann reichert sich Eisenoxid an der Seite des höheren Sauerstoffpotentials an (siehe Kapitel 7). Eine solche Kristallentmischung könnte eine Erklärung für den im Querschnittbild braunen Kranz bereitstellen, der sich um den Probenrand zieht (Abb. 4.3). Diese unstrukturierter wirkende, dunklere Zone ist für die hier in Luft oxidierten und mikroskopisch untersuchten Kristallproben typisch. Sie enthält neben vereinzelt vorliegenden, größeren $MgFe_2O_4$ -Partikeln (Abb. 4.4 rechts) kleine, elektronenmikroskopisch erkennbare Spinelleinschlüsse in höherer Dichte (Abb. 4.4 links), die im ebenfalls oxidierten, jedoch weiter innenliegenden Kristallbereich nicht auftreten.

Abb. 4.4 enthält neben der Charakterisierung des äußeren, braunen Streifens außerdem einen Hinweis, der eine weitere Schlußfolgerung zu seiner Entstehung während der inneren Oxidation nahelegt. In der charakteristisch abgegrenzten, äußeren Zone treten neben den für dieses Gebiet typischen kleinen Spinelleinschlüssen auch größere $MgFe_2O_4$ -Partikel auf, die dann bevorzugt Versetzungen dekorieren. Die kleinen sind jeweils erst in einem gewissen Abstand von den größeren Spinellausscheidungen zu finden. Versetzungen in der Kristallmatrix stellen heterogene Nukleationsorte mit verminderter Keimbildungsenergie dar. Geht man davon aus, daß sich die größeren Einschlüsse schon bei relativ niedrigen Sauerstoffübersättigungen und damit zeitlich früher als die kleinen Spinellpartikel gebildet haben, so kann zu ihrem Wachstum der Eisengehalt einer ausgedehnteren Matrixumgebung beigetragen haben, bevor eine

ausreichend hohe Übersättigung für eine Nukleation auch in ungestörten Kristallbereichen erreicht ist. Damit läßt sich nicht nur der ausscheidungsfreie Hof um die größeren Spinel-leinschlüsse erklären, sondern auch das Fehlen der kleinen Fällungspartikel weiter im inneren Kristallvolumen und damit die Bildung der äußeren, braunen Zone. Je weiter die innere Oxidation ins Probenvolumen fortschreitet, desto länger dauert es, bis sich die zur homogenen Nukleation erforderliche Übersättigung aufgebaut hat. Keimen, die an höherdimensionalen Kristallfehlern (Versetzungen, Korngrenzen) eher gebildet worden sind, steht eine längere Zeitspanne für ihr Wachstum zur Verfügung. Dies führt dazu, daß im inneren Probenvolumen nur noch große und Versetzungen dekorierende Spinellausscheidungen vorhanden sind, zu deren Ausbildung der Eisengehalt der Magnesiumwüstitmatrix komplett eingegangen ist, bevor sich kleine Partikel in homogener Nukleation hätten ausbilden können.

Daß die innere Oxidation – besonders in einem System wie $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, in dem das Überschuboxid quasi keine intrinsische Fehlordnung aufweist – ein durchaus komplizierter Vorgang ist, zeigt sich zudem in der Ausbildung sogenannter Liesegangbänder. Der Name für periodische Strukturen dieser Art geht auf R.E. Liesegang zurück, der erstmals darauf hingewiesen hat, daß es bei einigen Fällungsreaktionen (in kolloidalen Lösungen) durch Gegendiffusion zweier Elektrolyte zur Entstehung periodischer Muster ring- bzw. bandförmiger Ausprägung kommen kann [5]. Speziell in monokristallinem, eisenoxiddotiertem MgO sind ähnliche Strukturen von D.L. Ricoult und H. Schmalzried gefunden und erklärt worden [7]. Es handelt sich dabei um langgestreckte Ausscheidungsfelder, die immer parallel zur Kristalloberfläche und in einer besonderen periodischen Abfolge angeordnet sind.

Die Größe der MgFe_2O_4 -Spinellpartikel nimmt von der Kristalloberfläche ins Volumen hin zu, wohingegen ihre Vorkommensdichte geringer wird. Diese Tendenz gilt für die insgesamt oxidierte Schicht, und sie wiederholt sich überdies innerhalb eines jeden Bandes. Die Liesegangstrukturen in $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ unterscheiden sich in vielen wesentlichen Punkten von den periodisch angeordneten Ausscheidungsbändern, die in den Kapiteln 6 und 8 dargestellt und diskutiert werden:

1. Ihr Auftreten ist empfindlich abhängig von den experimentellen Bedingungen, bei denen die innere Oxidation abläuft (Temperatur, Sauerstoffaktivität) sowie von der mechanischen und thermischen Vorbehandlung der Kristallprobe.
2. Die Ausbildung der Bänder erfolgt nur in ungestörten, d.h. versetzungsfreien Kristallabschnitten und ist daher selten und nur auf relativ begrenzte Bereiche beschränkt.
3. Die Ausscheidungsdichte ist vergleichsweise klein und die Begrenzung der Bänder daher unscharf.
4. Es treten unterschiedliche Partikelgrößen mit systematischer Verteilung auf.
5. Die Bänder sind nicht äquidistant, sondern ihr Abstand voneinander nimmt von der Probenoberfläche zum Volumen hin ab.

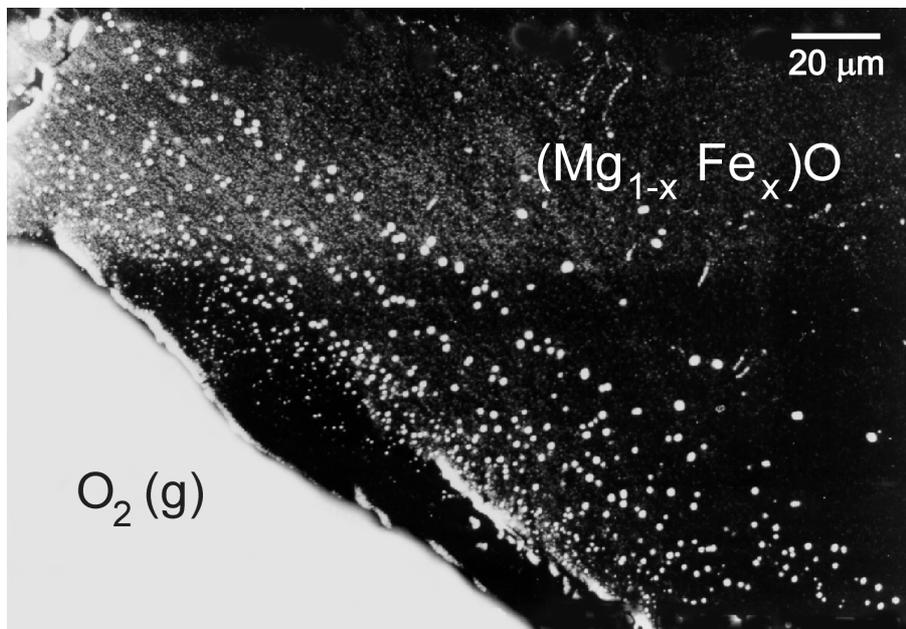


Abb. 4.6 SE-Bild eines Magnesiowüstiteinkristalls ($x_{FeO}=10^{-2}$) nach einer inneren Oxidation über 500 h, periodische $MgFe_2O_4$ -Ausscheidungsbildung in Form von Liesegangringen, verändert nach [7]

Die umfassende (mechanistische und quantitative) Pränukleationstheorie von C. Wagner zur Entstehung räumlich periodischer Fällungsmuster in kolloidalen Lösungen [6] muß für die Bildung entsprechender Strukturen im kristallinen System $Mg_{0,99}Fe_{0,01}O$ insbesondere im Hinblick auf die zuletzt aufgeführte Beobachtung modifiziert werden [7].

Die Interpretation der diskontinuierlichen Ausscheidungsbildung geht von der Existenz einer Keimbildungsbarriere der Spinelleinschlüsse in MgO aus. Diese führt dazu, daß die Gegendiffusion von Kationenleerstellen und Defektelektronen ins Kristallinnere und von Eisenionen vom Volumen zur Reaktionsfront ξ_1'' die Molenbrüche dieser Spezies über die Gleichgewichtsbeträge hinaus ansteigen läßt. Nachdem die Übersättigung nach einem Fällungsereignis an der Stelle ξ_1'' auf den Wert Null abgefallen ist, wächst sie mit zunehmender Zeit und Entfernung von ξ_1'' wieder an. Der kritische Punkt, an dem sich die Abweichung vom Gleichgewichtszustand erneut so weit aufgebaut hat, daß die Nukleationshemmung überwunden wird und ein nächster Fällungsvorgang einsetzen kann, wird erst in einer bestimmten Distanz von ξ_1'' erreicht. Durch Wiederholung des Zyklus‘ von Zusammenbruch und Aufbau der Übersättigung entstehen die Ausscheidungsänder. Abb. 4.7 gibt die zeitliche Änderung der Konzentrationsverläufe schematisch wieder.

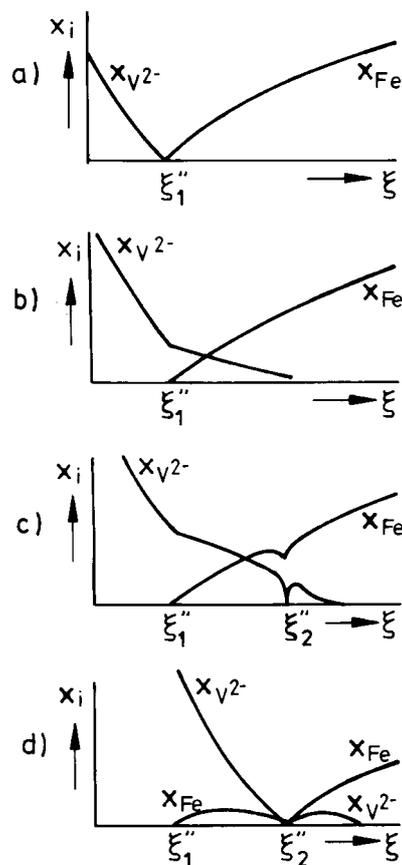


Abb. 4.7 Vorgang der periodischen Ausscheidungsbildung, schematische Darstellung über die Änderung der Konzentrationsprofile, verändert nach [7]

Mit einem Abfall der Übersättigung kommt die Nukleation zunächst zum Erliegen. Da innerhalb eines Bandes keine neuen Keime gebildet werden, führt die anhaltende Auswärtsdiffusion von Eisenkationen auf die zuletzt gebildete Fällungsfront hin überwiegend zu einem Wachstum derjenigen Spinellpartikel, die sich in der Nähe des dem Kristallvolumen zugewandten Rand eines Bandes befinden. Hierdurch entsteht die Größenverteilung der Einschlüsse innerhalb eines Ausscheidungsfeldes. Über eine zwar exponentielle jedoch (bis zum kritischen Wert) stetige Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Übersättigung kann sowohl der Anstieg der mittleren Partikelgröße von Band zu Band als auch der kontinuierlich kleiner werdende Abstand zwischen den Ausscheidungsbändern erklärt werden. Mit der Entfernung von der Kristalloberfläche nimmt an einem Ort der Aufbau der Übersättigung zeitlich immer langsamer zu. Obwohl die Keimbildungsgeschwindigkeit dann sehr viel kleiner ist als im Falle einer maximalen Übersättigung, können die Fällungen in kürzerem Abstand vom vorherigen Ausscheidungsband einsetzen und zu einer Abreaktion des antransportierten Eisens führen, da sich gleichzeitig die Verweildauer des Systems bei diesen kleineren Übersättigungen und Nukleationsraten verlängert. Die in immer geringerer Anzahl und in zunehmender Abfolge gebildeten Keime wachsen zu immer größeren Spinellpartikeln aus [7].

Ohne eine kinetische Hemmung der Nukleation tritt eine räumlich periodische Fällungsbildung nicht auf. Da Versetzungen in der Kristallmatrix nicht nur schnelle Diffusionspfade darstellen, sondern auch Orte erleichterter Keimbildung, dominieren sie in den meisten Fällen das Verteilungsbild der Spinelleinschlüsse, und Liesegangmuster sind äußerst selten. Im folgenden Abschnitt wird die Wechselbeziehung zwischen der Magnesiowüstitmatrix und den MgFe_2O_4 -Einschlüssen in bezug auf Gitterverspannungen und Partikelgestalt kurz dargestellt.

4.3 Identifikation der Strukturen und morphologische Aspekte

Hinweise über die in einer Kristallprobe vorhandenen Gittertypen können aus Elektronenbeugungsbildern gewonnen werden. In Abb. 4.8 ist oben das in einem Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM 20 Twin, Punktauflösungsvermögen 2,7 nm, Standort: Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik Halle/Saale) erzeugte Beugungsbild der homogenen Magnesiowüstitmatrix gezeigt und unten das Reflexmuster eines Kristallbereichs, in dem Einschlüsse vorhanden sind. Abgebildet wird in beiden Fällen die Ebene $\vec{B}=[001]$ des reziproken Git-

ters. Unter Beachtung der Regeln für die systematische Auslöschung bei kubisch flächenzentrierten Realgittern (Beugungsreflexe einer Gitterebenschar treten dann auf, wenn die Millerschen Indizes alle gerade oder alle ungerade sind) lassen sich die Reflexe indizieren. Die Beschleunigungsspannung beträgt für beide Abbildungen 160 kV ($\lambda_e=3.066 \cdot 10^{-12}$ m). Ist der effektive, d.h. der die Wirkung der Linsensysteme miteinbeziehende Abstand zwischen Kristallprobe und abbildendem (Foto-)Schirm als sogenannte Kameralänge L bekannt, dann können die Beugungsbilder quantitativ ausgemessen, die Gitterparameter der vorhandenen kristallographischen Strukturen bestimmt und die Interpretation der Reflexe durch die Beziehung $R \cdot a = \lambda_e \cdot L \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ überprüft werden. R bezeichnet dabei im Beugungsbild die Strecke zwischen dem Grundreflex des ungebeugten Strahls und dem jeweils ausgewählten Reflex. Vergleicht man äquivalent indizierte Reflexe von zwei verschiedenen Kristallstrukturtypen, so entspricht das Verhältnis der Strecken R_i dem umgekehrten Verhältnis der beiden Gitterkonstanten a_i : $R_1(hkl) / R_2(hkl) = a_2 / a_1$. Aus der Abb. 4.8 kann der Zusammenhang $R_{\text{Matrix}}(hkl)=2 \cdot R_{\text{Sp}}(hkl)$ entnommen werden, d.h. die Interpretation der beiden vorliegenden Phasen als MgO (Steinsalzstrukturtyp) und MgFe_2O_4 (Spinelltyp) steht mit den Beugungsbildern im Einklang, da der Quotient aus den beiden Gitterparametern $a_{\text{MgFe}_2\text{O}_4} / a_{\text{MgO}}$ (Literaturwerte) ungefähr den Faktor 2 ergibt (vgl. Abschnitt 3.1).

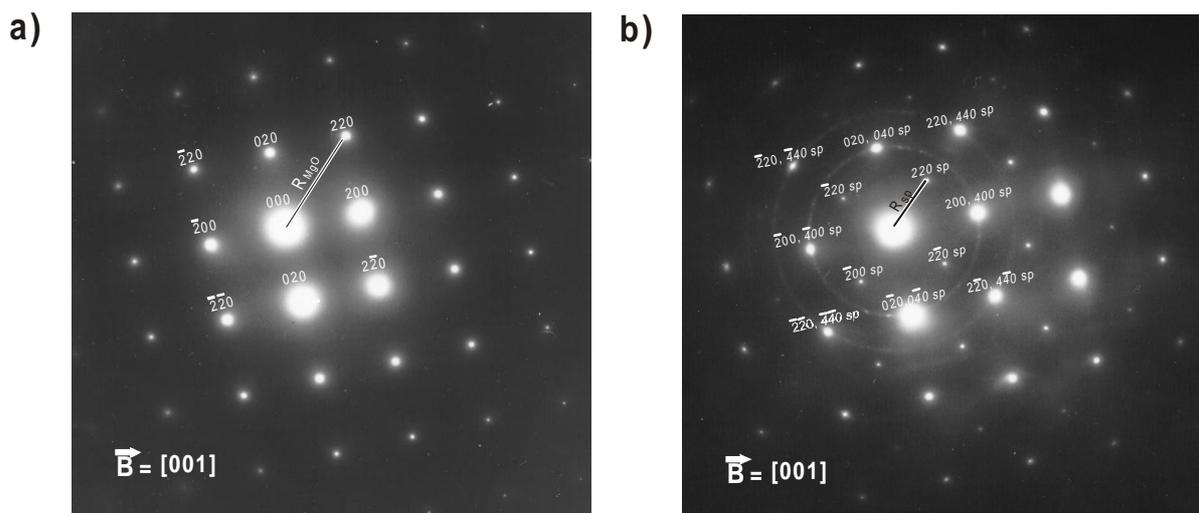


Abb. 4.8 TEM-Beugungsbilder a) eines homogenen, d.h. einschlußfreien Kristallbereichs b) einer zweiphasigen Probenregion, Aufnahme: D. Hesse

Die noch ausstehende Beziehung zwischen den Formen, die im mikroskopischen Bild zu erkennen sind, und den identifizierten Phasen läßt sich mit Hilfe von Beugungskontrastmethoden herstellen. Bei z.B. 220-sp-Dunkelfeld-Aufnahmen erfolgt die Abbildung allein über den gebeugten Elektronenstrahl, der den 220sp-Reflex erzeugt, wohingegen alle übrigen Strahlen ausgeblendet werden. Diejenigen Kristallbereiche mit Spinellstruktur werden dann im TEM-Bild gegenüber anderen Gebieten als helle Objekte wiedergegeben. Abb. 4.4 zeigt eine 220sp-DF-Aufnahme eines zweiphasigen Kristallabschnitts, der sich innerhalb des auf dem lichtmikroskopischen Bild (Abb. 4.3) erkennbaren braunen Kranzes befindet. Die Einschlüsse sind in hoher Intensität dargestellt und können somit der Spinellphase zugeordnet werden.

Die Überprüfung der chemischen Natur der beiden Phasen ist mit Hilfe einer Mikrosonde möglich. Die wellenlängendispersive Analyse der von einem größeren Einschluß durch das Auftreffen eines Elektronenstrahls emittierten Röntgenstrahlung ergibt annähernd ein Stoffmengenverhältnis von 2:1 zwischen Eisen und Magnesium. Da immer auch ein Teil der umgebenden Matrix zur Photonenemission mit angeregt wird, ist das Atomverhältnis nicht exakt, sondern zu höheren Mg-Anteilen hin verschoben. Im EDX-Spektrum eines größeren Kristallbereichs treten neben Sauerstoff, Eisen, Magnesium und geringen Mengen Kohlenstoff (der von der für die elektronenmikroskopische Untersuchung notwendigen Probenpräparation herührt) keine weiteren Elemente auf. Gemeinsam mit Elektronenbeugungsbildern können die ausgeschiedenen Strukturen damit als MgFe_2O_4 -Spinellphase und die Matrix als MgO mit geringem Eisenoxidgehalt identifiziert werden.

Da die Gitterfehlpassung zwischen den beiden Strukturen klein ist (ca. 0.5%), bestehen die {111}-Ebenen der Magnesiowüstitmatrix und des MgFe_2O_4 -Spinells aus nahezu identischen Lagen dicht gepackter O^{2-} -Ionen. Kleine Spinelleinschlüsse sind von oktaedrischer Gestalt, wobei sich die acht Oktaederflächen in den {111}-Ebenen befinden. Auf die [100]-Gitterebene projiziert liegen die Seiten des angeschnittenen Oktaeders dann entlang den $\langle 110 \rangle$ - und die Ecken in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen (Abb. 4.9).

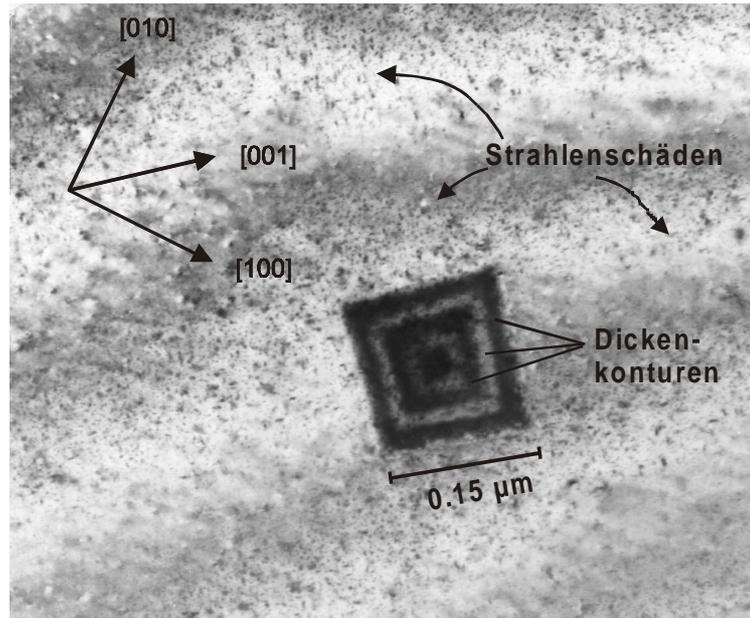


Abb. 4.9 TEM-Aufnahme einer kleineren, in der Magnesiowüstitmatrix kohärent gewachsenen MgFe₂O₄-Ausscheidung mit oktaedrischer Gestalt, Aufnahme: D. Hesse

HRTEM-Analysen (Hochauflösungs- Transmissionselektronenmikroskop Jeol 4000 EX, Beschleunigungsspannung 400 kV, Standort: Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik Halle/Saale) bestätigen, daß die Nukleation der Spinellausscheidungen in topotaktischer Orientierung bezogen auf das (Mg,Fe)O-Matrixgitter erfolgt und daß die Phasengrenzfläche zwischen Matrix und Spinellpartikel kohärent ist (frei von Versetzungen), solange der Einschluß klein bleibt. Die mit der Ausscheidungsbildung verbundene Verformungsenergie ist am geringsten, wenn das Wachstum des Spinellpartikels in einer Richtung erfolgt, in der die Kristallgitter der Magnesiowüstitmatrix und des Einschlusses selbst am leichtesten verformbar sind. Das Elastizitätsmodul des Systems ist entlang den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen am kleinsten, so daß diese die bevorzugten Wachstumsrichtungen der Spinellpartikel sind. Die sich senkrecht durchdringenden MgFe₂O₄-Scheiben ergeben in der [100]-Ebene angeschnitten typische kreuzartige Formen (Abb. 4.10).

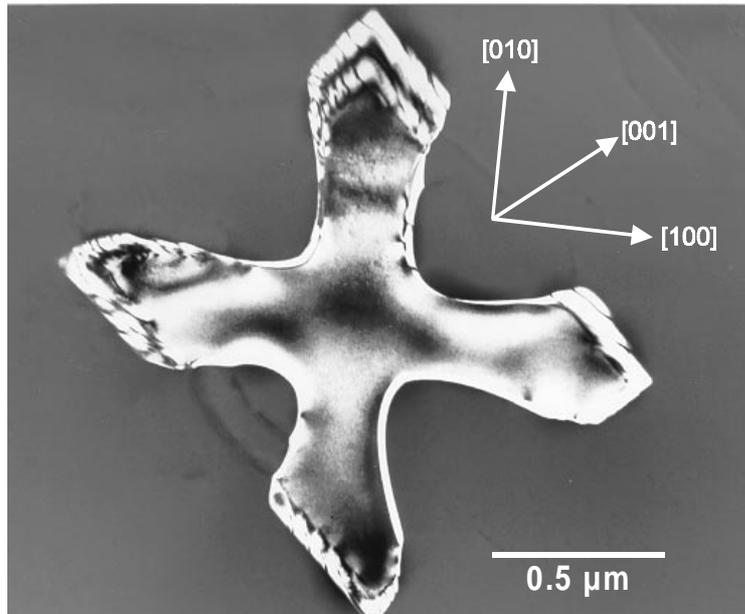


Abb. 4.10 TEM-Aufnahme einer größeren MgFe_2O_4 -Spinellausscheidung, 220-Spinell-Dunkelfeld, Aufnahme: D. Hesse

Je größer der Einschluß wird, desto mehr nimmt auch die Verformungsenergie zu, die aufgrund des geringen Unterschieds in den Gitterparametern auftritt. An der Phasengrenzfläche zwischen Spinellpartikel und Matrix bildet sich schließlich ein Versetzungsnetzwerk aus, das in der Lage ist, einen Teil der Verspannungen abzubauen (Abb.4.11).

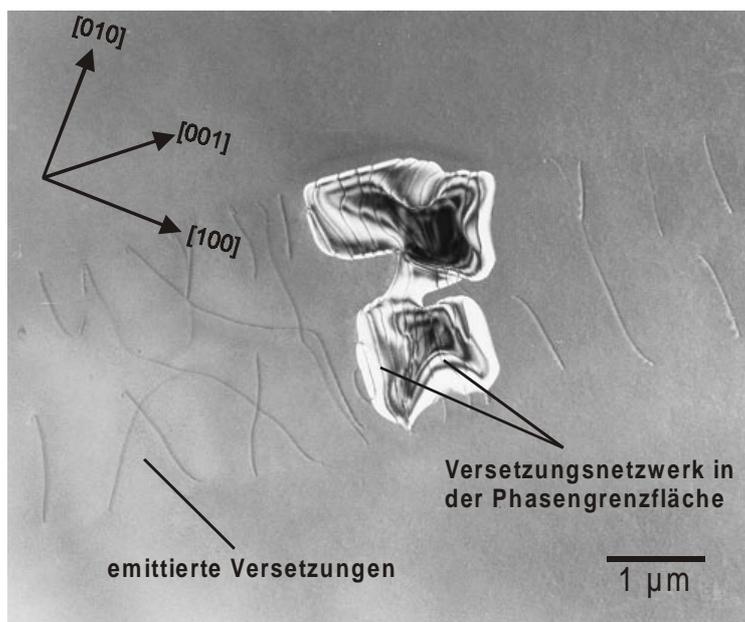


Abb. 4.11 TEM-Aufnahme eines größeren MgFe_2O_4 -Spinellpartikels mit von diesem emittierten Versetzungen, 220-Spinell-Dunkelfeld, Aufnahme: D. Hesse

Kapitel 5

Aufbau und Durchführung der elektrochemischen Experimente

Nachdem das ternäre System Mg-Fe-O thermodynamisch (Kap. 3) und kinetisch (Kap. 4) vorgestellt worden ist, sollen nun der Aufbau und die Durchführung der elektrochemischen Experimente, die an homogen mit einem Stoffprozent FeO dotierten MgO-Einkristallen gemacht worden sind, wiedergegeben werden.

Obwohl die Elektrodenkontakte zu den Mischkristallen bei den Versuchen im Sinne der elektrochemischen Kinetik wenig definiert und die angelegten Spannungen hoch sind, kann man mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen, daß Elektodenpolarisationserscheinungen oder eine hohe Oberflächenleitfähigkeit der Proben die experimentellen Ergebnisse dominieren.

Wie Untersuchungen verschiedener Autoren zeigen, ändert sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit von schwach verunreinigten MgO-Einkristallen unter Verwendung von Platin-elektroden über einen weiten Spannungs- (0.1 – 50 V [36]) bzw. Feldstärkenbereich (0.4 – 500 kV·cm⁻¹ [37]) proportional zur Stärke des angelegten Feldes. Die Kinetik von Elektrodenprozessen weist im allgemeinen keinen solchen einfachen, linearen Zusammenhang zwischen (Über-)Spannung und Stromdichte auf. Das experimentell gefundene, ohmsche Verhalten der Zelle Pt|(Mg_{1-δ}M_δ)|Pt (M steht für ein beliebiges Verunreinigungskation) deutet daher auf einen Volumenwiderstand hin, der weit größer als die Grenzflächen- bzw. Durchtrittswiderstände ist. D.h. Polarisierungseffekte an den Elektrodengrenzflächen können somit nur von untergeordneter Bedeutung für das elektrochemische Experiment sein. Da auch ein Austausch des Elektrodenmaterials von Platin durch Graphit (bei log p_{O₂} = -8) nicht zu veränderten Leitfähigkeitswerten führt [37], wird diese Schlußfolgerung zusätzlich unterstützt. Ebenso können Raumladungszonen [37], die sich eventuell an den Kristallgrenzflächen ausbilden, und Oberflächenleitfähigkeit [36] beide auf das Transportverhalten keinen bestimmenden Einfluß haben, denn MgO-Einkristalle, die durch verschiedene Probengeometrien jeweils ein deutlich anderes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen aufweisen, lassen keine Unterschiede in der elektrischen Gesamtleitfähigkeit erkennen.

5.1 *Ex situ* Experiment

Größere, kommerziell bezogene Magnesiumoxideinkristalle, die vom Hersteller in der Schmelze homogen mit 11900 ppm Eisen dotiert worden sind, dienen für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche als Ausgangsmaterial. Mit Hilfe einer niedertourigen Präzisionssäge und einem sehr dünnen, diamantbeschichteten Sägeblatt werden quaderförmige Stücke als Proben herausgeschnitten. Die Stirnflächen dieser kleinen Scheiben besitzen typischerweise Abmessungen von 1000×500 µm², während die Dicke zwischen 150 und 800 µm variiert. Die Kristalle sind einphasig und grünlich durchscheinend. Einige werden vor dem eigentlichen Experiment im Röhrenofen bei 900 °C in Luft oxidiert (vgl. Kap. 4). Je nach Probenstärke und zeitlicher Dauer des Tempervorgangs sind diese Kristallproben nach einer solchen Vorbehandlung nur im äußeren Randbereich (Kap. 6, Abb. 6.6) oder durchgehend (Kap. 4, Abb. 4.3) oxidiert und zweiphasig. Platindrähte mit einem Durchmesser von 300 µm bilden

die in den elektrochemischen Experimenten verwendeten Elektroden. An den beiden Stirnflächen einer Probe wird bezogen auf die 1000 μm -lange Seite mittig jeweils ein Draht als Elektrode über die gesamte Kristallbreite entlang geführt, so wie es Abb. 5.1 schematisch wiedergibt.

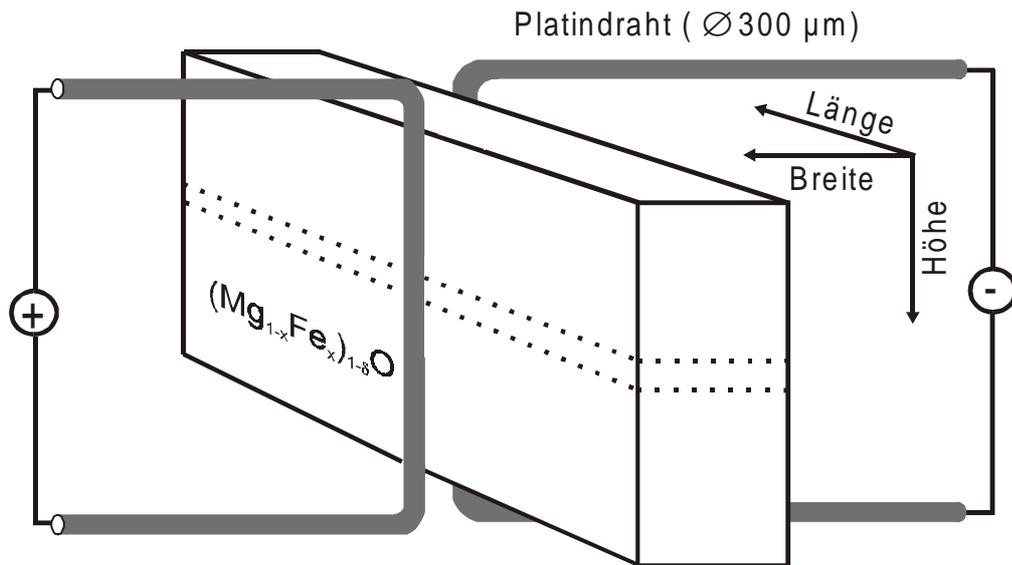


Abb. 5.1 Anordnung von Kristallprobe und Platindrahtelektroden im *ex situ* Polarisationsexperiment, schematisch

Rückwärtig liegen die Platindrähte einem Stempel aus polykristallinem Al_2O_3 auf, der als Vierlochkapillare ausgeformt ist. Durch den über die Stempel ausgeübten Anpreßdruck der Elektroden werden die kleinen Kristallproben in ihrer Position in der Luft fixiert. Sie befinden sich während des Experiments nicht auf einer Unterlage oder in einer zusätzlichen Halterung. Durch die Bohrungen der Al_2O_3 -Kapillaren werden die Zuleitungen der Elektroden, zusätzliche Leitungen für die Messung des Spannungsabfalls über der Probe und die beiden Schenkel eines Pt,Rh/Pt-18er-Thermoelements gezogen.

Ein Schrittmotor fährt die elektrochemische Zelle langsam in einen Röhrenofen hinein, wodurch sie sich mit einer Geschwindigkeit von ca. $30\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf eine Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Je nach Probendicke wird zwischen die Elektroden eine konstante Gleichspannung von $30 - 100\text{ V}$ angelegt, so daß unter Annahme eines homogenen elektrischen Feldes im

Kristall die erzeugte Feldstärke $1.5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ beträgt. In den meisten Fällen besteht die Ofenatmosphäre, in der sich die Zelle befindet, aus Luft. Einige Versuche werden allerdings unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt. Dazu wird die Ofenkammer nach außen hin gasdicht abgeschlossen und mit Hilfe eines Gasstromreglers kontinuierlich ein CO/CO_2 -Gasgemisch mit einem Verhältnis von 7.78 : 70 hindurch geleitet. Die Sauerstoffaktivität, die durch diese Gasmischung über das Boudouard-Gleichgewicht experimentell eingestellt wird, lässt sich über die elektromotorische Kraft (EMK) einer im Ofenraum dicht hinter der Probe installierten $\text{ZrO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Sonde messen und kontrollieren.

Während allen Versuchsdurchgängen findet über ein Mehrkanalmultimeter und einen angeschlossenen Computer fortlaufend eine digitale Erfassung und Aufzeichnung des Spannungsabfalls über der Probe und des Stromdurchgangs sowie der Temperatur statt. Bei Experimenten in reduzierender Gasatmosphäre erfolgt zusätzlich eine beständige Kontrolle der Sauerstoffaktivität über die EMK der hinter der Kristallprobe angebrachten ZrO_2 -Sonde. Abb. 5.2 zeigt charakteristische Kurvenverläufe, wobei die Temperatur konstant bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt und nicht mit in die Graphiken aufgenommen ist.

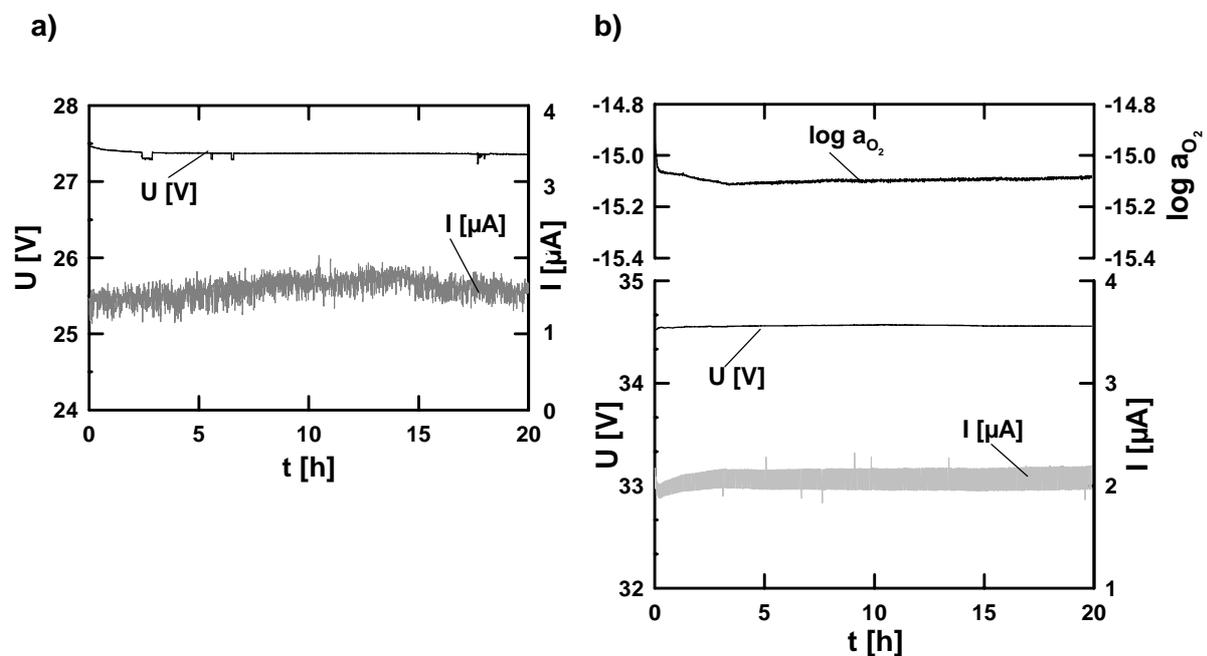


Abb. 5.2 Zeitliche Verläufe des Spannungsabfalls über der Kristallprobe und der Stromstärke während eines a) in Luft b) in reduzierender Gasatmosphäre durchgeführten Polarisationsexperimentes

Nach unterschiedlichen Zeitspannen von mehreren 10 h wird die Strombelastung ausgeschaltet und die Zelle schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einer Trennung von Kristallprobe und Elektroden wird zur Auswertung des Experiments ein dünner Querschnitt senkrecht zur ursprünglichen Position der Elektroden ungefähr in der Probenmitte aus dem Kristall herausgearbeitet (gestrichelter Ausschnitt in Abb. 5.1). Die Präparation dieser 20-30 μm dicken Scheiben für die durchlichtmikroskopische Ansicht ist sehr schwierig, da das Material gegenüber mechanischer Belastung empfindlich ist, durch die es leicht entlang den bevorzugten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen spaltet und zersplittert. Wie sich herausgestellt hat, ist es unzweckmäßig, die Probe gezielt zu spalten oder zu zersägen. Statt dessen wird der gesamte Kristall zur Stabilisierung in Epoxidharz eingebettet und in einem zeitaufwendigen Verfahren nacheinander von den beiden äußeren Flächen, die parallel zu der gewünschten Querschnittsebene liegen, vorsichtig durch Polieren abgetragen, bis die gewünschte Schichtdicke von ca. 50-100 μm erreicht ist. Das verwendete Schleifmittel ist eine wäßrige Suspension, die 6 μm große Diamantkörner enthält. Die auf diesem Weg erhaltenen, dünnen Querschnitte werden im Durchlichtmikroskop betrachtet und abfotografiert. Bei einigen Kristallproben schließt sich eine weitere Auswertung mit einer Mikrosonde oder unter einem Rasterelektronenmikroskop kombiniert mit EDX-Analysen an. Diese Methoden erfordern eine Beschichtung der Querschnitte mit einem dünnen Graphitfilm. TEM-Untersuchungen werden nicht selbst durchgeführt, sondern ausgewählte Kristallproben an das Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik, Halle (Saale) weitergereicht.

5.2 *In situ* Experiment

Um die Dynamik der Vorgänge im Kristallinneren, die durch die Gleichstrombelastung bzw. die angelegte Potentialdifferenz hervorgerufen werden, unmittelbar beobachten zu können, wird das elektrochemische Experiment mit Hilfe eines Heiztisches direkt unter einem optischen Mikroskop durchgeführt.

Die Abmessung der hier verwendeten $(\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,01})\text{O}$ -Kristalle unterscheidet sich dabei von der in Abb. 5.1 dargestellten Probengeometrie insofern, als daß die Querschnittsfläche auf ca. $2000 \times 800 \mu\text{m}^2$ vergrößert und die Kristallhöhe erheblich, d.h. auf weniger als 100 μm verringert ist. Der spezielle Mikroskoptisch ist so konstruiert, daß eine kleine, nach oben zum Ob-

jektiv hin geöffnete Kammer gebildet wird, in deren Mitte sich ein Heizband aus Platin befindet. Der Boden und die Wände dieses kleinen Ofens können kontinuierlich mit Wasser durchspült werden und so die Umgebung, d.h. vor allem das den Aufbau tragende Mikroskop vor den hohen Temperaturen schützen, die im Inneren am Heizband erzeugt werden.

Die im Kristall ablaufenden Prozesse sollen auf durchlichtmikroskopische Weise betrachtet und mitverfolgt werden können. Die Widerstandsheizung durch das Platinband und die Kühlvorrichtung lassen jedoch einen Lichteinfall auf die Kristallprobe nur von oben zu. Die Probe wird deshalb auf die polierte Fläche eines Al_2O_3 -Einkristalls gelegt, der auf der abgewandten Seite mit einer dünnen aber geschlossenen Platinschicht bedampft ist. Dieser so präparierte Saphir übernimmt eine Doppelfunktion: Er gewährleistet eine elektrische Isolierung zwischen Heizband und Probe, und die auf seiner Unterseite aufgebraute Platinbedampfung erfüllt die Funktion eines Spiegels, der das von oben eingestrahlte Licht durch die Kristallprobe zurückwirft. Somit wird eine quasi-durchlichtmikroskopische Abbildung erreicht. Al_2O_3 -Unterlage und Probe werden in eine Halterung aus polykristalliner Al_2O_3 -Keramik eingebracht. Diese ermöglicht nicht nur die Zuführung der Elektroden aus Platindraht an die schmalen Kristallseiten und die Befestigung der Zelle insgesamt, sondern sie stellt zudem eine Abschirmung dar, die das Objektiv vor Platinoxid schützt, das während des Experiments vom Heizband abdampft. Über vier Bohrungen des Al_2O_3 -Schildes wird die gesamte Anordnung auf dem Platinband festgebunden. Nach jedem einzelnen Versuchsdurchgang müssen alle Komponenten dieses Probenträgers neu hergestellt und zusammengesetzt werden.

Abb. 5.3 a verdeutlicht den Aufbau der Probenhalterung schematisch. Die Anbringung der Platindrahtelektroden an den Kristall ist experimentell nicht einfach. Sie müssen beidseitig an die sehr schmalen, seitlichen Probenflächen gepreßt werden, ohne daß sie auf die zu betrachtende, glattpolierte Kristallseite überstehen, da sich die durch die Strombelastung induzierten Phänomene von den Kristallrändern her entwickeln. Ist die Zelle gut kontaktiert, wird das Heizband mit ca. 150 A Wechselstrom auf eine Temperatur von 900 °C gebracht. Mit Hilfe eines Ni,Cr/Ni-Thermoelements, das sich direkt unterhalb des Heizbandes befindet, und einer Regeleinheit kann die Temperatur kontrolliert und konstant gehalten werden. In bezug auf den Strahlengang des Lichts ist parallel zum Okular auf dem Tubus des optischen Mikroskops eine Farb-CCD-Kamera installiert, die von einem Bildverarbeitungsprogramm eines angeschlossenen Computers angesteuert wird und alle 60 s eine Aufnahme der Kristallprobe digi-

tal aufzeichnet. Die auf diesem Weg gewonnenen Bilddaten werden nach Beendigung des Experiments in einem vom regionalen Rechenzentrum Niedersachsen für die Benutzung zur Verfügung gestellten Multimedialabor zu einem Zeitrafferfilm zusammengefügt. In Abb. 5.3 b ist die gesamte Apparatur in Betrieb gezeigt. Alle Versuchsdurchgänge dieses *in situ* Experiments werden mit zuvor nicht oxidierten, einphasigen Magnesiowüstiteinkristallen unter Luftatmosphäre durchgeführt, wobei die zwischen die Elektroden angelegte Gleichspannung stets ungefähr 700 V beträgt.

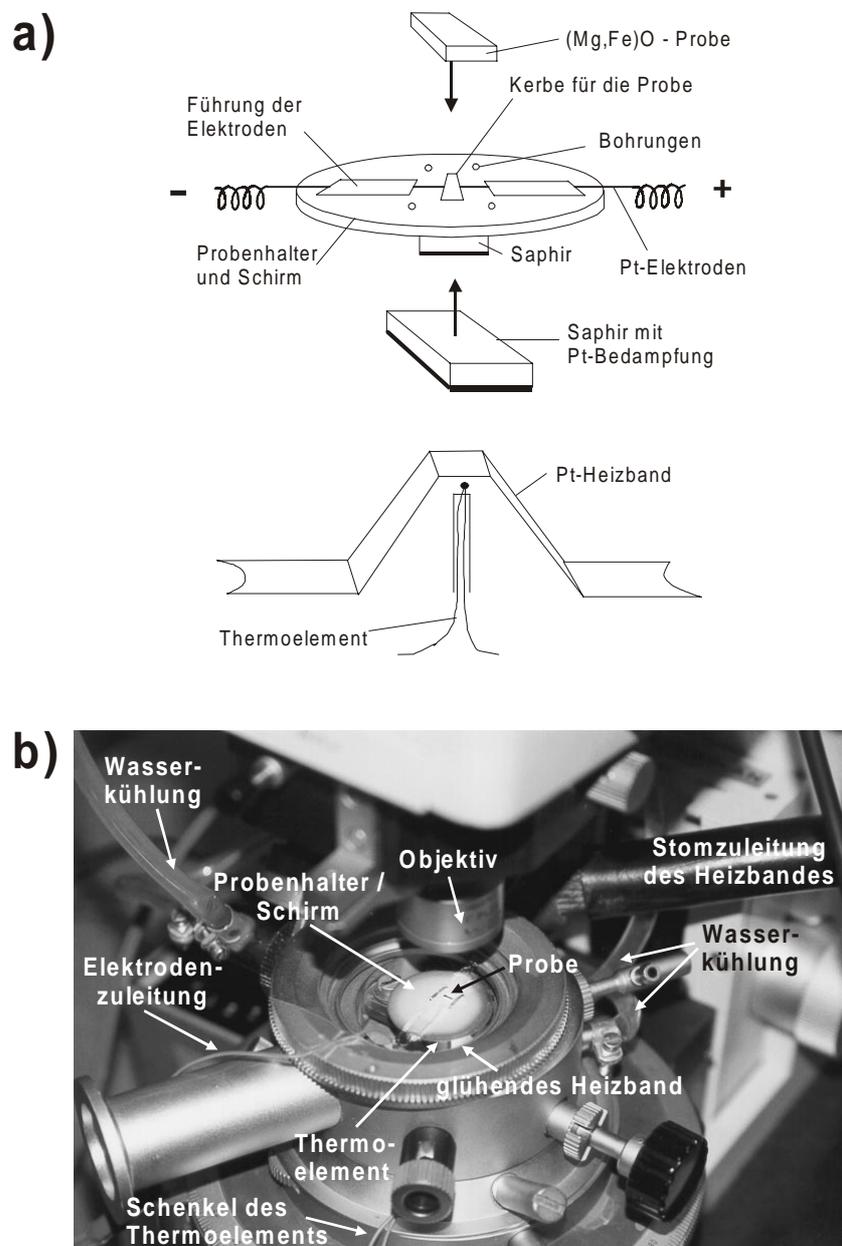


Abb. 5.3 a) Schematischer Aufbau des Probenhalters b) Mikroskopheiztisch mit Probenhalter während des *in situ* Polarisationsexperimentes

Kapitel 6

Experimentelle Ergebnisse

Alle beschriebenen Experimente sind mehrfach mit jeweils neuen Kristallproben wiederholt worden. Obwohl die Elektrodenkontakte nicht exakt definiert sind und sich von Versuchsdurchgang zu Versuchsdurchgang immer etwas verändern, lassen sich die Beobachtungen problemlos reproduzieren. Größere experimentelle Schwierigkeiten liegen vor allem in der sich jeweils anschließenden Probenpräparation für die durchlichtmikroskopische Erfassung der Versuchsergebnisse.

Von den TEM-Aufnahmen abgesehen sind die Kristalle in den hier wiedergegebenen Abbildungen stets mit der anodischen Probenseite nach oben zeigend dargestellt, d.h. die ursprüngliche Position des Anodendrahtes befindet sich jeweils ungefähr in der Mitte des oberen Bildrandes – diejenige der Kathode entsprechend gegenüber an der Probenunterseite. Die Breite der Auflagefläche der beiden Pt-Drahtelektroden kann in den Experimenten höchstens 300 μm betragen haben.

6.1 Entmischungs- und Reaktionsphänomene im Volumen

6.1.1 Homogene Ausgangskristalle

Abb. 6.1 und 6.2 zeigen die Querschnitte vier verschiedener Kristallproben mit ungefähr gleicher Dicke von $300\ \mu\text{m}$ nach dem elektrochemischen Experiment in durchlichtmikroskopischer Aufnahme. Vor jedem Versuchsbeginn sind die Proben hellgrünlich durchscheinend, unstrukturiert und einphasig. Bei beiden Sequenzen nimmt die Dauer der Gleichstrombelastung vom ersten (10 h) zum letzten (100 h) Bild hin zu. Die angelegte Feldstärke ist stets gleich hoch und beträgt jeweils $1.5\ \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, sofern unterstellt wird, daß das elektrische Feld im Kristall homogen verläuft. Die umgebende Gasatmosphäre in der Ofenkammer besteht aus Luft. In Abb. 6.1 sind die Kristallproben fast in ihrer gesamten Querschnittslänge dargestellt, wohingegen Abb. 6.2 vergrößerte Ausschnitte um die jeweiligen Probenmitten, d.h. um die ursprüngliche Elektrodenposition herum, wiedergibt.

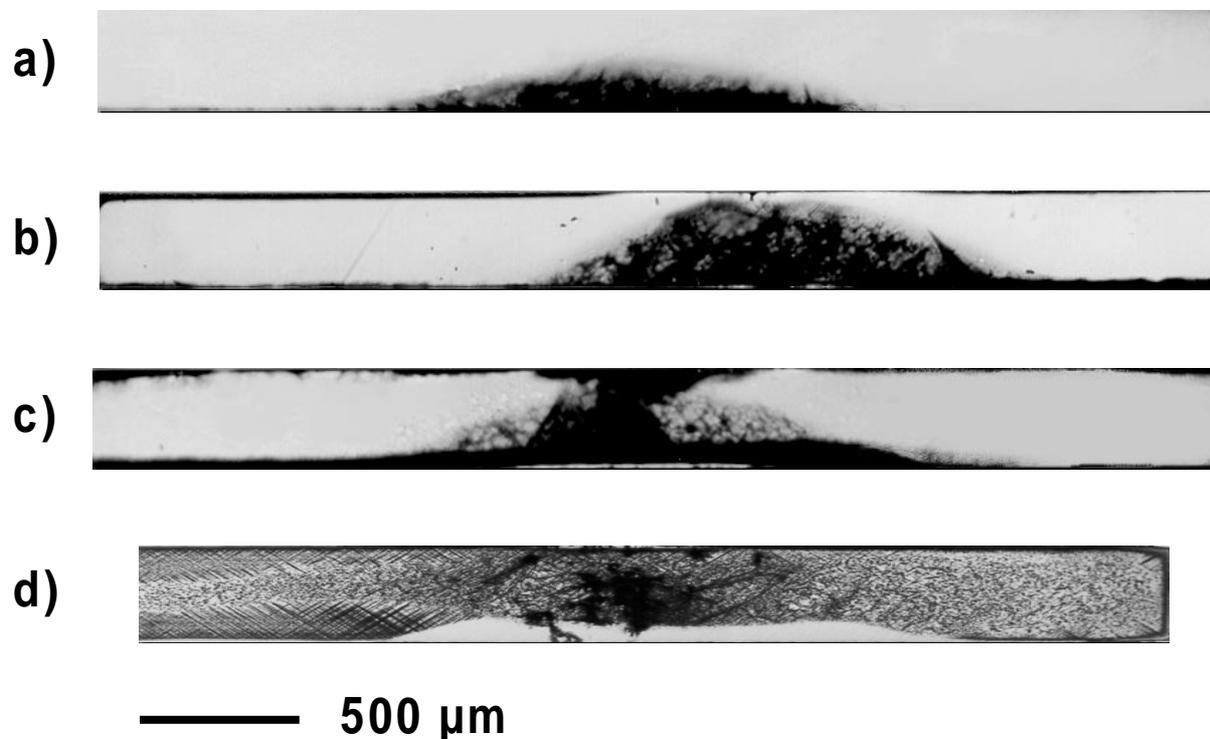


Abb. 6.1 Übersicht, durchlichtmikroskopische Aufnahmen nicht voroxidiertes Ausgangskristalle nach dem Polarisationsexperiment in Luft bei $900\ ^\circ\text{C}$ und einer Feldstärke von $E = 1.5\ \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, Versuchsdauer a) 10 h, b) 20 h, c) 30 h, d) 100 h

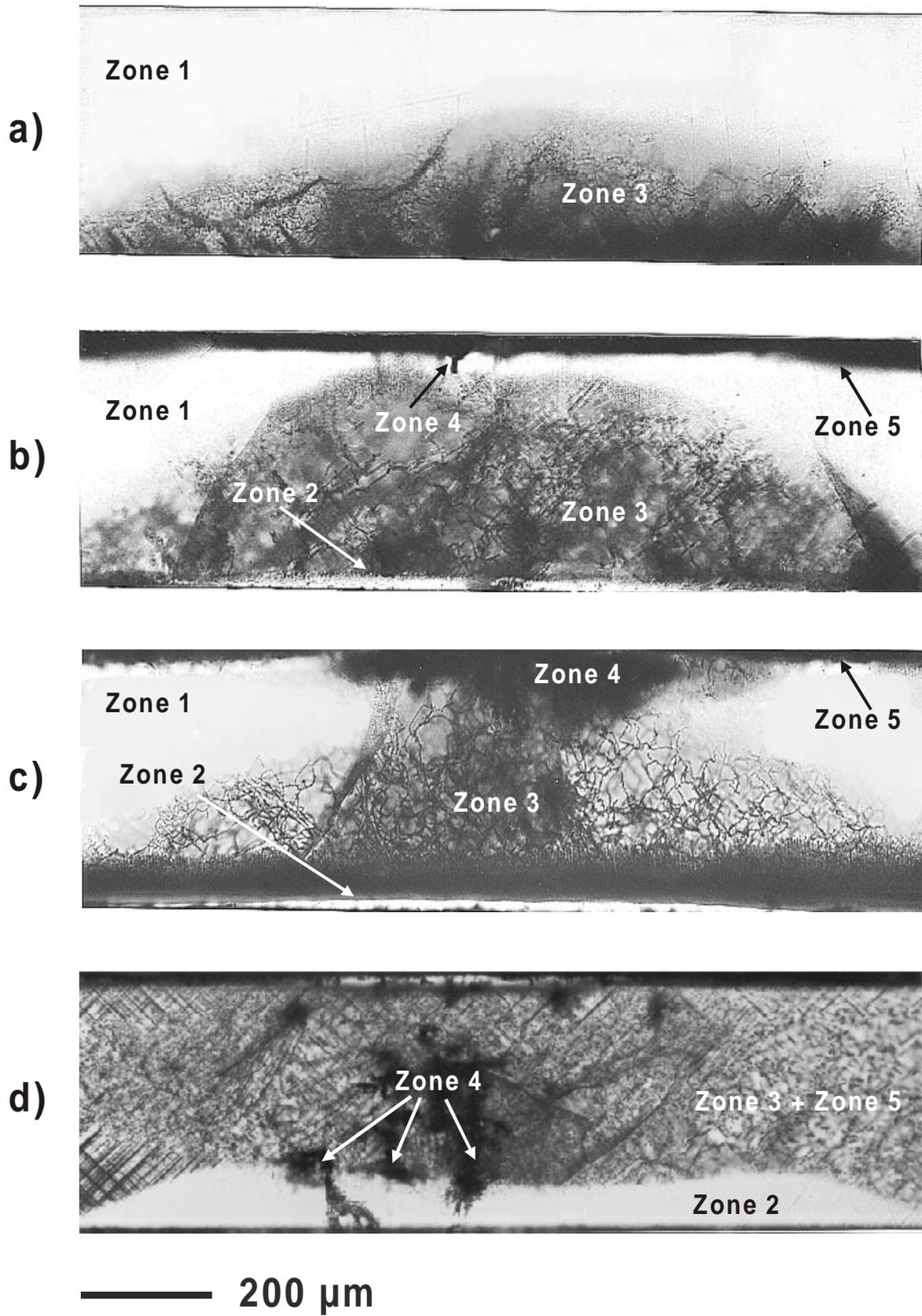


Abb. 6.2 Detailansicht, durchlichtmikroskopische Aufnahmen nicht voroxidiertes Ausgangskristalle nach dem Polarisationsexperiment in Luft bei 900 °C und einem elektrischen Feld von $E = 1.5 \text{ kV cm}^{-1}$, Versuchsdauer a) 10 h, b) 20 h, c) 30 h, d) 100 h

Aus den Bildfolgen kann man als wesentliche Beobachtungen die folgenden Punkte herauslesen:

1. Von der kathodischen Seite her entwickelt sich ein braunorange gefärbter Hügel (Zone 3). Dieses Gebiet ist zweiphasig und enthält neben der Magnesiowüstitmatrix MgFe_2O_4 -Ausscheidungen, die bevorzugt Versetzungslinien dekorieren, wodurch sich eine geflechtartige Morphologie ergibt. Mit zunehmender Versuchszeit dehnt sich dieser oxidierte Bereich auf Kosten des verbleibenden, homogenen Volumens (Zone 1) in Richtung der anodischen Phasengrenze weiter aus.
2. Zwischen der zur Kathode hin abschließenden Kristallseite und der unteren Basislinie des aufwachsenden, heterogenen Hügels (Zone 3) existiert ein zunächst sehr schmaler und ungefärbter Streifen (Zone 2). Dieser Streifen enthält keine elektronenmikroskopisch erkennbaren Einschlüsse und kann daher als einphasig gelten. Bei der zuoberst abgebildeten Probe ist dieses Gebiet vermutlich erst so wenig ausgebildet, daß es in der durchlichtmikroskopischen Betrachtung aufgrund von Lichtbrechungen an den äußeren Kristallgrenzen im Kontakt mit dem Epoxidharz-Einbettungsmittel als Kontrast nicht erkannt werden kann. Es läßt sich jedoch annehmen, daß es als schmale Linie trotzdem vorhanden ist. Die Breite dieser homogenen Zone nimmt ebenfalls mit fortschreitender Dauer der Strombelastung in anodischer Richtung hin zu, so daß der angrenzende, oxidierte Hügel (Zone 3) von unten her stellenweise weichen muß.
3. Es entsteht ein heterogenes, die Kristallflächen umlaufendes Band (Zone 5), das mit zunehmender Versuchsdauer immer breiter wird und sich in das Probenvolumen hineinschiebt. Diese von den Kristallrändern ausgehende Oxidation und Spinellfällung ist offenbar nicht auf die Wirkung der zwischen die Elektroden angelegten Potentialdifferenz zurückzuführen, sondern entspricht dem in Kapitel 4 besprochenen Vorgang der inneren Oxidation, der durch die Differenz der Sauerstoffaktivität im Kristallinneren und der umgebenden Gasatmosphäre (Luft) hervorgerufen wird.
4. Nach länger andauernder Strombelastung treten dunkle, gezackte oder wolkenartige Strukturen auf (Zone 4), die zunächst auf einen anodennahen Bezirk beschränkt bleiben, mit zunehmender Versuchszeit jedoch das Probenvolumen zwischen den Elektroden durchziehen, in das homogene Gebiet vor der Kathode eindringen und die beiden Elektroden gewissermaßen kurzschließen.

Durch die Bildsequenz in Abb. 6.3 sollen diese Beobachtungen in zeitlicher Reihenfolge noch einmal schematisch zusammenfassend verdeutlicht werden.

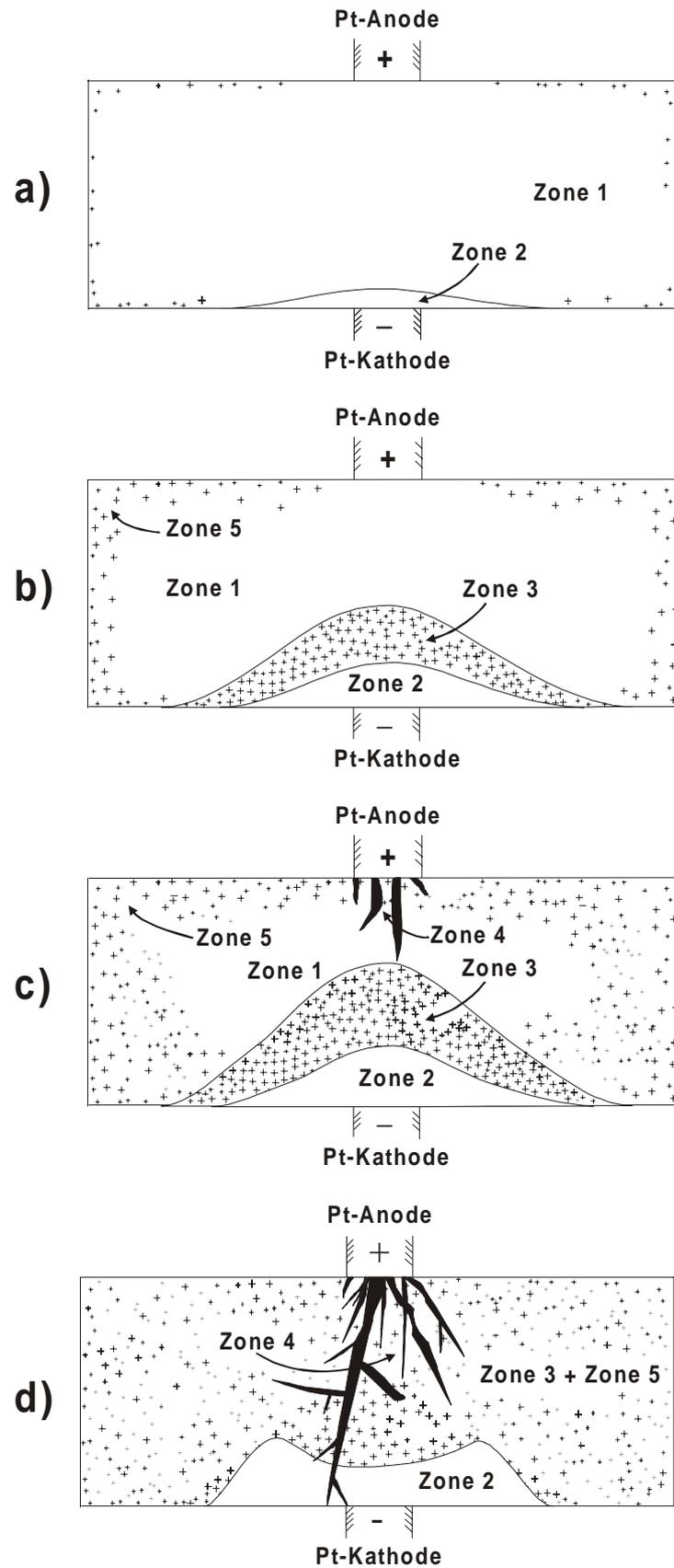


Abb. 6.3 Elektrochemisches Experiment mit nicht voroxidierten (Mg,Fe)O-Kristallen in Luft, schematische Darstellung der Vorgänge im Kristallinneren

Mikrosonden- und EDX-Analysen an den beiden Proben, die in der Abb. 6.1 bzw. 6.2 unter c und d wiedergegeben sind, führen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß der einphasige Bereich hinter der kathodischen Kristallgrenze stark an Eisen verarmt ist und nahezu undotiertes MgO vorliegt. In Abb. 6.4 a ist ein über rückgestreute Elektronen (Backscatterelektronen, BSE) erzeugtes Bild des für 100 h polarisierten Kristalls gezeigt. Bezogen auf die lichtmikroskopischen Aufnahmen wird die Probenunterseite abgebildet, d.h. gegenüber den Abbildungen 6.1 d und 6.2 d ist die Darstellung seitenverkehrt. Die ca. in der Mitte quer über die Kristallfläche führende, dunklere Gerade markiert den Verlauf eines Linescans. Entlang diesem wird in einem Abstand von 4 μm jeweils die unter den Elektronenstrahl des Mikroskops von der Probe emittierte Röntgenstrahlung wellenlängendispersiv ausgewertet und orts aufgelöst der Eisengehalt bestimmt. Die auf diesem Weg ermittelte Kurve ist in Abb. 6.4 b dargestellt. Deutlich geht aus der Graphik der Abfall des Fe-Molenbruchs vor der kathodischen Kristallgrenze hervor. Das übrige, heterogene Kristallgebiet ist durch Fluktuationen im Eisengehalt gekennzeichnet, die dadurch zustande kommen, daß an der Oberfläche liegende MgFe_2O_4 -Spinellpartikel vom anregenden Elektronenstrahl getroffen werden.

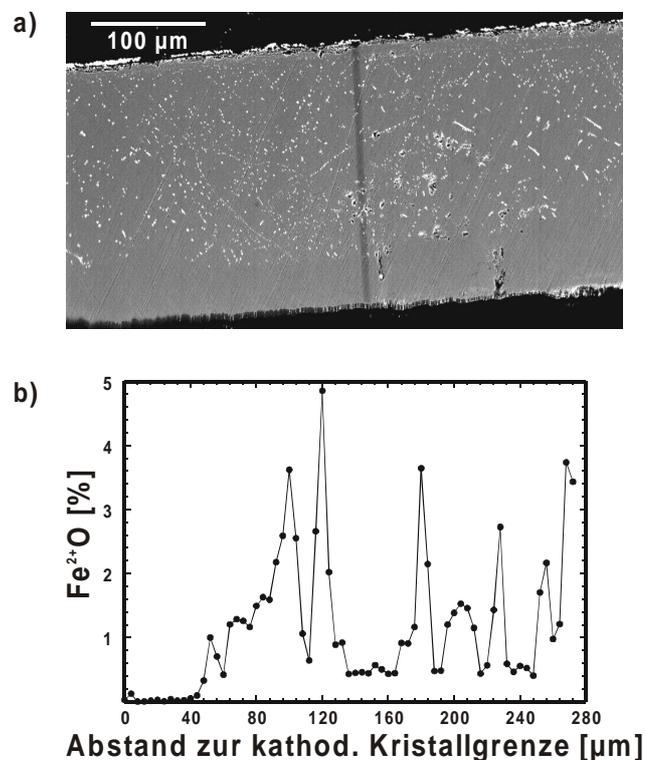


Abb. 6.4 a) BSE-Abbildung des Querschnitts der für 100 h polarisierten Kristallprobe (vgl. Abb. 6.1/6.2 d) und Verlauf des Linescans b) Eisengehalt entlang des Linescans, anregender Elektronenstrahl: Strahlstrom 18 nA, Defokussierung über 8 μm , Beschleunigungsspannung 15 kV

Bei den Abbildungen 6.5 a und b handelt es sich nicht um elektronenmikroskopische Aufnahmen (SE oder BSE) eines kleineren, gegenüber Abb. 6.4 a weiter rechts liegenden Ausschnitts der Querschnittsfläche, sondern um sogenannte Elementverteilungsbilder, die mit Hilfe eines EDX-Gerätes erzeugt werden. Die Kristallfläche wird unter einem REM abgerastert und die emittierte Röntgenstrahlung mit einer gewissen Ortsauflösung energiedispersiv analysiert. Fällt die Energie der von einer Stelle der Probe ausgehenden Röntgenstrahlung in ein ausgewähltes Energieintervall, so wird dieser Ort in der bildhaften Darstellung mit einem hellen Punkt markiert. Durch wiederholtes Abscannen des Kristalls entstehen somit aus einer zuvor einheitlich schwarzen Fläche die chemische Information enthaltenden Verteilungsbilder. In Abb. 6.5 a erfolgt die Darstellung über den Energiepeak des Fe-K α -Übergangs, d.h. helle Strukturen entsprechen Bereichen mit einem erhöhten Eisengehalt, wohingegen bei Abb. 6.5 b durch den Mg-K α -Peak abgebildet wird. Der eisenverarmte Kristallbereich tritt am unteren Bildrand jeweils deutlich als unstrukturiertes Gebiet hervor. Der bis zur kathodischen Kristallgrenze vordringende Ausläufer der Zone 4 liegt nicht direkt an der Oberfläche des Probenquerschnitts und zeichnet sich daher in dem homogenen Bereich nur als eisenhaltiger Schatten ab. Bei genauerer Betrachtung läßt sich weiterhin erkennen, daß zwischen der Matrix des oberen, heterogenen und daher kontrastreichen Abschnitts und dem einphasigen Gebiet eine leichte Helligkeitsabstufung besteht. Der Bereich der Zone 2 wird in Abb. 6.5 b heller wiedergegeben als die Matrixphase des angrenzenden Kristallvolumens, was bedeutet, daß in ihm weniger Eisen vorhanden ist. Beim Vergleich der beiden Abbildungen 6.5 a und b kann man außerdem feststellen, daß die Probe im Fe-Verteilungsbild ein wenig breiter dargestellt wird, da der anodischen Kristallgrenze eine helle Linie aufgelagert ist, die im Mg-Verteilungsbild fehlt. Der Kristall schließt demnach zur anodischen Seite hin mit einer beinahe zusammenhängenden, eisenreichen Schicht ab.

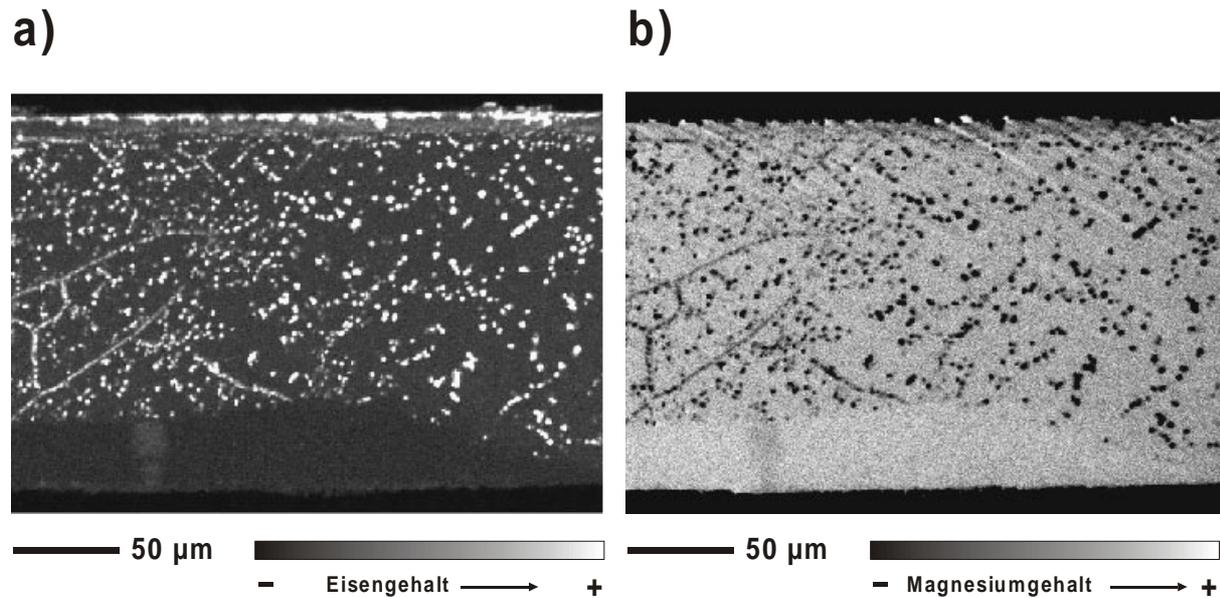


Abb. 6.5 Elementverteilungsbilder der in Abb. 6.1/6.2 d dargestellten Probe, anregender Elektronenstrahl mit: Strahlstrom 6 nA, Beschleunigungsspannung 20 kV, Aufnahmedauer ca. 100 h, Abbildung über den a) Fe-K α -Peak, b) Mg- K α -Peak

6.1.2 Voroxidierte Ausgangskristalle

Anders als im vorherigen Abschnitt soll hier das Verhalten nicht von homogenen (Mg, Fe)O-Proben, sondern von vorab teilweise oxidierten und dadurch partiell heterogenen Ausgangskristallen im Polarisationsexperiment beschrieben werden. Die Vorbehandlung der Kristallproben besteht darin, sie für ungefähr 100 h bei höherer Temperatur (900 °C) in Luft zu tempern. Die Differenz des chemischen Potentials der Komponente Sauerstoff, die zwischen umgebender Ofenatmosphäre und Probenvolumen herrscht, führt (wie in Kapitel 4 ausführlicher dargestellt ist) zu einer diffusionskontrollierten, inneren Oxidation des zuvor homogenen Mischkristalls und zur Ausscheidung von MgFe₂O₄-Spinellpartikeln. Die Oxidation beginnt an der Oberfläche und schreitet mit zunehmender Dauer in Form einer Reaktionsfront in das Probenvolumen vor. Wird der Tempervorgang abgebrochen, bevor sich die gesamte Probe vollständig mit der äußeren Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, so verbleibt im Kristallinneren umrahmt von einer reagierten, heterogenen Zone ein noch einphasiger Magnesiowüstitkern. Ein Ausschnitt einer Probe, die auf diese Weise partiell oxidiert worden ist, zeigt Abb. 6.6 als durchlichtmikroskopischen Querschnitt.

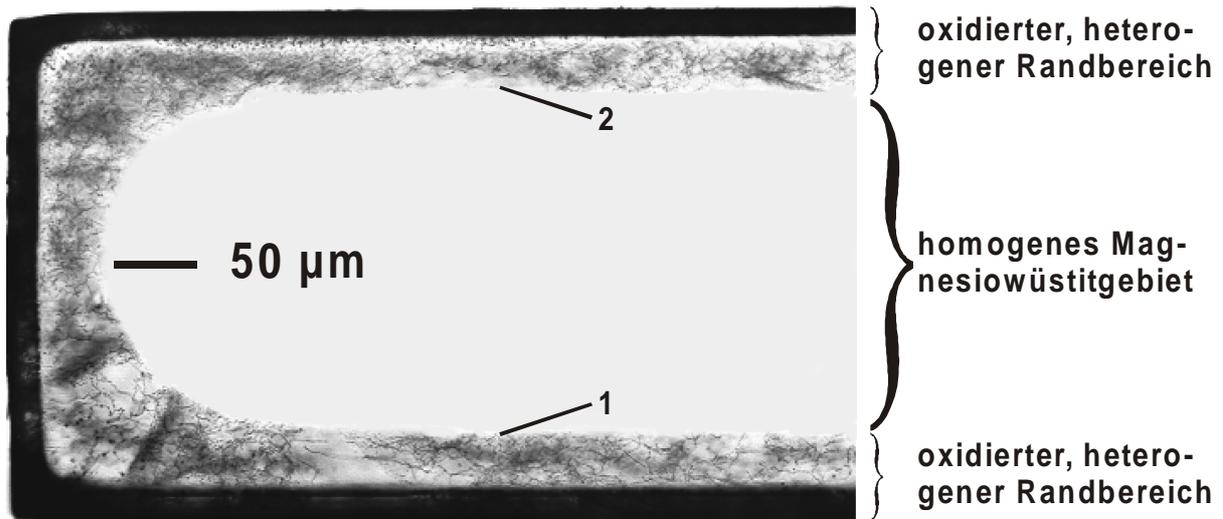


Abb. 6.6 Kristallquerschnitt in durchlichtmikroskopischer Ansicht nach einem Tempervorgang bei 900 °C für 150 h in Luft

Entlang der äußeren Kristallgrenzen läuft als braunorange gefärbter Saum das oxidierte Gebiet. Dieser heterogene Randbezirk ist in sich noch einmal strukturiert in einen peripheren, dunkelbraunen Abschnitt und eine weiter innen gelegene, hellere Zone, in der von Spinellpartikeln dekorierte Versetzungslinien sowie einzelne, größere MgFe_2O_4 -Einschlüsse erkennbar sind. Diese Unterteilung ist in Kapitel 4.2 näher angesprochen worden. An dieser Stelle interessiert in erster Linie der Übergang zwischen dem noch einphasigen Probenvolumen und dem bereits oxidierten Randbereich, der in Abb. 6.6 mit den Ziffern 1 und 2 gekennzeichnet ist.

Wird eine so voroxidierte Probe dem Polarisationsexperiment unterzogen und einer Gleichstrombelastung ausgesetzt, so setzen die elektrochemisch induzierten Reaktionen genau von diesen beiden inneren Grenzlinien aus ein.

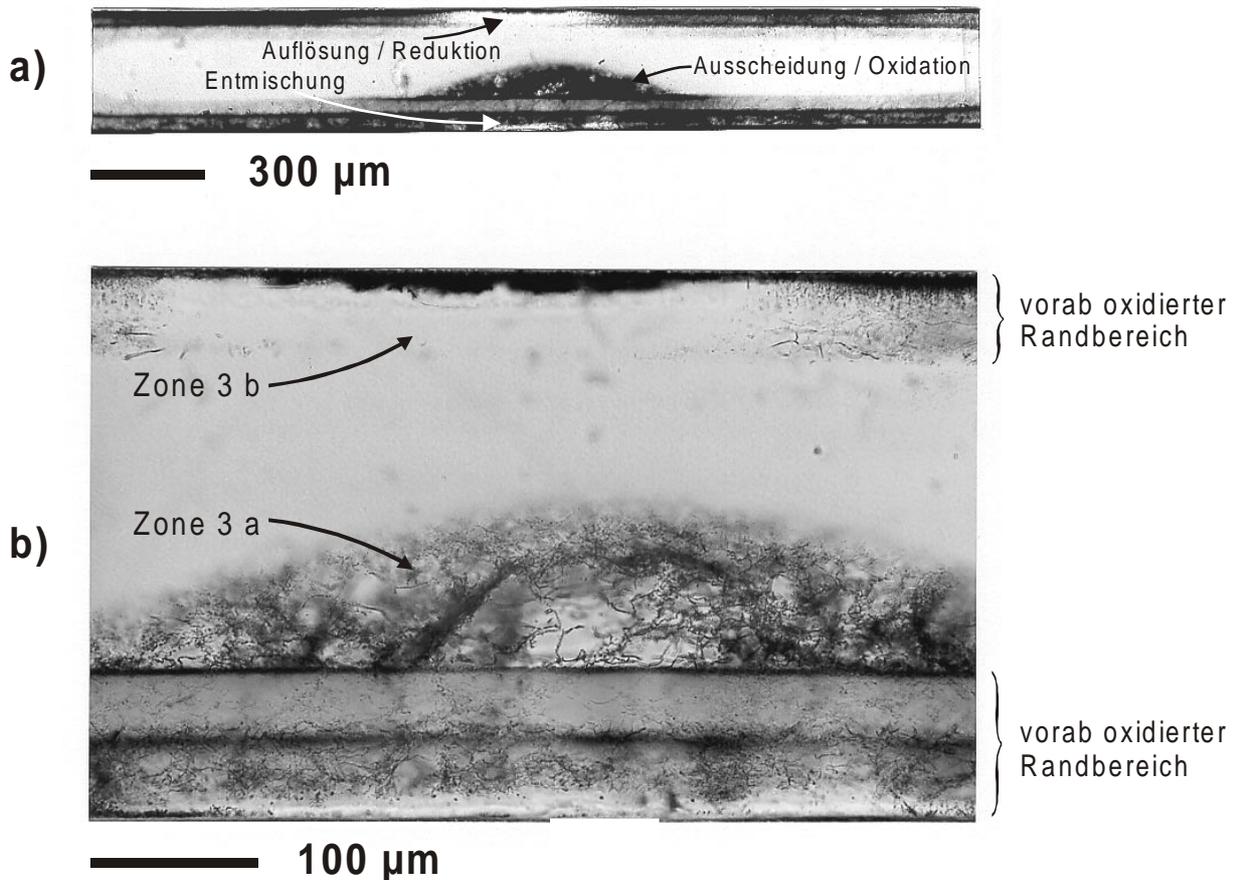
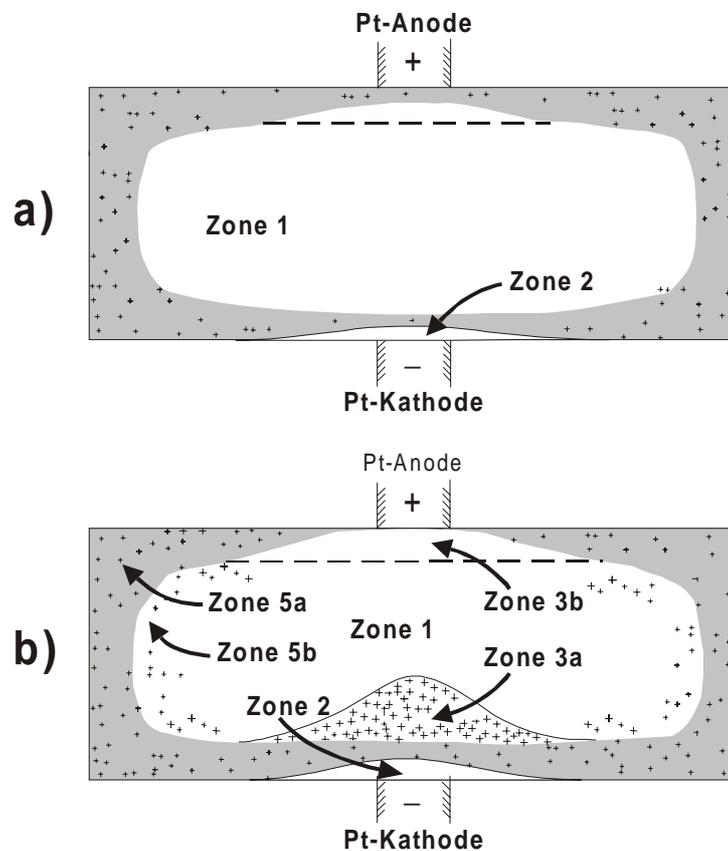


Abb. 6.7 Eine 100 h in Luft voroxidierte Probe nach dem Polarisationsexperiment ($E = 1.5 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, Luft, 20 h) in durchlichtmikroskopischer Ansicht, Querschnitte

Auf der kathodischen Hälfte bildet sich wie bei den einphasigen Ausgangskristallen als Folge eines Oxidationsprozesses der braunorangene, heterogene Hügel (Zone 3a), diesmal jedoch nicht an das eisenentleerte Gebiet (Zone 2), sondern ein Stück weiter im Probeninneren an die bereits existierende, vorweg eingebrachte Oxidationsfront angrenzend. Der eisenverarmte Streifen (Zone 2) entwickelt sich in den oxidierten Randbereich hinein durch Auflösung der dort befindlichen Spinelleinschlüsse. Wie im Fall der nicht vorbehandelten Kristalle schließt er direkt an die kathodische Außenfläche der Probe an. Auf der anodischen Seite findet im Kristallinneren ausgehend von der (durch die Voroxidation eingebrachten) Grenze zwischen heterogenem Randgebiet und einphasigem Probenvolumen ein elektrochemisch bedingter Reduktionsvorgang statt, in dessen Verlauf sich die MgFe_2O_4 -Partikel der Randzone nach und nach auflösen und ein ausscheidungsfreier Hof (Zone 3 b) vor der Anode entsteht. Dieser re-

duzierte Bereich erscheint in der lichtmikroskopischen Ansicht ebenso hell und ungefärbt wie der eisenentleerte Streifen hinter der Kathode (Zone 2). Er ist im Gegensatz zu diesem jedoch nicht an der Eisendotierung verarmt.

In bezug auf den weiteren Verlauf des Experiments verhalten sich voroxidierte und homogene Ausgangskristalle äquivalent. Mit fortschreitender Versuchszeit dehnen sich der heterogene Hügel und das eisenentleerte Gebiet in Richtung Anode hin weiter aus. Gleichzeitig nimmt die durch die hohe Sauerstoffaktivität der Ofenatmosphäre oxidierte Randzone immer weiter zu und verdrängt schließlich das noch einphasige Probenvolumen (Zone 1) rechts und links von den beiden Drahtelektroden. Von der anodischen Kristallgrenze aus bilden sich die dunkel gefärbten und eisenhaltigen, gezackten Strukturen, die zuletzt das Probenvolumen ganz durchdringen und zur kathodischen Seite vorstoßen. Schematisch sind diese Beobachtungen in Abb. 6.8 zusammengefaßt. Der vor Versuchsbeginn oxidierte Randstreifen wird dabei grau unterlegt dargestellt.



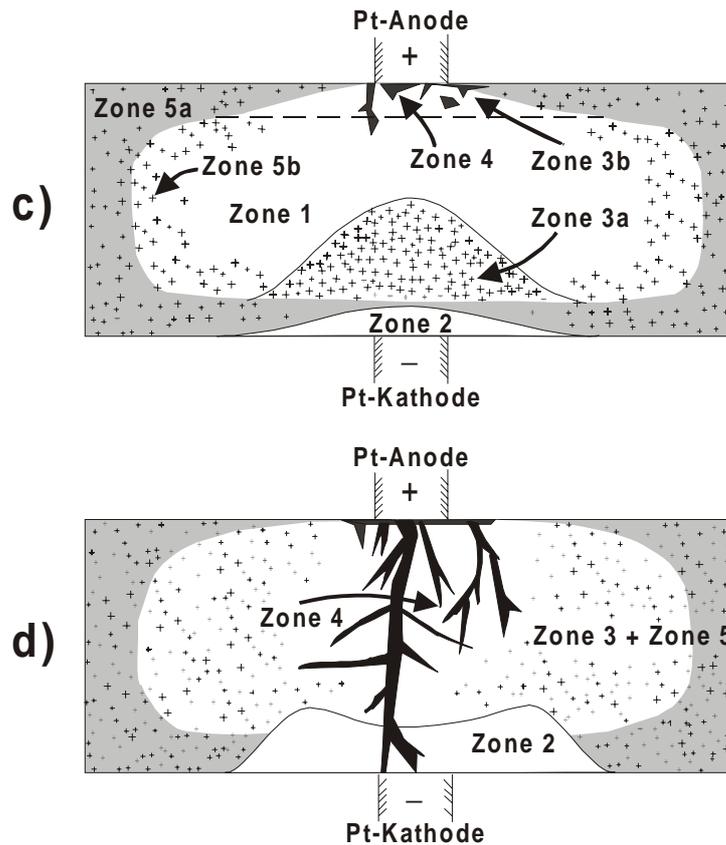


Abb. 6.8 Elektrochemisches Experiment mit voroxidierten (Mg,Fe)O-Kristallen in Luft, schematische Darstellung der Vorgänge im Kristallinneren

Wird das Polarisationsexperiment in Luft mit Kristallproben durchgeführt, die sich schon vor Versuchsbeginn ohne Strombelastung durch einen Tempervorgang mit der umgebenden Gasatmosphäre vollständig ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht haben, so findet zwar unmittelbar an der kathodischen Kristallgrenze eine Auflösung der Spinellpartikel statt, jedoch beobachtet man in der anschließenden Umgebung im Vergleich zur Ausgangssituation keine weitere Veränderung des Kristallvolumens. Ebenso setzt auf der anodischen Probenseite keine elektrochemisch induzierte Reduktion der vorab eingebrachten MgFe_2O_4 -Fällungen ein. In deutlicher Ausprägung treten hingegen auch bei diesen komplett durchoxidierten Kristallen die von der Anodenkontaktstelle strahlenförmig ins Probeninnere vordringenden, porösen Strukturen auf (Zone 4).

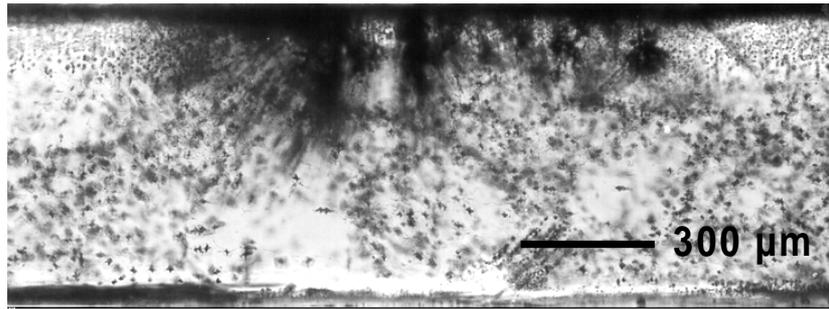


Abb. 6.9 Durchlichtmikroskopisch abgebildeter Querschnitt eines vollständig durchoxidierten Ausgangskristalls nach dem Polarisationsexperiment in Luft, Oxidationszeit: 800 h, $E = 1.5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, Versuchsdauer 72 h

6.2 Ausbildung periodischer Muster

6.2.1 Beschreibung der periodischen Struktur und ihrer Entwicklung

Sowohl im Fall von homogenen als auch von voroxidierten Ausgangskristallen, die dicker als ca. $600 \mu\text{m}$ sind, kann man im elektrochemischen Experiment bei ausreichend langen Versuchszeiten ($>50 \text{ h}$) und/oder hohen Feldstärken ($1.5 - 3 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) zusätzlich zu den in den beiden vorherigen Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 dargestellten Vorgängen eine weitere Beobachtung machen: Halbkreisförmig um die Position der Anode herum entwickelt sich ein regelmäßiges Muster aus alternierend transparent und dunkelbraun gefärbten Streifen. Die Bildfolgen Abb. 6.10 und Abb. 6.11 zeigen verschiedene Ausbildungsstadien dieser periodischen Struktur. Alle in Abb. 6.10 im durchlichtmikroskopischen Querschnitt wiedergegebenen Kristalle sind der Gleichstrombelastung in Form der *in situ* Versuchsdurchführung mit Hilfe des Heiztischs unterzogen worden. Dennoch handelt es sich nicht um verschiedene Momentaufnahmen derselben Probe, sondern bei jeder Aufnahme um einen anderen Kristall nach dem Polarisationsexperiment. Die Versuchsdauer nimmt dabei vom obersten (50 h) zum letzten (168 h) Bild hin zu. In Abb. 6.11 sind Querschnitte von Kristallproben zusammengestellt, die vor dem Anlegen der Spannung für 500 bis 600 h bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft teilweise oxidiert worden sind. Das nachfolgende elektrochemische Experiment wird hier jeweils wie unter 5.1 beschrieben in einem Röhrenofen *ex situ* durchgeführt. Die durchlichtmikroskopischen Aufnahmen sind ebenfalls nach steigender Versuchszeit angeordnet. Das letzte Bild fällt allerdings aus dieser Reihenfolge heraus.

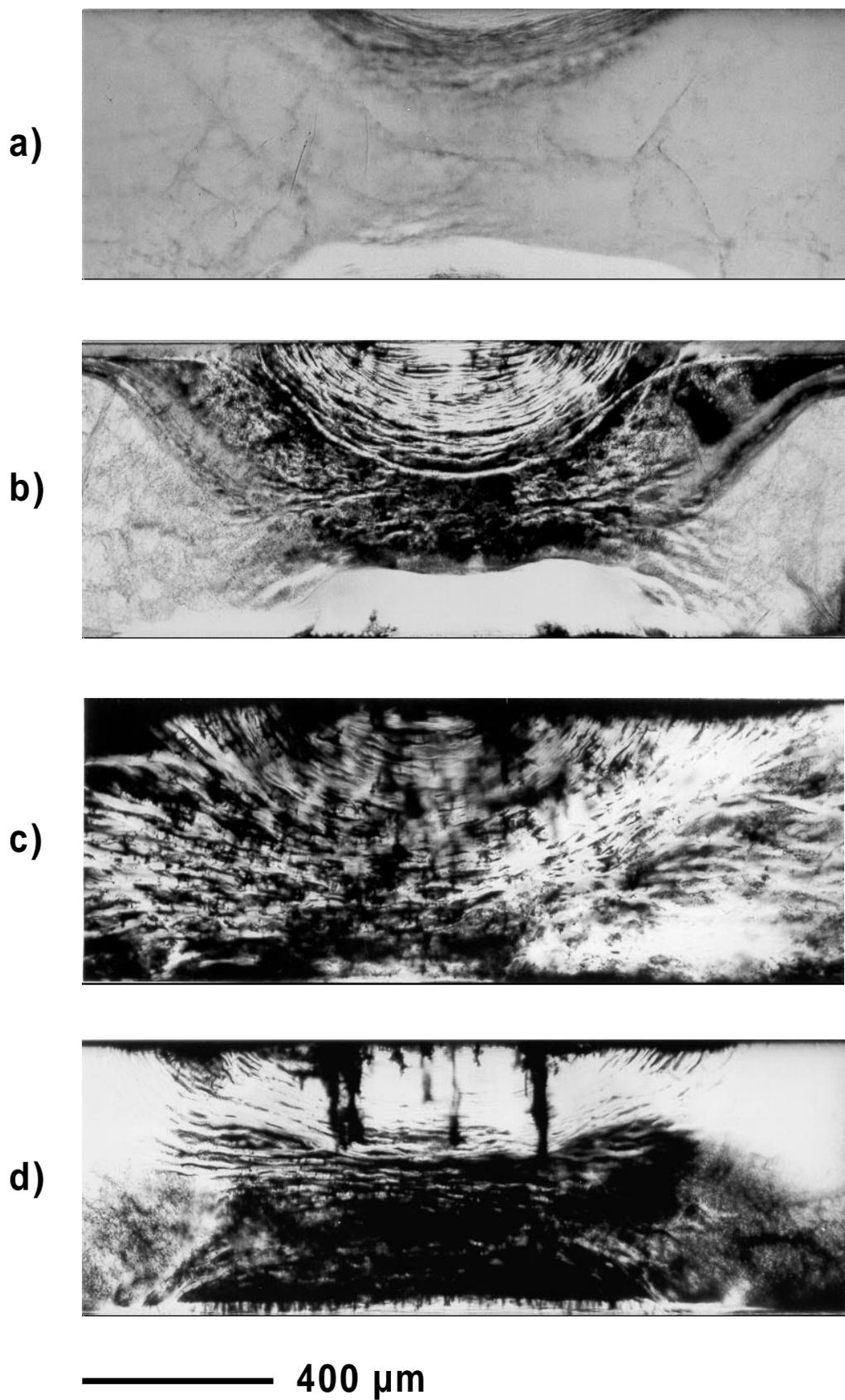


Abb. 6.10 Durchlichtmikroskopische Aufnahmen homogener Ausgangskristalle nach dem *in situ* Polarisationsexperiment (Heiztisch) bei 900 °C in Luft, die angelegte Feldstärke ist pro Versuch zeitlich nicht konstant gewesen: 1.5 – 3 kV cm⁻¹, Versuchsdauer a) 70 h, b) 110 h, c) 130 h, d) 135 h

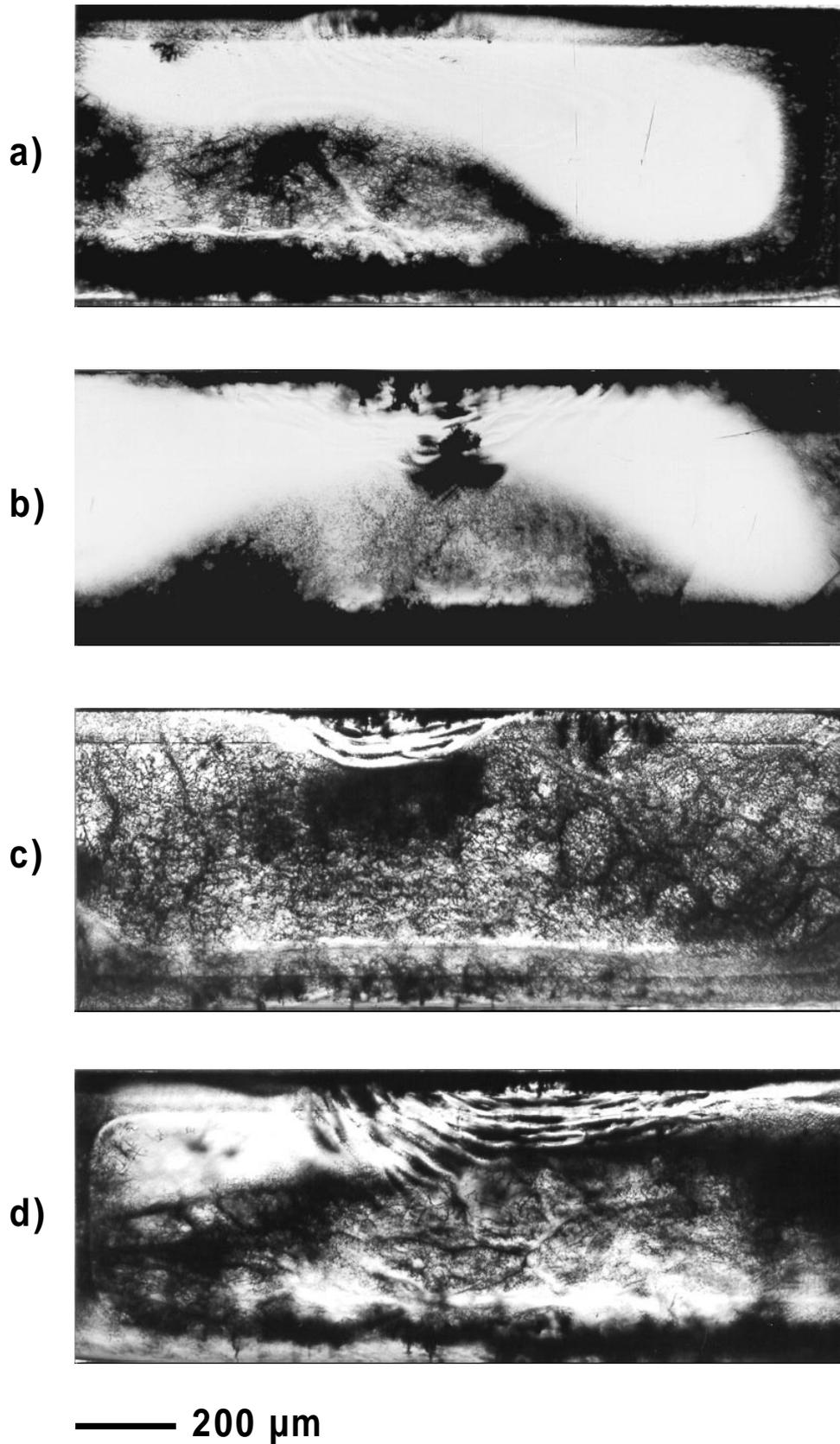


Abb. 6.11 Durchlichtmikroskopische Aufnahmen voroxidiertes (500 – 600 h) Ausgangskristalle nach dem *ex situ* Polarisationsexperiment, angelegte Feldstärke bei allen Proben zeitlich konstant $1.5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, Versuchsdauer: a) 55 h, b) 70 h, c) 75 h, d) 70 h

Die ersten Ringe entstehen kurz hinter der Probengrenze um die Position der Anode herum. Mit fortschreitender Dauer der Strombelastung nimmt ihre Anzahl zu und das dadurch entstehende, periodische Muster setzt sich immer weiter in Richtung Kathode fort, wobei es sich ins Probenvolumen hin ausdehnt. Den beiden Abbildungen läßt sich außerdem entnehmen, daß die Ausbildung neuer Ringe sowohl in eine (überwiegend) einphasige Umgebung hinein (vgl. Abb. 6.10 a und 6.11 a) als auch innerhalb von bereits oxidierten und MgFe_2O_4 -Einschlüsse aufweisenden Kristallgebieten (vgl. Abb. 6.11 c und d) erfolgt. Diese Beobachtung kann man als ersten Hinweis darauf verstehen, daß die periodische Struktur unabhängig von den im kathodennahen Kristallabschnitt stattfindenden Entmischungs- und Reaktionsvorgängen entsteht.

Das Wachstum der Struktur kommt dadurch zustande, daß jeweils ein weiteres Band bzw. eine weitere Hell-Dunkelabfolge dem bereits bestehenden Muster chronologisch am unteren Ende hinzutritt. Dies wird aus den Zeitrafferfilmen der *in situ* durchgeführten Experimente deutlich. Die zuletzt gebildeten Ringe besitzen damit die größten Radien zur Anode. Weiterhin ist aus den Filmen zu erkennen, daß das Hinzukommen eines neuen Streifens relativ zu der Zeitspanne zwischen der Bildung von zwei benachbarten Ringen sehr plötzlich erfolgt. Hieraus kann man schließen, daß die Entwicklung eines nächst folgenden Bandes nicht linear mit der Zeit verläuft, sondern einen sich beschleunigenden Prozeß darstellt. Nach der Entstehung eines Ringes verändert sich seine Gestalt nicht mehr merklich, d.h. die jeweilige Krümmung bleibt erhalten und es findet zunächst keine Dickenzu- oder Abnahme statt. Außerdem kann eine Bewegung der bereits entstandenen Strukturen nicht beobachtet werden. Nach längeren Versuchszeiten allerdings formen sich von der anodischen Kristallseite ausgehend die zackigen Ausläufer der Zone 4 heraus. Material der dunkelbraunen Bänder wird zu diesen nahezu lotrecht wachsenden Ästen transportiert, wodurch diese fraktalen Gebilde wachsen und die Ordnung des periodischen Musters nach und nach aufgehoben wird. Abb. 6.12 faßt die Beobachtungen noch einmal in Form einer schematischen Bildsequenz zusammen.

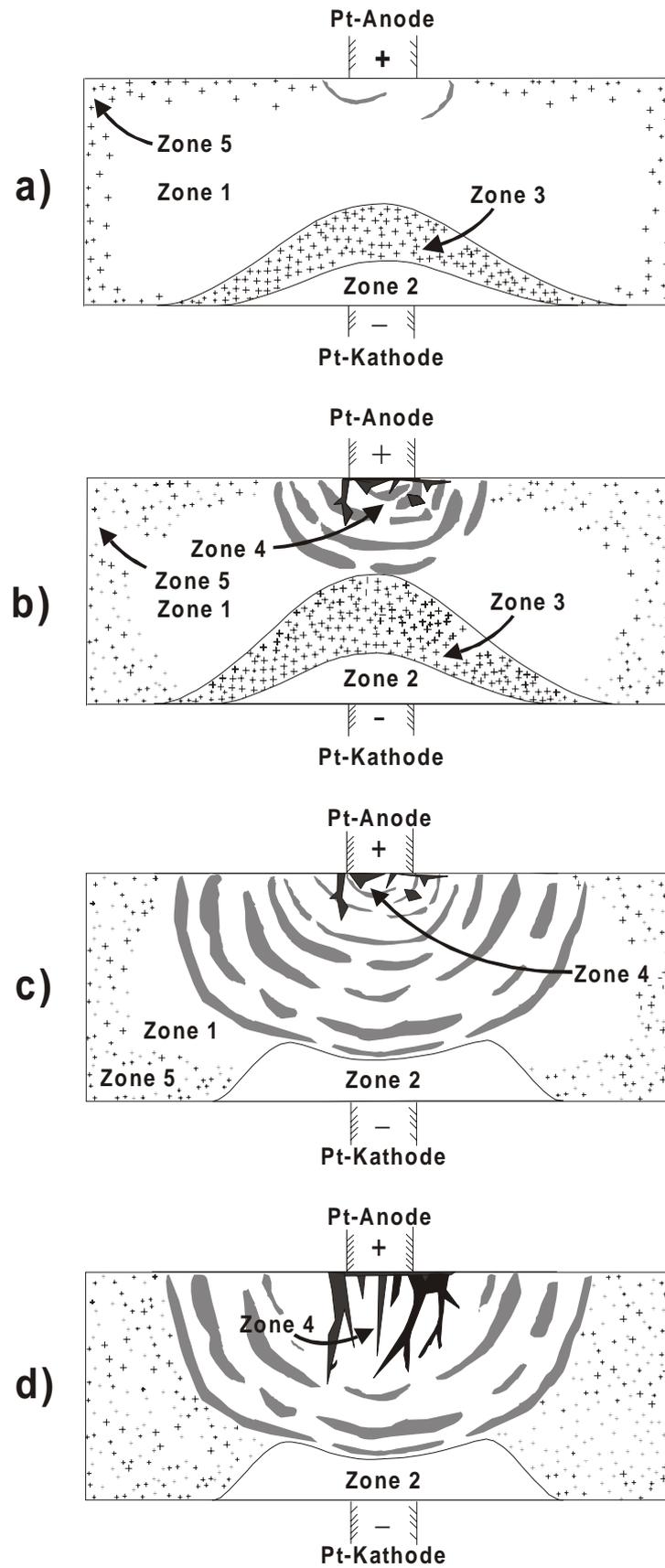


Abb. 6.12 Entwicklung der periodischen Struktur am Beispiel eines einphasigen Ausgangskristalls, schematisch

Die morphologischen Aussagen der lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 6.10 und 6.11) werden durch die chemische Information der zwei komplementären Elementverteilungsbilder in Abb. 6.13 ergänzt. Faßt man beides zusammen, so lassen sich innerhalb des periodischen Musters die im optischen Bild dunkelbraun wiedergegebenen Ringe als eisenreiche und mit großer Wahrscheinlichkeit als MgFe_2O_4 -haltige Kristallabschnitte identifizieren, wohingegen die ungefärbten Streifen als eisenärmeres Magnesiowüstit ausgewiesen werden können.

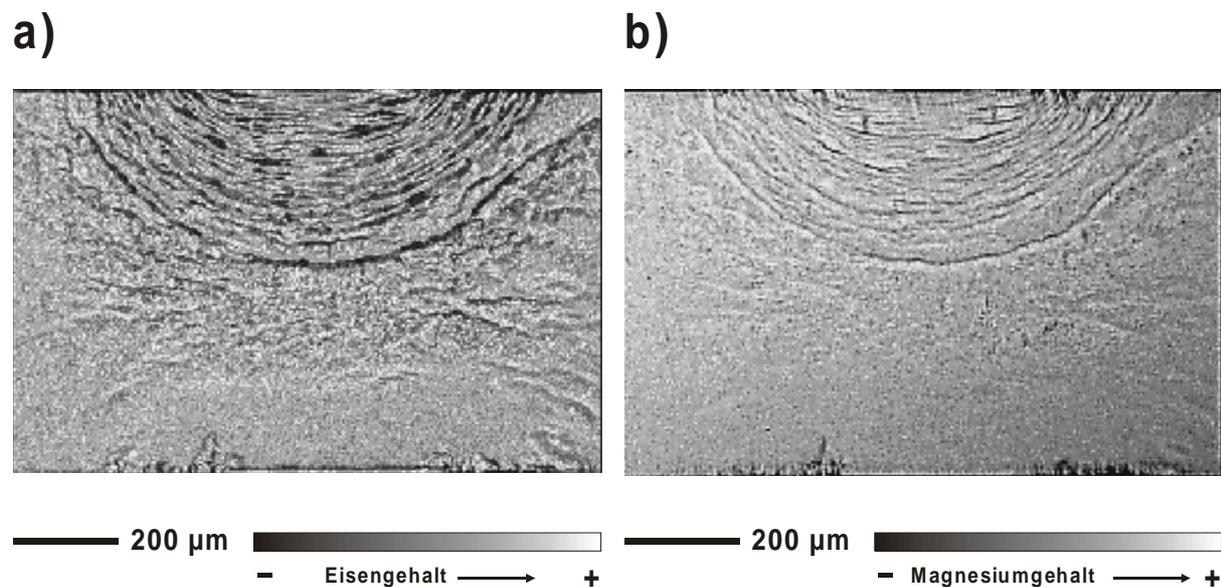


Abb. 6.13 Elementverteilung (element mapping) der unter Abb. 6.9 b wiedergegebenen Probe, anregender Elektronenstrahl mit: 6 nA Probenstrom, 20 kV Beschleunigungsspannung, Aufnahmedauer 72 h, Abbildung über den a) Fe $K\alpha$ -Peak, b) Mg $K\alpha$ -Peak

Die Verteilungsbilder der Abb. 6.13, die mit Hilfe eines EDX-Gerätes erstellt werden (vgl. Abschnitt 6.1.1) beziehen sich auf dieselben Probe, die in Abb. 6.10 unter b dargestellt ist. Die Untersuchungsmethode des Elementmappings erfaßt allerdings nur den an der angeschnittenen Oberfläche liegenden Kristallbereich mit einer Eindringtiefe von ca. 1 µm, wohingegen in den durchlichtmikroskopischen Aufnahmen die Kontraste von der gesamte Schichtdicke des Dünnschliffs (50 – 80 µm) hervorgerufen werden. Dadurch können sich Unterschiede bezüglich der genauen Lage und vor allem der Breite der Linienfolgen zwischen beiden Darstellungsformen ergeben.

Ansatzweise entwickelt sich das periodische Muster um die Position der Anode herum auch, wenn das Polarisationsexperiment mit einem homogenen Ausgangskristall ausreichender Probendicke nicht in Luft, sondern in einer umgebenden Gasatmosphäre mit einer Sauerstoffaktivität von 10^{-15} durchgeführt wird (Abb. 6.14). Unter diesen stark reduzierenden Bedingungen tritt die von allen Kristallaußenflächen einsetzende, innere Oxidation und Spinellausscheidung (Entwicklung der Zone 5) nicht auf, die bei den in Luft stattfindenden Versuchen zeitlich parallel zu den elektrochemisch induzierten Prozessen abläuft. Und es läßt sich bei diesen Kristallproben außerdem weder im lichtmikroskopischen Bild (Abb. 6.14) noch über EDX-Analysen ein eisenverarmter Kristallabschnitt identifizieren. Da bei diesen niedrigen Sauerstoffaktivitäten im Polarisationsexperiment eine Entmischung hinter der kathodischen Probengrenze damit fehlt, kann auch keine elektrochemisch getriebene, innere Oxidation nachfolgen (siehe Kapitel 8) und sich der heterogene Hügel (Zone 3) nicht entwickeln. Demgegenüber findet in der Umgebung der Anode eine Ausbildung der abwechselnd angeordneten Ringe durchaus statt – wenngleich das Muster auch nur rudimentär entsteht (Abb. 6.14). Hierüber liegt die Schlußfolgerung nahe, daß die Entwicklung der von der anodischen Probenseite ausgehenden, periodischen Strukturen nicht an andere im Kristall ablaufende Vorgänge geknüpft ist, sondern unabhängig von diesen erfolgt.

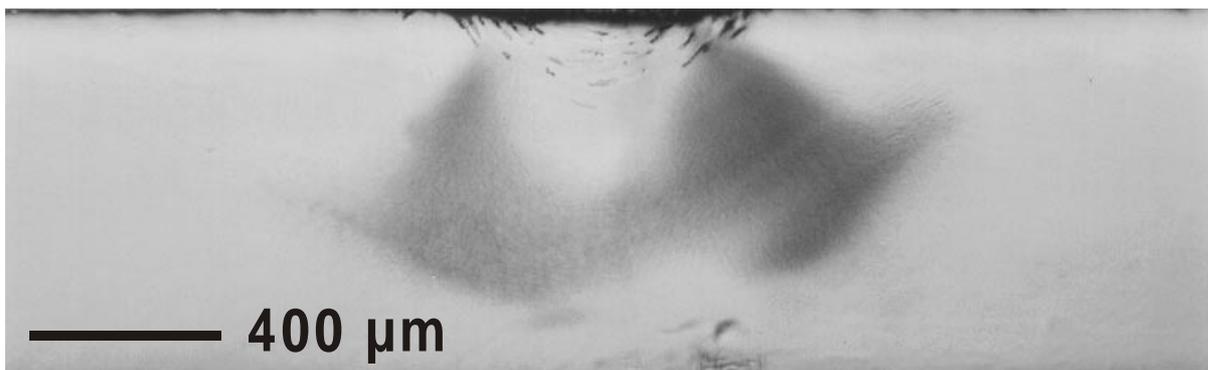


Abb. 6.14 Durchlichtmikroskopische Aufnahme eines homogenen Ausgangskristalls nach dem Polarisationsexperiment bei 900 °C in reduzierender Gasatmosphäre, $E = 2.5 \text{ kV cm}^{-1}$, $\log a_{\text{O}_2} = -15$, Versuchsdauer 213 h

6.2.2 Untersuchung der periodischen Struktur mit dem Transmissions- elektronen-mikroskop (TEM)

TEM-Aufnahmen von Kristallregionen, die innerhalb der lichtmikroskopisch transparent wiedergegebenen Streifen liegen, weisen keine anderen Kontraste als solche auf, die von Versetzungslinien herrühren. Zusätzlich sind in den zugehörigen Beugungsbildern keine Spinellreflexe vorhanden (vgl. Abschnitt 4.3). Es handelt sich bei den durchsichtigen Streifen damit um Magnesiowüstitbereiche, die frei von MgFe_2O_4 -Einschlüssen sind.

Bei Untersuchung der im lichtoptischen Bild dunkel gefärbten Ringe des periodischen Musters mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops findet man bei verschiedenen Kristallproben jeweils andere Morphologien. Immer ist das in den Aufnahmen herausgegriffene Gebiet jedoch zweiphasig, enthält Einschlüsse unterschiedlicher Größe und Form, und in den Beugungsbildern treten Spinellreflexe auf. Die in Abb. 6.15, 6.16 und 6.17 wiedergegebenen TEM-Aufnahmen gehören zu drei verschiedenen Proben, die als homogene Ausgangskristalle dem elektrochemischen Experiment in Form der *in situ* Durchführung unterzogen worden sind. In allen drei Fällen ist die abwechselnde Anordnung aus ein- und zweiphasigen bzw. transparenten und dunkelbraunen Streifen nach Beendigung des Versuchs deutlich ausgeprägt. Die Abbildungen sind jeweils einem Bereich zuzuordnen, der sich innerhalb eines heterogenen Rings befindet.

Abb. 6.15 a ist eine 220-Spinell-Hellfeld-Aufnahme, bei der die Spinellphase dunkel auf hellem Untergrund wiedergegeben wird. In einem zugehörigen 220-Spinell-Dunkelfeld würden die MgFe_2O_4 -Partikel vor dunklem Hintergrund hell erscheinen, so wie es in der nebenstehenden Abb. 6.15 b der Fall ist.

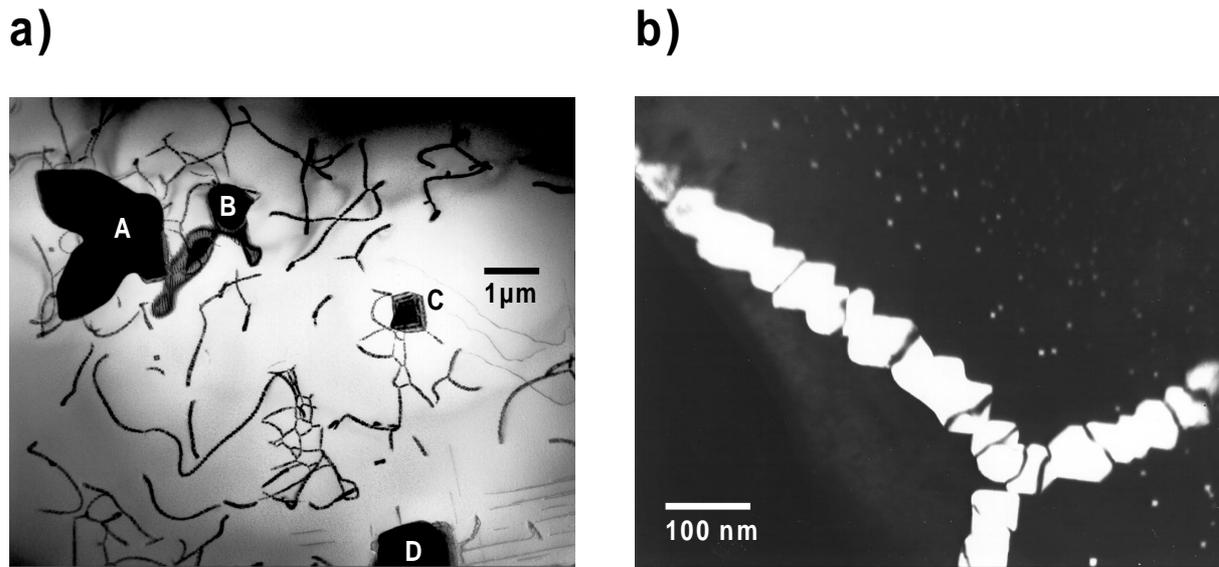


Abb. 6.15 TEM-Aufnahmen innerhalb eines zweiphasigen Ring des periodischen a) große MgFe_2O_4 -Einschlüsse neben perlschnurartig dekorierten Versetzungen, 220-Spinell-Hellfeld b) Detailansicht einer dekorierten Versetzung, 220-Spinell-Dunkelfeld, Aufnahme: D. Hesse

Man kann in dem Übersichtsbild (Abb. 6.15 a) mehrere größere Spinelleinschlüsse (A bis D) erkennen, die nicht kohärent gewachsen sind, sondern Netzwerke von Misfitversetzungen um sich herum ausgebildet haben. Besonders deutlich tritt so ein Versetzungsverband als eine Schar vertikal verlaufender, dunkler und dünner Linien um die beiden Ausläufer des Teilchens B hervor. Bei der mit C bezifferten Ausscheidung sind Dickenkonturen (sogenannte Keilinterferenzen) zu sehen, aus deren Verlauf und Anordnung man auf eine oktaederförmige Gestalt des Teilchens schließen kann. Die von solchen größeren MgFe_2O_4 -Einschlüssen während ihres Wachstums emittierten Versetzungen sind alle mit kleineren Spinellpartikeln dekoriert, die an diesen wie Perlen einer Kette aufgereiht liegen. Diese so entstandenen Schnüre weisen einheitlich einen Durchmesser von ca. 50 nm auf und sind selbst nicht von Fehlpassungsversetzungen umgeben. Die einzelnen Spinellperlen sind voneinander durch planare Gitterdefekte, die sich als Kationenantiphasengrenzen identifizieren lassen, getrennt (Abb. 6.15 b). Das regelmäßige Auftreten dieser zweidimensionalen Kristallfehler entlang der Ketten zeigt an, daß jedes der aneinandergereihten MgFe_2O_4 -Teilchen unabhängig von dem benachbarten entstanden sein muß. Aus der einheitlichen Größe der kleinen Spinellpartikel kann man außerdem schließen, daß sich die Keime für ihre Ausscheidung alle zur selben Zeit und in einem Abstand von ca. 40 nm gebildet haben. Eine Vermutung zur zeitlichen Abfolge liegt damit nahe: Zuerst entstehen die größeren Einschlüsse und emittieren in Folge ihres Wachstums

Misfitversetzungen, die später als bevorzugte Ausscheidungsorte mit herabgesetzter Keimbildungsbarriere genutzt und von den kleinen Spinellperlen dekoriert werden. Anders – und vielleicht zu einem späteren Zeitpunkt – entstandene Versetzungen mit langgestrecktem und wenig gewundenem Verlauf, die nicht von wachsenden Spinellausscheidungen emittiert worden sind und mit diesen in keinem Kontakt stehen, sind demgegenüber nicht von Spinellpartikeln besetzt (Abb. 6.15 a rechts unten).

Die im Zentrum der Schnüre verlaufenden Versetzungslinien kann man durch 200-MgO-Hellfeld-Aufnahmen sichtbar machen und nachweisen. Der 200-MgO-(Grund)-Reflex enthält nur Anteile von Elektronenwellen, die an den Sauerstoffanionen gestreut werden, jedoch keine, die von der Beugung an den beiden Kationen herrühren. Daher werden die Spinellbereiche in diesem Bildmodus nur in schwach diffusem Kontrast dargestellt. Da die Versetzungen, die in Abb. 15 a und b von den MgFe_2O_4 -Perlen überdeckt sind, hingegen auch das Sauerstoffuntergitter betreffen, werden sie in einem 200-MgO-Hellfeld als scharf konturierte und dunkle Linien inmitten des von den aufgereihten Spinellpartikeln geworfenen Schattens hervorgehoben.

In Abb. 6.16 erfolgt die Darstellung über den ungebeugten Elektronenstrahl (Primärstrahl). Der hier an einer zweiten Probe untersuchte Bereich eines lichtmikroskopisch dunkelbraun erscheinenden Streifens läßt gegenüber Abb. 6.15 neue Strukturen erkennen. Zwar sind ebenfalls einige Versetzungen von MgFe_2O_4 -Ausscheidungen umgeben, jedoch auf eine andere Weise. Die Dekoration besteht aus Spinellgebilden, in denen die regelmäßigen Unterbrechungen durch Antiphasengrenzen fehlen und die eine Länge von mindestens $1\ \mu\text{m}$ besitzen und einer sehr viel größeren Dicke (zwischen 280 und 450 nm) als die Schnüre der Abb. 6.15. Da die Strukturen in den Aufnahmeebenen abgeschnitten sind, betragen die tatsächlichen Längenausdehnungen vermutlich deutlich mehr als $1 - 3\ \mu\text{m}$. Diese Spinellstäbchen werden aufgrund ihres großen Durchmessers ähnlich wie die größeren MgFe_2O_4 -Partikel der Abb. 6.15 von einem Netzwerk aus Fehlpassungsversetzungen begleitet. Deswegen ist es schwierig, jeweils die keimbildende Originalversetzung zu bestimmen. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die in Abb. 6.16 in hoher Dichte vorhandenen Versetzungen, die nicht von Spinellausscheidungen umsäumt werden, durch die für die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungsmethode nötigen Probenpräparation nachträglich eingebracht worden und nicht über

die Prozesse während des Polarisationsexperimentes entstanden. Es ist aus den beiden Abbildungen 6.15 und 6.16 keine Vorzugsorientierung der stäbchenförmigen MgFe_2O_4 -Strukturen bezüglich der Richtung des angelegten Feldes zu erkennen.

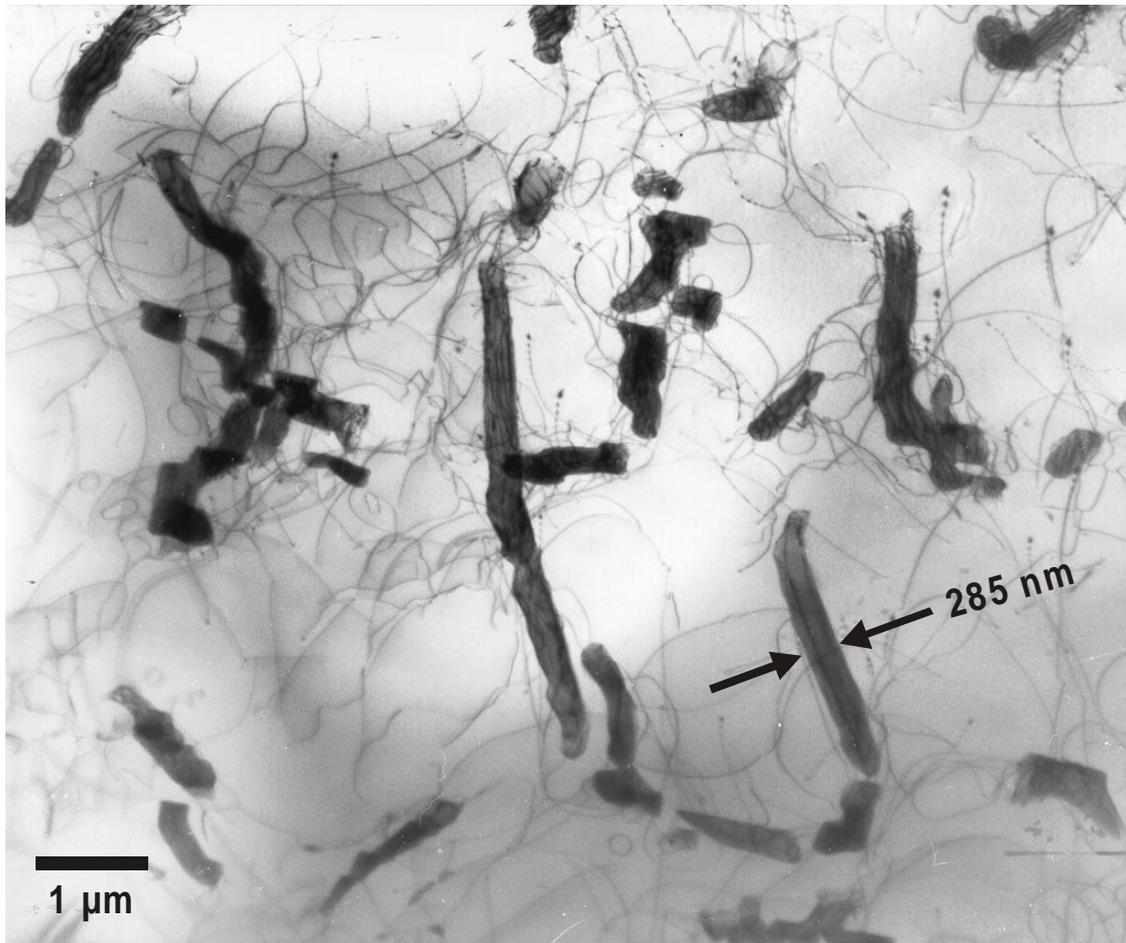


Abb. 6.16 Langgestreckte Spinellstäbchen, TEM-Aufnahme in einem zweiphasigen Ring des periodischen Musters, das sich während des Polarisationsexperimentes in einem homogenen Ausgangskristall ausgebildet hat; Aufnahme: D. Hesse

Anders verhält es sich damit bei der in Abb. 6.17 untersuchten Kristallprobe. Die Aufnahme (220-Spinell-Dunkelfeld) zeigt einen Ausschnitt aus einem im lichtmikroskopischen Bild dunkel erscheinenden Bogen. Der Ausschnitt ist so gewählt, daß die Tangente an diesen Teil des Rings einen Winkel von ca. 30° mit den horizontalen Probenbegrenzungen bildet. Folglich beträgt der Winkel, den die Tangente mit der Verbindungsachse zwischen den beiden Elektrodenpositionen einschließt, rund 60° .

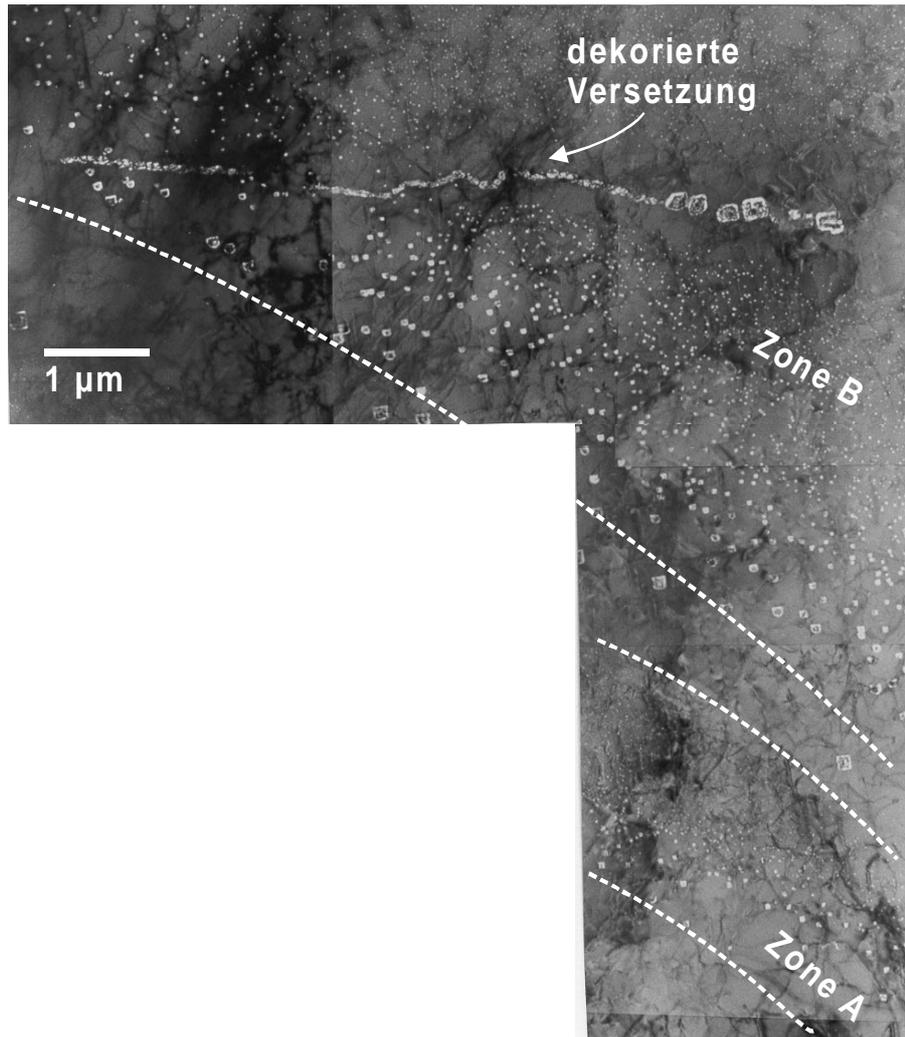


Abb. 6.17 TEM-Aufnahme in einem zweiphasigen Ring des periodischen Musters (homogener Ausgangskristall), Zonierungen mit Größenabfolge der MgFe_2O_4 -Einschlüsse und dekorierte Versetzung mit ausscheidungsfreiem Hof, 220-Spinell-Dunkelfeld, Aufnahme von D. Hesse

Man kann zwei Ausscheidungszone erkennen, die sich in der Abbildung jeweils von links oben nach rechts unten erstrecken und mit A und B bezeichnet werden. Innerhalb eines solchen Bereichs unterliegen die Spinellpartikel einer kontinuierlichen Größenverteilung. Am oberen Ende einer Zone sind sehr kleine Einschlüsse in höherer Anzahl vorhanden. Zur unteren Grenze hin nimmt die Größe der einzelnen Teilchen immer weiter zu, wobei gleichzeitig ihre Dichte jedoch stetig geringer wird. Diese Abfolge wiederholt sich in beiden Regionen auf gleiche Art. In bezug auf die von außen angelegte, makroskopische Potentialdifferenz liegen die größeren Spinellteilchen der Seite des höheren elektrischen Potentials zugewandt.

Etwa $1.5 \mu\text{m}$ unterhalb des oberen Bildrandes befindet sich eine mit MgFe_2O_4 -Ausscheidungen dekorierte Versetzung. Sie durchzieht die Zone B ca. in einem 30° -Winkel. Da die Versetzungslinie damit nicht parallel zu der Ausscheidungsregion verläuft, sind die Spinelleinschlüsse in ihrer Umgebung nicht alle von derselben Größe, sondern werden bezogen auf die Abbildung von links nach rechts kleiner. Umgekehrt nimmt die Größe der Spinellteilchen, die direkt auf der Linie aneinander gereiht sind, in gleicher Richtung ebenso zu wie die Ausdehnung des ausscheidungsfreien Hofes, der die dekorierte Versetzung in unmittelbarer Nachbarschaft begleitet. Am linken Ende sind die auf der Versetzung befindlichen Spinelleinschlüsse klein, die sie umgebenden hingegen groß, und es ist kein ausscheidungsfreier Hof vorhanden. Auf der rechten Seite sind die dekorierenden MgFe_2O_4 -Partikel deutlich größer, die Versetzung wird beiderseits von einem ca. $0.5 \mu\text{m}$ breiten ausscheidungsfreien Streifen eingefasst und die sich hinter diesem Saum anschließenden Spinellteilchen der Zone B weisen sehr kleine Abmessungen auf.

In Abb. 6.18 ist dieselbe Kristallprobe wie in Abb. 6.17 mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops untersucht worden - jedoch an einer anderen Stelle. Hier findet man mehrere kleinere, tropfenförmige Spinelleinschlüsse, deren Gestalt deutlich von der sonst zu beobachtenden Oktaedergeometrie abweicht. Die normalerweise in den $\langle 110 \rangle$ -Richtungen der umgebenden Matrix befindlichen Flächen und Kanten sind hier abgerundet, und die Punktsymmetrie ist durch eine leichte Dehnung verlorengegangen. Wie sich eindeutig zuordnen läßt, liegen Längsachse der Partikel und makroskopische Feldrichtung parallel zueinander. Man kann daher sofort vermuten, daß die Ursache für die Deformation der Ausscheidungen in den durch die Gleichstrombelastung hervorgerufenen Transportprozessen zu suchen ist.

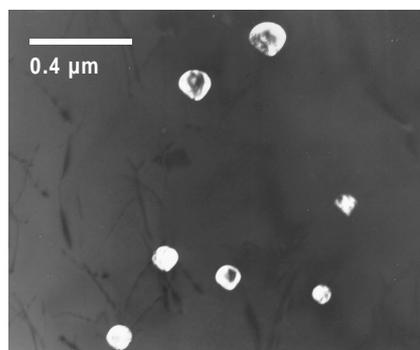


Abb. 6.18 TEM-Aufnahme von parallel zur Richtung des angelegten, elektrischen Potentialgradienten tropfenförmig deformierten MgFe_2O_4 -Ausscheidungen, 220-Spinell-Dunkelfeld, Aufnahme: D. Hesse

Kapitel 7

Entmischung im von außen vorgegebenen Potentialgradienten

Mit Ausnahme der in reduzierender, äußerer Gasatmosphäre durchgeführten Versuche gehen alle anderen im vorherigen Kapitel illustrierten Experimente mit der Ausbildung einer eisenverarmten Zone einher. Für die Entstehung dieses Gebiets mit vermindertem Eisengehalt an der kathodischen Kristallgrenze soll im folgenden mit Hilfe des Konzepts der phänomenologischen Transporttheorie ein Erklärungsansatz entwickelt werden.

In einem zunächst einphasigen und homogenen Festkörpersystem aus i Komponenten kommt es unter dem Einfluß einer extern angelegten, verallgemeinerten thermodynamischen Kraft zu einer Entmischung, gegebenenfalls auch zu einer Zersetzung des Multikomponentensystems, sofern nicht die Beweglichkeiten aller der bei den gewählten Bedingungen mobilen Komponenten einander gleich sind [38]. Schon Systeme aus nur zwei Komponenten, z. B. Metalle-

gierungen oder einfache Oxide wie CoO, können im Kraftfeld entmischt werden [39]. Für eine experimentelle Überprüfung der Entmischung in einem binären System muß der Homogenitätsbereich der Substanz allerdings so groß sein, daß die lokalen Änderungen durch Messungen mit Hilfe von Potentialsonden zugänglich sind.

Die treibende Kraft kann zu identifizieren sein mit

1. einem Aktivitätsgradienten einer oder mehrerer das System konstituierender Komponenten,
2. einer an geeignete Elektroden angelegten elektrischen Potentialdifferenz,
3. einem Temperaturgradienten,
4. einem Gradienten mechanischen Drucks (Gradient elastischer Verspannungen).

Primär rufen diese Kräfte in Festkörpersystemen Flüsse von Punktdefekten hervor, die sich über den entgegengesetzten Transport verschiedener Punktfehlstellen jedoch immer in Komponentenflüsse übersetzen lassen.

Den genannten Kräften 1,3 und 4 ist gemeinsam, daß es sich bei ihnen um Gradienten physikalischer Größen handelt, von denen die chemischen Potentiale der Komponenten abhängen, so daß sie alle über als bekannt vorauszusetzende Beziehungen ihre Entsprechung in einem Gradienten der chemischen Komponentenpotentiale des betrachteten Systems haben. Dabei sind die beiden zuletzt aufgeführten Kräfte in einer formalen Beschreibung der Vorgänge schwieriger zu behandeln, da sie nicht nur Gradienten der chemischen Potentiale aller vorhandener Komponenten bedingen, sondern dem Gleichungssystem zusätzlich weitere Flüsse hinzufügen. Ein Temperaturgradient beispielsweise stellt nicht nur eine treibende Kraft auf die beteiligten Komponenten dar, sondern führt außerdem noch zu einem Wärmefluß. Für die weiteren Betrachtungen sollen diese beiden Kräfte deshalb ausgeschlossen und neben elektrischen Potentialgradienten nur durch Aktivitätsunterschiede hervorgehende Gradienten des chemischen Potentials zugelassen werden.

Über elektrische Potentialgradienten können mit relativ geringem experimentellen Aufwand auch große Kraftfelder leicht erzeugt werden. Ihre Wirkung ist im Entmischungsexperiment unmittelbar an die Beschaffenheit der Elektroden geknüpft. Diese sollten neben den elektri-

schen Ladungen den Übergang mindestens einer weiteren stofflichen Teilchenart des Systems gewährleisten. Der Einfluß des elektrischen Feldes läßt sich dann über äußere Einbaugleichgewichte verknüpft mit inneren Defektreaktionen und dem entgegengesetzten Transport verschiedener Punktfehlstellen auf die elektrisch neutralen Komponenten übertragen. Durch Substitution der Flußgleichungen für die einzelnen ungeladenen Komponenten, bei denen der elektrische Potentialgradient nicht mehr explizit auftritt, in die Bedingung der Massenerhaltung kann der Entmischungsvorgang über einen Satz partieller Differentialgleichungen beschrieben werden. Zusammen mit der Platzbilanz erhält man für ein einphasiges n-Komponentensystem im isothermen und isobaren Transportexperiment insgesamt (n-1) unabhängige Komponentenflüsse. Treten Änderungen der chemischen Potentiale nur in einer Raumrichtung auf, und wird ideales Verhalten vorausgesetzt, dann ergibt sich bezogen auf ein fixiertes, äußeres Koordinatensystem

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1(z,t)}{\partial t} &= RT \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{i=1}^{n-1} \Lambda_{1i}(c_1, c_2, \dots, c_i) \cdot \frac{1}{c_1(z,t)} \cdot \frac{\partial c_i(z,t)}{\partial z} \right) \\ &\quad \vdots \\ \frac{\partial c_{n-1}(z,t)}{\partial t} &= RT \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{i=1}^{n-1} \Lambda_{(n-1)i}(c_1, c_2, \dots, c_i) \cdot \frac{1}{c_i(z,t)} \cdot \frac{\partial c_i(z,t)}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (7-1)$$

Über die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsprofile der beteiligten n Komponenten als Lösung des Differentialgleichungssystems ist das Entmischungsexperiment vollständig beschrieben. Mit einer entsprechenden Anzahl Rand- und Anfangsbedingungen lassen sich prinzipiell die $c_i(z,t)$ als Funktionen der unabhängigen Variablen z und t ermitteln - in den meisten Fällen allerdings nur numerisch.

Unter bestimmten Umständen erfolgt die Entmischung bei gleichzeitiger Translation des gesamten Kristalls relativ zum äußeren Referenzkoordinatensystem. Diese Verschiebung muß dann durch eine geeignete Koordinatentransformation ($z^K = z^L - v^K \cdot t$) im Gleichungssystem (7-1) berücksichtigt werden.

Die phänomenologischen Transportkoeffizienten der Komponenten Λ_{ik} können prinzipiell von den Konzentrationen aller Komponenten des Systems abhängen, also auch von den unbeweglichen. Die Gleichungen vereinfachen sich zu linearen, partiellen Differentialgleichungen,

wenn die Konzentrationsabhängigkeit der Transportkoeffizienten direkt proportional bezüglich der k -ten Komponente ist. Sind bestimmte Flüsse miteinander gekoppelt, z.B. über chemische Reaktionen bzw. zusätzliche Gibbs-Duhem-Beziehungen, und die resultierenden Gleichungen nicht mehr linear unabhängig voneinander, so läßt sich die Dimension des aufgespannten Gleichungssystems entsprechend reduzieren.

Unter der Voraussetzung, daß die treibende Potentialdifferenz klein gegen RT ist, stellt sich nach endlicher Zeit ein stationärer Zustand ein, der sich dadurch auszeichnet, daß sämtliche Konzentrationsprofile bezogen auf die Ortskoordinaten des unter Umständen bewegten Kristallsystems konstant sind und sich das System gegebenenfalls mit gleichbleibender Geschwindigkeit gegenüber den äußeren Koordinaten bewegt.

7.1 Kinetische Entmischung, vergleichende Literaturübersicht

Grundlegende Zusammenhänge zur kinetischen Entmischung in Festkörpersystemen für eine Reihe verschiedener Fälle werden von H. Schmalzried in Form einer konzeptionellen Übersicht dargestellt [40].

Daneben sind für den isothermen Fall eine Anzahl ausführlicher experimenteller und theoretischer Arbeiten an halbleitenden, ternären, oxidischen Systemen gemacht worden. Stets wird dabei angenommen, daß ein Teilchentransport nur im Kationenuntergitter über einen Leerstellenmechanismus erfolgen kann und daß ein Transport elektronischer Ladungsträger in den entsprechenden Bändern stattfindet. Das Anionengitter hingegen ist unbeweglich und ist als Koordinatensystem betrachtet mit dem Laborsystem identisch. Zudem wird immer ideales Verhalten aller beteiligter Strukturelemente immer vorausgesetzt.

H. Schmalzried et al. [38] betrachten Entmischung eines beliebigen Systems $(A,B)O$ im Sauerstoffpotentialgradienten und entwickeln für den stationären Zustand numerische Lösungen der Konzentrationsverläufe. Die Diagonaltransportkoeffizienten der beiden Kationen werden als exponentiell abhängig von der Konzentration der jeweiligen metallischen Komponente angenommen, und eine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit ist durch einen linearen Term berücksichtigt. Da Korrelationseffekte bei der Betrachtung vernachlässigt werden, entfallen die ge-

mischten Transportkoeffizienten. Die Autoren vergleichen ihre theoretischen Überlegungen anhand experimenteller Ergebnisse am System (Mg,Co)O. Eine Erweiterung der Konzepte auf Multikomponenten-Multiphasensysteme findet sich in [41].

Für das Oxid (Mg,Co)O sind außerdem von verschiedenen anderen Gruppen numerische Rechnungen zur zeitlichen Entwicklung der Konzentrationsprofile unter einem Sauerstoffpotentialgradienten gemacht und mit den experimentellen Ergebnissen von H. Schmalzried et al. verglichen worden. Zum einen liegt eine Arbeit von D. Monceau et al. [42] vor, wobei für die Diagonalkoeffizienten mit einem ähnlichen Ansatz wie in [38] gearbeitet wird. Das Problem der zeitlich variablen Randbedingungen, wird mit der Annahme umgangen, daß bezüglich der Kationenleerstellen kein freier Rand vorliegt. Zum anderen stellt die Arbeit von J.-O. Hong et al. [39] numerische Berechnungen vor, bei denen die freien Ränder vollständige Berücksichtigung finden. Beide Untersuchungen schließen weitergehende Korrelationseffekte außer der Strukturhaltung und der Elektroneutralitätsbedingung aus. Diese möglichen Wechselwirkungseffekte bestimmen jedoch das Entmischungsverhalten in z.B. Ga₂O₃-dotiertem CoO im elektrischen Feld, was für den stationären Zustand experimentell und quantitativ von O. Teller und M. Martin [43] und allgemein methodisch gefaßt von M. Martin [44] behandelt wird.

Zwei weitere oxidische Systeme werden in der Literatur untersucht. Für (Ni,Co)O [45] und Y₂O₃-dotiertem ZrO₂ [46] werden Entmischungsprofile im elektrischen Feld mit Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Transportkoeffizienten für den stationären Zustand ohne Beachtung von Korrelationseffekten numerisch berechnet und experimentell verifiziert.

Über kinetische Entmischungsphänomene im Temperaturgradienten (Soret-Effekt, Thermoeffusion) existiert eine Vielzahl umfassender Arbeiten an flüssigen und an metallischen Systemen. Zum ersten Mal in ionischen Festkörpern sind die Prozesse von C. Korte und J. Janek untersucht worden [47], [48].

In den folgenden Abschnitten soll der stationäre Zustand in einem ternären oxidischen System mit Hilfe dieser aus der Literatur bekannten phänomenologisch-kinetischen Konzepte ausführlicher dargestellt und bezüglich der unter 5.1 und 5.2 illustrierten Experimente bewertet werden. Dabei wird als treibende Kraft eine an geeignete Elektroden angelegte elektrische Potentialdifferenz betrachtet.

7.2 Annahmen zur Modellbildung

Das Modellsystem sei ein einphasiges, stabiles Oxid AO, das

1. homogen mit einem Oxid der Form B_2O_v dotiert wird, wobei Korrelationseffekte keine Rolle spielen sollen, oder
2. homogen mit einem Oxid der Form B_2O_3 dotiert wird, wobei Korrelationseffekte zugelassen werden, oder
3. homogen mit einem Oxid BO dotiert wird, wobei das Übergangsmetallkation B^{v+} je nach Sauerstoffaktivität einem Valenzwechsel unterliegen kann.

Spätestens durch die Dotierung erhalte das System p-Halbleitereigenschaften. Das isotherme und isobare Transportexperiment werde im elektrischen Potentialgradienten durchgeführt, wobei die Elektroden den Durchtritt von elektrischen Ladungsträgern und die Entladung von Oxidionen grundsätzlich auch unterhalb der Zersetzungsspannung von AO ermöglichen sollen. Für die beiden metallischen Komponenten sei das System geschlossen. Teilchentransport finde im Volumen und nur im Kationenuntergitter über einen Leerstellenmechanismus statt. Transport elektrischer Ladungen werde durch die entsprechenden Halbleitereigenschaften (Band- oder Hopping-Mechanismus) gewährleistet. Das Anionengitter sei unbeweglich, die Phasengrenzen zu den Elektroden morphologisch stabil und die vorgegebene Potentialdifferenz klein gegen RT , so daß im gesamten Kristall sowie an den Phasengrenzen lokales thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann. Alle beteiligten Strukturelemente verhalten sich ideal, und die (virtuellen) chemischen Potentiale lassen sich in der Form $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ schreiben. Da es die mathematische Darstellung wesentlich vereinfacht und die generellen Aussagen trotzdem nicht verloren gehen, wird für die Transportkoeffizienten eine lineare Konzentrationsabhängigkeit angenommen. Die Molvolumina seien während des gesamten Vorgangs konstant, und der stationäre Zustand soll erreicht sein, so daß sich das formale Problem auf die Lösung eines Satzes gewöhnlicher linearer Differentialgleichungen reduziert.

7.3 AO mit B_2O_v -Dotierung ohne Korrelationseffekte

7.3.1 Formaler Ansatz zur Entwicklung des Entmischungsprofils

Unter den getroffenen Annahmen läßt sich das Entmischungsexperiment im stationären Zustand über die drei relevanten Bauelementflüsse von A^{2+} - und B^{v+} -Kationen und Elektronenlöchern vollständig beschreiben (vgl. Kapitel 2). Da zunächst vorausgesetzt wird, daß Wechselwirkungen zwischen den Flüssen nicht auftreten und dadurch alle gemischten Transportkoeffizienten verschwinden, vereinfachen sich die kinetischen Gleichungen (2-8) zu

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}} &= -L_{AA} \nabla \eta_{A^{2+}} \\ j_{B^{v+}} &= -L_{BB} \nabla \eta_{B^{v+}} \\ j_{h\cdot} &= -L_{hh} \nabla \eta_{h\cdot} \end{aligned} \quad (7-2)$$

wobei die beiden kationischen Flüsse über die Platzbilanz mit dem Bauelementleerstellenfluß $j_{v^{2-}}$ verknüpft sind $j_{A^{2+}} + j_{B^{v+}} = j_{v^{2-}}$.

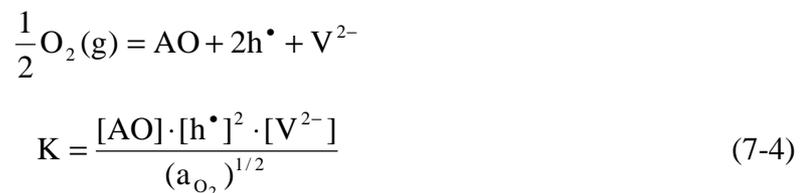
An der Entmischung des Systems ist der Defektelektronenfluß mit $L_{hh} > L_{ion}$ unbeteiligt und wird aus diesem Grund nicht weiter berücksichtigt. Die zwei verbleibenden relevanten Transportgleichungen betreffen nunmehr nur das Kationenuntergitter.

Ersetzt man die Transportkoeffizienten über $L_{ii} = \frac{D_i x_i}{RT \cdot V_M}$ und die Potentialgradienten durch

$\nabla \eta_i = \frac{RT}{x_i} \nabla x_i + z_i F \nabla \varphi$, dann lassen sich die beiden Ionenflüsse in der Form schreiben

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}} &= -\frac{D_{A^{2+}}}{V_M} \left(\nabla x_{A^{2+}} + x_{A^{2+}} \frac{2F}{RT} \nabla \varphi \right) \\ j_{B^{v+}} &= -\frac{D_{B^{v+}}}{V_M} \left(\nabla x_{B^{v+}} + x_{B^{v+}} \frac{vF}{RT} \nabla \varphi \right) \end{aligned} \quad (7-3)$$

Damit die ionische Teilstromdichte in dem gemischtleitenden oxidischen System nicht auf Null abfällt, muß an den Dreiphasenpunkten der für die Kationen inerten Pt-Elektroden der Austausch von Sauerstoff zwischen dem Kristall und der umgebenden Gasatmosphäre möglich sein. Andernfalls würde es lediglich innerhalb der transienten Anfangsperiode des Transportexperiments - während der Trennung von Kationen und Kationenleerstellen - zu einem ionischen Polarisationsstrom kommen, wodurch eine Entmischung von nur marginalem Ausmaß resultieren könnte. Da eine ionische Teilstromdichte, d.h. in dem betrachteten Fall ein kontinuierlicher Fluß von Leerstellen, Voraussetzung der Kationenentmischung ist, muß die Entladung von Oxidionen an den Elektroden und damit das Vorhandensein von Dreiphasenpunkten in dem elektrochemischen Entmischungsexperiment gewährleistet sein.



Die den Kristall umgebende Sauerstoffaktivität ist im Experiment über die Ofenatmosphäre fixiert. Bei einem Oxidkristall AO mit engem Homogenitätsbereich liegt das Verhältnis von Metall zu Nichtmetall nahezu konstant bei ca. 1 und somit wird

$$K_{\text{O}_2} = [\text{h}^\bullet]^2 \cdot [\text{V}^{2-}] \quad (7-5)$$

An der Anode führt der Ausbau von Sauerstoff aus dem Festkörper zu einer Vernichtung von Gitterplätzen, d.h. zu einem Abbau des Kristalls, wohingegen an der Kathode die Reaktion in umgekehrter Richtung abläuft, und es über einen Einbau von Oxidionen zum Wachstum des Kristalls kommt. Die zwischen die Pt-Elektroden gebrachte elektrische Potentialdifferenz wirkt durch diese Elektrodenreaktion wie ein entsprechend über den Kristall angelegter Sauerstoffpotentialgradient. In beiden Versuchsführungen des Entmischungsexperiments wird ein kontinuierlicher Leerstellenfluß induziert, der den Transport der beiden Kationensorten vermittelt. Der Sauerstoffpotentialgradient erzeugt durch die Einbaureaktion (7-4) einen Gradienten von Kationenleerstellen, so daß der induzierte Leerstellenfluß in diesem Fall als Diffusion im Aktivitätsgefälle beschrieben werden kann. Für das elektrochemische Experiment mit

nichtblockierenden Elektroden ist demgegenüber im oxidischen Halbleitermaterial $\nabla\mu_{h^{\bullet}} \approx 0$ und damit auch $\nabla\mu_{v_{2-}} \approx 0$ (Anhang A1), und der Leerstellenfluß stellt sich aufgrund der gegenüber dem ungestörten Gitter negativen Ladung der Kationenleerstellen als Drift im elektrischen Feld ein. Zu einer Translation des gesamten Systems relativ zum äußeren Koordinatensystem in Richtung der Kathode bzw. der dem höheren Sauerstoffpotential zugewandten Kristallseite kommt es in beiden Fällen.

Dergestalt idealisierte Elektroden werden bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen nicht vorhanden sein, vielmehr wird bei den Polarisationsexperimenten, wie sie im vorangegangenen Kapitel beschrieben worden sind, der Kontakt zwischen Pt-Elektrode und (Mg,Fe)O-Einkristall nur in untergeordnetem Maß von Dreiphasenpunkten gebildet werden. Überwiegend wird die Gasphase unter den realen Bedingungen keinen Zutritt zu der Grenzfläche haben. Eine Zersetzung des Oxids ermöglicht dann den Transport von Kationenleerstellen durch den Kristall. Auch hinsichtlich des Verlaufs des chemischen Potentials der Komponente Sauerstoff weichen Experiment und Modellbetrachtung voneinander ab. Für die in Kap. 5 bzw. Kap 6 wiedergegebenen Versuche werden entweder homogene Magnesiowüstit- oder teilweise voroxidierte Ausgangskristalle verwendet. Bei den in Luft durchgeführten Polarisationsexperimenten herrscht damit in keinem der beiden Fälle thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Probeninneren und der äußeren Gasatmosphäre. Wie das schematische Potentialverlaufdiagramm in Abb. 7.1 veranschaulicht, wird demgegenüber in den Modellüberlegungen das Kristallvolumen als vollständig mit der Umgebung equilibriert und frei von einem Sauerstoffpotentialgradienten angenommen.

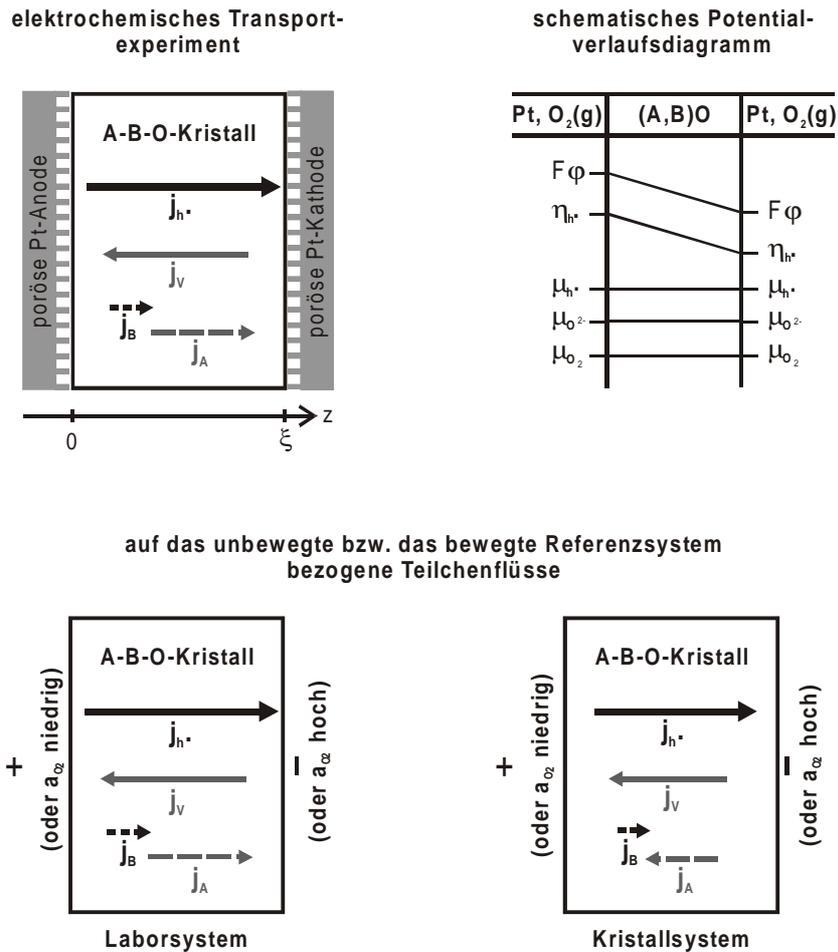


Abb. 7.1 Schematische Darstellung a) des Elektrodenkontaktes und der Potentialverläufe b) der verschiedenen Teilchenflüsse in Bezug auf ein unbewegtes (Labor-) und ein bewegtes (Kristall-) Referenzkoordinatensystem für den Fall, daß $c_B \ll c_A$ aber $v_B > v_A$

Für die auf das bewegte Koordinatensystem bezogenen Flüsse gilt

$$j_i^K = c_i (v_i^L - v_K) \quad (7-6)$$

wobei die Geschwindigkeit der Kristallgrenzen (v_K) in einfacher Weise mit dem Leerstellenfluß verknüpft ist

$$v_K = -j_{V^{2-}}^L \cdot V_M \quad (7-7)$$

so daß sich für die Ionenflüsse ergibt

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}}^K &= j_{A^{2+}}^L + x_{A^{2+}} j_{V^{2-}}^L \\ j_{B^{v+}}^K &= j_{B^{v+}}^L + x_{B^{v+}} j_{V^{2-}}^L \end{aligned} \quad (7-8)$$

Bei der Ableitung der Konzentrationsprofile im stationären Zustand ist es nicht nötig, die Translation des Gesamtsystems zu berücksichtigen, wie sich auch formal leicht zeigen läßt: Ist der stationäre Zustand erreicht, so ändern sich die örtlichen Konzentrationen nicht mehr, obwohl ionischer Ladungstransport nach wie vor stattfindet. Die Geschwindigkeiten der beiden Kationen müssen gleich sein.

$$\begin{aligned} v_{A^{2+}}^K &= v_{B^{v+}}^K \\ \frac{j_{A^{2+}}^K}{c_{A^{2+}}} &= \frac{j_{B^{v+}}^K}{c_{B^{v+}}} \\ \frac{j_{A^{2+}}^L}{c_{A^{2+}}} + v_M j_{V^{2-}}^L &= \frac{j_{B^{v+}}^L}{c_{B^{v+}}} + v_M j_{V^{2-}}^L \\ \frac{j_{A^{2+}}^L}{c_{A^{2+}}} &= \frac{j_{B^{v+}}^L}{c_{B^{v+}}} \end{aligned} \quad (7-9)$$

Substituiert man (7-3) in Gl.(7-9) und beachtet $\nabla x_{A^{2+}} \approx -\nabla x_{B^{v+}}$, dann resultiert für das Profil der B^{v+} -Ionen

$$\nabla x_{B^{v+}} = \frac{x_{A^{2+}} x_{B^{v+}} (v D_{B^{v+}} - 2 D_{A^{2+}})}{x_{B^{v+}} D_{A^{2+}} + x_{A^{2+}} D_{B^{v+}}} \cdot \frac{F}{RT} (-\nabla \varphi) \quad (7-10)$$

Ist das Ausmaß der im stationären Zustand eingestellten Entmischung gering und damit die Gesamtleitfähigkeit des Systems konstant, so kann $\nabla \varphi$ als vom Ort z unabhängig betrachtet werden (zumal $\sigma_{\text{ges}} \approx \sigma_h$ und $\nabla \mu_h$ bzw. $\nabla c_h \approx 0$). Unter Berücksichtigung von

$$x_{A^{2+}} \approx 1 - x_{B^{v+}} \text{ und mit Hilfe der Partialbruchzerlegung } \frac{1}{x_{B^{v+}}(1 - x_{B^{v+}})} = \frac{1}{x_{B^{v+}}} + \frac{1}{(1 - x_{B^{v+}})}$$

erhält man für den eindimensionalen Fall in integrierter Form, sofern die Selbstdiffusionskoeffizienten konstant sind

$$z = \frac{D_{B^{v+}} \ln x_{B^{v+}} - D_{A^{2+}} \ln |x_{B^{v+}} - 1|}{(vD_{v+} - 2D_{A^{2+}}) \frac{F}{RT} (-\nabla\varphi)} + \tilde{C} \quad (7-11)$$

Die Lösung läßt sich nur in dieser Form darstellen und ist nicht nach $x_{B^{v+}} = f(z)$ invertierbar. Unter Mitberücksichtigung der Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes ($-\nabla\varphi(z)$) ergibt sich die Integration der Gleichung (7-10) aus folgenden Überlegungen

$$-\nabla\varphi(z) = \frac{i_{\text{ges}}}{\sigma_{\text{ges}}} \\ \sigma_{\text{ges}} = \sigma_{A^{2+}}(z) + \sigma_{B^{v+}}(z) + \sigma_{h^{\bullet}} \quad \text{und} \quad \sigma_{h^{\bullet}} \approx \text{konst.} \quad (7-12)$$

Die elektrische Gesamtstromdichte (i_{ges}) ist divergenzfrei. Da die elektronische Fehlordnung groß ist und lokal durch die Kationenentmischung kaum verändert wird, ist $\sigma_{h^{\bullet}}$ konstant. Die Substitutionen $\sigma_i = z_i^2 F^2 \frac{D_i c_i}{RT}$ und $x_A = 1 - x_B$ in Gleichung (7-10) liefern nach anschließender Integration für den eindimensionalen Fall mit konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten und mit Verzicht auf die Indizierung der Ionenladungen

$$\frac{(D_B - D_A)(v^2 D_B - 4D_A)x_B - D_A(v^2 D_B + x_{h^{\bullet}} D_{h^{\bullet}}) \ln |x_B - 1| + D_B(4D_A + x_{h^{\bullet}} D_{h^{\bullet}})}{vD_B - 2D_A} \cdot \frac{F}{i_{\text{ges}} V_M} + \tilde{C} = z \quad (7-13)$$

Die Diffusionskoeffizienten in Gl. (7-10) als einzige kinetische Größen lassen sich gemäß

$$D_i = g \cdot r^2 \cdot \omega_i \cdot x_{v^{2-}} \quad (7-14)$$

ersetzen, wobei g ein geometrischer Faktor, r die Sprungweite und $x_{v^{2-}}$ der Molenbruch der Kationenleerstellen sind. Mit Hilfe der Sprungfrequenzen ω_i als kinetische Faktoren auf mikroskopischer, mechanistischer Ebene kann man für das Entmischungsprofil

$$\nabla x_{B^{v+}} = \frac{x_{A^{2+}} x_{B^{v+}} (v\omega_{B^{v+}} - 2\omega_{A^{2+}})}{x_{A^{2+}} \omega_{A^{2+}} + x_{B^{v+}} \omega_{B^{v+}}} \cdot \frac{F}{RT} (-\nabla\phi) \quad (7-15)$$

formulieren.

Im Unterschied zu einem Entmischungsexperiment, das über einen äußeren chemischen Potentialgradienten durchgeführt wird, findet im elektrochemischen Transportexperiment eine Entmischung des Multikomponentensystems auch dann noch statt, wenn die Kationenbeweglichkeiten einander gleich sind, wenn also $D_{A^{2+}} = D_{B^{v+}}$ bzw. $\omega_{A^{2+}} = \omega_{B^{v+}}$, solange nur die Teilchen verschiedene Ladungen tragen.

Da im gesamten System für die Defektreaktionen $A_{(m)} = A^{2+} - 2h^\bullet$ bzw. $B_{(m)} = B^{v+} - vh^\bullet$ lokales Gleichgewicht herrschen soll und $\nabla\mu_{h^\bullet} \approx 0$ angenommen wird, läßt sich das Entmischungsprofil der Kationen direkt auf die Komponenten übertragen.

7.3.2 Vergleich mit dem Experiment

An dieser Stelle soll anhand der in Gleichung (7-10) enthaltenen Aussagen und in Gegenüberstellung zu den in Kapitel 6 beschriebenen Ergebnissen des elektrochemischen Experiments eine Reihenfolge der Selbstdiffusionskoeffizienten der drei Kationen ($D_{Mg^{2+}}$, $D_{Fe^{2+}}$ und $D_{Fe^{3+}}$) abgeschätzt werden.

Da die angelegte Spannung in den durchgeführten Versuchen nicht klein gegenüber RT ist, wird sich kein stationärer Zustand einstellen. Die chemischen Potentialgradienten, die durch eine maximale Entmischung erreichbar sind, können die äußere elektrische Potentialdifferenz als treibende Kraft nicht kompensieren. Dennoch sind die Gleichungen (7-10) und (7-13) für qualitative Schlußfolgerungen dienlich.

Die vor dem Anlegen der Spannung homogenen (Mg,Fe)O-Kristalle zeigen ebenso wie zuvor teilweise oxidierte und dadurch von Beginn an heterogene Proben nach dem Versuchsdurchgang auf der kathodischen Seite eine Eisenverarmung. Das eisenentleerte Gebiet (Zone 2, vgl.

Kap. 6) schiebt sich mit ansteigender Versuchszeit immer weiter ins Kristallvolumen vor. Es ist optisch als transparente, zunächst schmale Zone hinter der Kristallgrenze zu erkennen (vgl. Abb. 6.2a-d). Die fehlende Lichtabsorption im sichtbaren Bereich ist für sich allein genommen noch kein ausreichender Beleg dafür, daß eine Entmischung des Kristalls in Form einer Abnahme der Eisenkonzentration in Kathodennähe stattgefunden hat. Sie würde genauso beobachtet werden, wenn das Eisen hinter der Kathode ausschließlich im zweiwertigen Zustand vorliegt. Unter einem REM bestätigten wellenlängendispersive Analysen der emittierten Röntgenstrahlung im Rahmen der Meßgenauigkeit jedoch die Eisenentleerung des hellen Gebietes (vgl. Abb. 6.4 b und auch Abb. 6.5). Nach Gleichung (7-10) kann ein Entmischungsverhalten in dieser Richtung nur erklärt werden, wenn der Diffusionskoeffizient der Magnesiumionen größer als derjenige der Eisenionen ist, $D_{\text{Mg}^{2+}} > D_{\text{Fe}^{v+}}$. Diese Beziehung muß dann gleichermaßen sowohl für zwei- als auch für dreiwertige Eisenkationen gelten. Gegen ein Verhältnis $D_{\text{Mg}^{2+}} > D_{\text{Fe}^{v+}}$ lassen sich jedoch mehrere Argumente anführen:

1. Ein Vergleich der Kationenradien und Polarisierbarkeiten spricht gegen die Beziehung $D_{\text{Mg}^{2+}} > D_{\text{Fe}^{2+}}$. Die Aktivierungsenergie der Migration (H_M) steigt normalerweise mit zunehmendem Ionenradius an, da die abstoßenden Kräfte zwischen einem springenden Teilchen und seinen nächsten Nachbarn größer werden. Andererseits verringert sie sich mit zunehmender Polarisierbarkeit und die mechanische Beweglichkeit wird erhöht.

Mg²⁺		Fe²⁺		Fe³⁺	
Ionenradius [10 ⁻¹ nm]	Referenz	Ionenradius [10 ⁻¹ nm]	Referenz	Ionenradius [10 ⁻¹ nm]	Referenz
0.66	[49]	0.74	[49]	0.64	[49]
0.72	[12]	0.61	[12]	0.55	[12]
0.72	[50]	0.77	[50]	0.645	[17]
0.65	[51]	0.75	[51]		

Mg²⁺		Fe²⁺	
Polarisierbarkeit [10 ⁻²⁴ cm ³]	Referenz	Polarisierbarkeit [10 ⁻²⁴ cm ³]	Referenz
0.111	[51]	0.456	[51]

Da sich, wie die Tabelle zeigt, die Ionenradien von Mg^{2+} und Fe^{2+} nicht wesentlich voneinander unterscheiden und die Polarisierbarkeit des Übergangsmetallkations aufgrund seiner d-Elektronen größer als die des Mg^{2+} -Ions ist, sollte auch der Selbstdiffusionskoeffizient der Dotierungsionen über dem der Magnesiumionen liegen und nicht umgekehrt. Zusätzlich zu dieser Abschätzung über die atomaren Eigenschaften der beiden Ionen wird eine umgekehrte Größenabfolge $D_{\text{Fe}^{v+}} > D_{\text{Mg}^{2+}}$ auch durch experimentelle Beobachtungen gestützt.

2. Bei einer Durchführung des elektrochemischen Experiments in reduzierender äußerer Gasatmosphäre liegt Eisen im Magnesiowüstit weit überwiegend als zweifach positives Kation vor. EDX-Analysen lassen für diesen Fall keine Eisenentleerung hinter der kathodischen Kristallseite erkennen. Aus dieser Beobachtung folgt der naheliegende Schluß, daß der Diffusionskoeffizient des zweiwertigen Eisenkations im MgO mindestens gleich groß oder größer als der des Magnesiums sein muß.

3. Durchlichtmikroskopisch betrachtete Probenquerschnitte von ursprünglich homogenen Magnesiumwüstitkristallen nach der einfachen, d.h. feldfreien Oxidation in Luft (Abb. 4.3) zeigen ein ca. 50 μm breites, um den Kristallrand laufendes Band, das gegenüber dem umschlossenen inneren Volumen deutlich stärker braun gefärbt ist und sich über eine ausgeprägte Grenze von diesem abzeichnet. In beiden Gebieten befinden sich MgFe_2O_4 -Spinellausscheidungen. In beiden Gebieten ist das Eisen oxidiert, jedoch sind die Fällungen im äußeren, dunkleren Band im Mittel kleiner und liegen in größerer Zahl und Dichte vor. Zur Ausbildung dieser Zonierung während der inneren Oxidation sind unter 4.2 zwei Erklärungsmöglichkeiten angeführt worden. Die beiden Ansätze schließen einander nicht aus, und der erst genannte soll hier als Hinweis für eine Abschätzung der Größenverhältnisse zwischen beiden kationischen Komponentendiffusionskoeffizienten $D_{\text{Fe}^{v+}}$ und $D_{\text{Mg}^{2+}}$ noch einmal aufgegriffen werden: Bei Koexistenz der Spinellphase und des Magnesiumwüstits im zweiphasigen, oxidierten Bereich besteht bei vorgegebenem p und T noch solange ein thermodynamischer Freiheitsgrad, bis sich das System mit der umgebenden Gasphase vollständig ins Gleichgewicht gebracht hat. Dadurch kann es zu einer gleichzeitig mit der inneren Oxidation und Fällung einsetzenden Entmischung des Kristalls kommen. Geht man von der Annahme aus, daß sich die äußere, braune Zone gegenüber dem weiter innen gelegenen Gebiet durch einen höheren - über Einschlüsse und Matrixphase gemittelten - Eisengehalt auszeichnet, dann

kann dieser braune, eisenangereicherte Randbereich nur entstehen, wenn das Verhältnis der beiden auswärts gerichteten Kationengeschwindigkeiten $v_{\text{Fe}^{v+}} / v_{\text{Mg}^{2+}}$, über eins liegt, d.h. wenn eine auf die jeweilige Konzentration bezogene größere Auswärtsdiffusion von Eisen- als von Magnesiumionen stattfindet. Im Verlauf der inneren Oxidation herrschen in der Probenmitte Bedingungen, die während der Kristallzuchtung bestanden haben – also eine niedrige Sauerstoffaktivität. In der umgebenden Gasatmosphäre ist die Sauerstoffaktivität hingegen hoch (Luft). Die Situation entspricht im Prinzip derjenigen, wie sie im vorherigen Abschnitt 7.3 kurz beschrieben worden ist: Über ein zunächst homogenes System wird ein chemischer Potentialgradient angelegt, wodurch sich ein Fluß von Kationenleerstellen einstellt. Vermittels diesem kommt es zu einer Entmischung der beiden Kationen. Das beweglichere Teilchen reichert sich an der Seite des höheren Sauerstoffpotentials an. Das Erscheinungsbild des anfangs homogenen Mischkristalls nach der inneren Oxidation (Abb. 4.3) deutet somit darauf hin, daß die Eisenkationen diejenige Spezies mit der höheren Beweglichkeit darstellen. Allerdings ist es auch möglich, daß die gegenüber dem Magnesiumfluß erhöhte Auswärtsdiffusion des Eisens eine sekundäre Erscheinung des Oxidationsprozesses ist. Da die Oxidation von der Kristalloberfläche ausgehend ins Volumen fortschreitet, entstehen die ersten Spinellfällungen in der Randzone. Durch diese Ausscheidung verarmt die zurückbleibende Magnesiowüstitmatrix an gelöstem Eisenoxid. Es entsteht ein dem Sauerstoffpotential entgegengesetztes Gefälle der Dotierungskonzentration, und ein entsprechend von innen nach außen gerichteter Eisentransport könnte einsetzen. Jedoch ist der resultierende Gradient klein (ca. $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-4}$) und kann die deutlich ausgeprägte Entmischung nicht ausreichend erklären. Um den Einwand allerdings unmittelbar ausschließen zu können, müßte das feldfreie Entmischungsexperiment mit einem kontrollierten über den gesamten Kristall angelegten Sauerstoffgradienten durchgeführt werden. Die beiden Absolutwerte der Sauerstoffaktivität auf den einander gegenüberliegenden Kristallseiten sollten dabei auch unter der Annahme einer größtmöglichen Entmischung nicht außerhalb des Stabilitätsfeldes der Magnesiowüstitphase liegen.

Im folgenden Abschnitt soll nun ein Überblick über die Literaturwerte der Diffusionskoeffizienten in MgO gegeben werden. Die Daten sprechen ebenfalls gegen eine höhere Beweglichkeit der Mg^{2+} -Ionen im Vergleich zu den Eisenkationen.

7.3.3 Diffusionskoeffizienten in MgO, Literaturübersicht

Die Eigenfehlordnung von MgO ist überaus gering. Theoretische Rechnungen liefern für die Schottkybildungsenthalpie (H_S) Werte von 7-8 eV pro Defektpaar [52], [53]. Die Schwierigkeit bei der experimentellen Bestimmung der Kationen- und Anionendiffusionskoeffizienten in MgO liegt somit in der großen Empfindlichkeit des Materials gegenüber Verunreinigungen begründet. Nimmt man für die Exzessentropie einen Betrag von ca. $4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und von 8 eV für H_S an, so darf der Molenbruch höherwertiger Kationen den Wert 0.6 ppm nicht übersteigen, damit intrinsisches Transportverhalten unterhalb der Schmelztemperatur im MgO vorliegt. Bisher lassen sich Kristalle mit so großer Reinheit nicht herstellen.

In Ionenkristallen liegen die Migrationsenthalpien (H_M) für den Fall, daß Ionentransport über einen Leerstellenmechanismus erfolgt, typischerweise in der Größenordnung von 2 eV. Damit muß die Aktivierungsenergie (E_{Diff}) des Anionen- und Kationendiffusionskoeffizienten in MgO als die Summe von Migrationsenthalpie und der halben Schottkybildungsenthalpie ($E_{\text{Diff}} = H_M + \frac{1}{2} H_S$) bei intrinsischer Diffusion größer als 5.5 eV angenommen werden, und der Betrag der Steigungen der Arrhenius-Geraden in Abb. 7.2 sollte sich auf ca. $3 \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$ belaufen. Wie aus der Graphik erkennbar ist, liegt die Steilheit im Mittel jedoch nur bei $1 \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$ und ist folglich für intrinsische Diffusion zu klein. Daraus kann man schließen, daß die bislang untersuchte Kationendiffusion in MgO wegen $D_{\text{Mg}^{2+}} = x_{\text{V}_{\text{Mg}}} \cdot D_{\text{V}_{\text{Mg}}}$ durch die von den höherwertigen Verunreinigungen eingebrachten Leerstellen dominiert wird und die gewaltige Streuung der Diffusionskoeffizienten in Abb. 7.2 die unterschiedliche Reinheit der von den Autoren verwendeten Kristalle widerspiegelt. Andererseits zeigt die Zusammenstellung eindeutig, daß die Sauerstoffbeweglichkeit um zwei bis drei Größenordnungen niedriger liegt als die des Kations. Es ist damit gerechtfertigt, das Anionengitter als unbeweglich anzusehen.

Mg^{2+} -Selbstdiffusionskoeffizient:

Die ersten Transportdaten in MgO stammen aus dem Jahr 1957 von R. Lindner und G.D. Parfitt. Die beiden Autoren ermitteln im Tracerexperiment mit dem Radioisotop ^{28}Mg den Kationenselbstdiffusionskoeffizienten zu $D_{\text{Mg}^{2+}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 0.249 \exp(-330 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$ [54], (Abb. 7.2 [A]). Ausführliche Messungen an verschiedenen MgO-Einkristallen und mit ^{28}Mg -Isotopen unterschiedlicher Hersteller sind von B.C. Harding und D.M. Price durchgeführt

worden [55], [56] (Abb. 7.2, [B], [C]). Die fehlende Kongruenz ihrer experimentellen Ergebnisse führen sie auf mit dem Tracermaterial eingetragene Verunreinigungen und daraus resultierende Ausfällungen zurück. Das Isotop ^{28}Mg zerfällt mit einer Halbwertszeit von ca. einem Tag in Aluminium (^{28}Al). Um eine Al-Dotierung durch diese Umwandlungsreaktion zu vermeiden, verwenden B.J. Wuensch et al. für ihre Untersuchungen das stabilere Isotop ^{26}Mg und schlagen für den Komponentendiffusionskoeffizienten den Wert $D_{\text{Mg}^{2+}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 4.19 \cdot 10^{-4} \exp(-266 \pm 7.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ vor (Abb. 7.2, [D]) [11], [57], [15]. Ein Tracerexperiment anderer Art zur Untersuchung des Kationentransports in MgO wird von J.R. Martinelli et al. ausgeführt. Ein elektrisches Feld zwischen 1 bis 3 $\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ wird über einen MgO-Kristall angelegt und an der kathodischen Seite in der angrenzenden Gasatmosphäre das Radioisotop ^{18}O angeboten. Die Bestimmung der Dicke der an der Kathode neu aufwachsenden radioaktiv markierten MgO-Schicht mit der Zeit liefert den Mg-Komponentendiffusionskoeffizienten zu $D_{\text{Mg}^{2+}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = (8.84 \pm 1.44) \cdot 10^{-6} \exp(-215 \pm 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ (Abb. 7.2, [E]) [58].

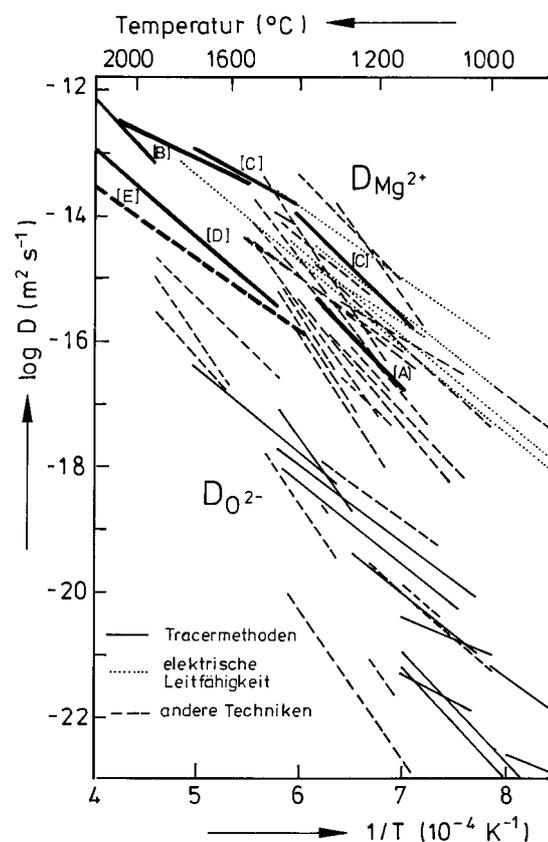


Abb. 7.2 Übersicht der Literaturwerte für die Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{\text{Mg}^{2+}}$ und $D_{\text{O}^{2-}}$ in MgO in Form einer Arrhenius-Auftragung, verändert nach J.M. Vierra und R.J. Brook [59]

V_{Mg}'' -Leerstellendiffusionskoeffizient:

In allen Arbeiten ist extrinsisches Verhalten untersucht worden, und die verschiedenen ermittelten Aktivierungsenergien der Diffusionskoeffizienten sind identisch mit der Migration-enthalpie des Kationentransports. Da dieser Transport über einen Leerstellenmechanismus erfolgt, liegt es nahe, den in vereinfachter Betrachtung von heterovalenten Verunreinigungen unabhängigen Diffusionskoeffizienten der Leerstellen anzugeben. Über eine Kombination von Messungen der Überführungszahl und der elektrischen Leitfähigkeit an drei unterschiedlich und definiert dotierten MgO-Einkristallen (1. 400 ppm Al_2O_3 , 2. 320 ppm FeO , 3. 1500 ppm Sc_2O_3) wird von D.R. Sempolinski und W.D. Kingery ein Wert von $D_{V_{\text{Mg}}''} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = (0.38 \pm 0.15) \exp(-220 \pm 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ gefunden [60]. In guter Näherung kann man annehmen, daß z.B. in MgO gelöste Al^{3+} -Ionen aufgrund ihrer großen Ladungsdichte unbeweglich sind. Durch die Elektroneutralitätsbedingung $x_{\text{Al}^{3+}} = 2x_{V_{\text{Mg}}''}$ ist gleichzeitig mit der Aluminiumdotierung der Molenbruch der Leerstellen eingestellt, und der Zusammenhang $D_{\text{Mg}^{2+}} = 0.78 \cdot x_{V_{\text{Mg}}''} \cdot D_{V_{\text{Mg}}''}$ ergibt den Mg-Diffusionskoeffizienten.

Fe^{2+} , Fe^{3+} -Komponentendiffusionskoeffizienten:

Um Aussagen über die Verhältnisse der Beweglichkeiten von Mg^{2+} und Fe^{2+} einerseits und von Mg^{2+} und Fe^{3+} andererseits machen zu können, sind Ergebnisse zweier weiterer Untersuchungen nötig. Für den ersten Fall müßte ein (Tracer-)Experiment mit einer Fe-Quelle unter reduzierender Atmosphäre bei a_{O_2} ca. 10^{-15} durchgeführt werden, wobei der eingesetzte MgO-Kristall genauso hoch mit Al_2O_3 dotiert ist wie bei der Messung des zum Vergleich herangezogenen Mg^{2+} -Diffusionskoeffizienten. Die Beweglichkeit des dreiwertigen Eisenkations hingegen sollte unter stark oxidierender Gasatmosphäre ermittelt werden, der MgO-Kristall möglichst frei von Verunreinigungen sein und die Gesamtmenge des eingesetzten Fe_2O_3 ungefähr dem Molenbruch der Al_2O_3 -Dotierung der beiden anderen Untersuchungen entsprechen – der Kristall sollte in diesem Fall jedoch keine zusätzliche Al_2O_3 -Dotierung aufweisen. Eine Gegenüberstellung der Beweglichkeiten von Mg^{2+} und Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} ließe sich auch aus einem anderen Diffusionsexperiment gewinnen, bei dem gleichzeitig Eisenionen mit der entsprechenden Wertigkeit und radioaktiv markierte Mg-Ionen in einen MgO-Kristall

hineinlaufen. Jedoch sind leider aus der Literatur weder auf die eine oder die andere dargestellte Weise ermittelte und daher konkret untereinander vergleichbare Werte für die drei Kationendiffusionskoeffizienten verfügbar.

Mit Hilfe eines Diffusionsversuches, bei dem zwischen zwei sandwichartig aneinandergefügte MgO-Kristallhälften eine dünne FeO-Schicht aufgebracht wird, erhalten B.J. Wuensch und T. Vasilos den Diffusionskoeffizienten des zweiwertigen Eisens in MgO zu $D_{\text{Fe}^{2+}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 8.83 \cdot 10^{-5} \exp(-175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ [61], [62]. H. Tagai et al. veröffentlichen einen ebenfalls auf experimentellem Weg gefundenen Diffusionskoeffizienten, der sich von diesem lediglich in dem Betrag des Präexponenten $D_{\text{Fe}^{2+}}^0$ unterscheidet, $D_{\text{Fe}^{2+}} [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] = 3.2 \cdot 10^{-4} \exp(-176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ [63]. Daneben liegen Ergebnisse zur Interdiffusion von FeO und MgO sowie von Fe₂O₃ und MgO von S.L. Blank und J.A. Pask [64], [65] sowie von E.B. Rigby und I.B. Cutler [66] vor.

Ein Vergleich der Absolutwerte der aus der Literatur zugänglichen Diffusionskoeffizienten für die beiden Kationen Mg²⁺ und Fe²⁺ ist nicht in einfacher Weise möglich, da die Leerstellenkonzentrationen in den verschiedenen Experimenten nicht übereinstimmen. Wohl aber lassen sich die ermittelten Aktivierungsenergien untereinander in Beziehung setzen. Da in allen Fällen extrinsisches Transportverhalten vorliegt, entspricht die Aktivierung der jeweiligen Migrationsenthalpie. Für den Sprung eines Eisen(II)kations ist die Energiebarriere deutlich geringer als für ein Mg²⁺-Ion. Hieraus läßt sich wiederum abschätzen, daß der Diffusionskoeffizient des Eisenions im MgO den des Magnesiumions bei niedrigeren Temperaturen übersteigen sollte.

Nach allen Betrachtungen, die in diesem Abschnitt 7.3.2 angeführt worden sind, kann mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, daß in Magnesiowüstit der Komponentendiffusionskoeffizient von Magnesiumionen größer als derjenige für die Eisenkationen ist. Demzufolge ist es nicht möglich, die im Experiment gefundene Eisenentleerung kurz hinter der kathodischen Kristallgrenze (vgl. Abb. 6.2, Abb. 6.4 und Abb. 6.5) mit Gleichung (7-10) zu erklären, und das Verständnis des Entmischungsverhaltens der (Mg,Fe)O-Mischkristalle im elektrischen Feld muß über ein erweitertes Modell gesucht werden. Es bleibt im Zuge der dargestellten Überlegungen an dieser Stelle also soweit noch offen.

7.4 AO mit B₂O₃-Dotierung unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten

7.4.1 Formale Überlegungen zum Entmischungsprofil

Alle in 7.2 getroffenen Annahmen sollen bestehen bleiben, und die Stöchiometrieabweichung sei allein durch die Dotierung vorgegeben. Es wird angenommen, daß Wechselwirkungskräfte zwischen den transportwirksamen Teilchen, die jetzt miteinbezogen werden müssen, ausschließlich elektrostatischer Natur sind, d.h. sich auf Coulomb Kräfte beschränken. Da die Dotierungsionen und die Kationenleerstellen relative Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens tragen, besteht zwischen ihnen prinzipiell die Möglichkeit einer Bildung von Defektassoziaten im Sinne defektthermodynamisch erfaßbarer Teilchen. Die Liste der relevanten Punktdefekte (vgl. S. 82) erweitert sich deshalb insgesamt um die zwei im Kationenuntergitter hinzukommenden Strukturelemente $(B_A^\bullet V_A'')$ und $(B_A^\bullet V_A'' B_A^\bullet)^\times$. Da diese beiden Assoziate keine chemischen Komponenten darstellen und daher dem Transportproblem keine weiteren unabhängigen Flußgleichungen hinzufügen, soll eine detailliertere Formulierung des zugrunde gelegten Defektmodells im folgenden den kinetischen Überlegungen nachgestellt werden.

Über die Transportgleichungen der beiden kationischen Bauelemente (A²⁺-Ion, B³⁺-Ion) kann das Entmischungsexperiment beschrieben werden (vgl. Abschnitt 7.3). Da das Oxidionengitter unbeweglich ist, sind $j_{A^{2+}}$ und $j_{B^{3+}}$ mit den Flüssen der beiden Komponenten AO und B₂O₃ direkt korreliert. Die Wechselwirkungen zwischen den Punktdefekten B_A^\bullet und V_A'' , die zu den beiden Defektassoziaten $(B_A^\bullet V_A'')$ und $(B_A^\bullet V_A'' B_A^\bullet)^\times$ führen können, werden in den Transportgleichungen über die Kreuzkoeffizienten L_{AB} und L_{BA} berücksichtigt, wobei die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung $L_{AB} = L_{BA}$ gilt. Die jeweils um die Querbeziehung erweiterten Kationenflüsse lauten

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}} &= -L_{AA} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{AB} \nabla \eta_{B^{3+}} \\ j_{B^{3+}} &= -L_{BA} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{BB} \nabla \eta_{B^{3+}} \end{aligned} \quad (7-16)$$

Im stationären Zustand sind die beiden Ionenflüsse nicht mehr unabhängig voneinander, sondern über Gl. (7-9) miteinander gekoppelt. Mit der Substitution $\nabla\eta_i = \frac{RT}{x_i} \nabla x_i^{z_i+} + z_i F \nabla\phi$ und der Näherung $\nabla x_{A^{2+}} \approx -\nabla x_{B^{3+}}$ ergibt sich durch Umformung nach $\nabla x_{B^{3+}}$ das Entmischungsprofil. Wie einfach nachgeprüft werden kann, wird die resultierende Beziehung (7-17) für den Fall, daß L_{AB} gleich null ist, mit Gleichung (7-10) identisch. Bei der Formulierung der Gleichungen wird zur besseren Übersichtlichkeit auf Kennzeichnung der Ionenladungen in den Indizes verzichtet.

$$\nabla x_B = \frac{x_A^2 x_B (3L_{BB} + 2L_{AB}) - x_A x_B^2 (2L_{AA} - 3L_{AB})}{x_A^2 L_{BB} + x_B^2 L_{AA} - 2x_A x_B L_{AB}} \cdot \frac{F(-\nabla\phi)}{RT} \quad (7-17)$$

$$\nabla x_B = \varepsilon \cdot \frac{F(-\nabla\phi)}{RT}$$

$$\varepsilon = \frac{x_A^2 x_B (3L_{BB} + 2L_{AB}) - x_A x_B^2 (2L_{AA} - 3L_{AB})}{x_A^2 L_{BB} + x_B^2 L_{AA} - 2x_A x_B L_{AB}} \quad (7-18)$$

Der so eingeführte Entmischungsparameter ε , der die Kationenmolenbrüche und die phänomenologischen Transportkoeffizienten beinhaltet, läßt sich mit folgender Überlegung vereinfachen: Die Ausgangskonzentration des Dotierungskations liegt bei $x_B^0 \approx 10^{-2}$, und durch die Entmischung wird die Dotierungskonzentration an keiner Stelle im Kristall signifikant verändert (maximal um den Faktor 5). Damit ist das Quadrat von x_B nahezu konstant und klein im Vergleich zu x_B^0 oder x_A , und die zu x_B^2 proportionalen Beiträge in ε können vernachlässigt werden.

$$\varepsilon \approx \frac{x_A x_B (3L_{BB} + 2L_{AB})}{x_A L_{BB} - 2x_B L_{AB}} \quad (7-19)$$

Mit dieser Näherung hängt der Ausdruck für ε nicht mehr von dem Diagonalkoeffizienten der A^{2+} -Kationen, sondern nur noch von L_{BB} und L_{AB} als kinetische Größen ab. Setzt man voraus,

daß das Ausmaß der Entmischung klein sein wird und damit $x_B(z) \approx x_B^0$, so ergibt sich ϵ in weiterer Näherung als konstanter Faktor

$$\epsilon \approx \frac{x_B^0 (3L_{BB} + 2L_{AB})}{L_{BB} - x_B^0 (L_{BB} + 2L_{AB})} \quad (7-20)$$

Für das qualitative Entmischungsverhalten des Systems ist das Vorzeichen von ϵ ausschlaggebend. Resultiert der Parameter positiv, so haben das elektrische Feld und der Konzentrationsgradient der Dotierungskationen im stationären Zustand dieselbe Richtung, d.h. es kommt zu einer Anreicherung von B_2O_3 an der Kathode und zu einer Verarmung an der Anode. Im Falle eines negativen Entmischungsparameters erfolgt die Verteilung der Dotierung durchaus in umgekehrter Weise. Da die Molenbrüche und der Diagonalkoeffizient L_{BB} voraussetzungslos positive Größen sind, wird das Entmischungsexperiment von Betrag und Vorzeichen des Kreuzfaktors L_{AB} entschieden.

Über eine Fallunterscheidung bezogen auf Gleichung (7-19) läßt sich erkennen, daß ein Entmischungsfaktor mit negativem Vorzeichen auftritt, wenn entweder $3x_A L_{BB} + 2L_{AB} > 0$ und $L_{BB} - 2x_B L_{AB} < 0$, woraus folgt, daß

$$x_A L_{BB} > \frac{2}{3} L_{AB} \wedge L_{AB} > 0 \wedge x_B > \frac{1}{3} \quad (7-21a)$$

oder $3L_{BB} + 2L_{AB} < 0$ und $L_{BB} - 2x_B L_{AB} > 0$, was bedeutet, daß

$$L_{AB} < 0 \wedge |L_{AB}| > \frac{3}{2} L_{BB} \quad (7-21b)$$

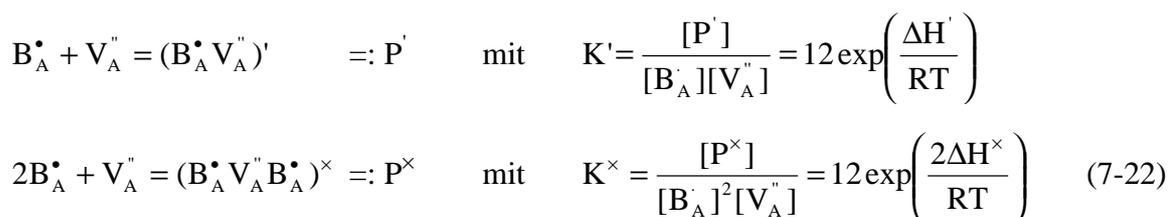
Die erste Bedingung (7-21a) mit $x_B > 1/3$ kann im Fall von Legierungen erfüllt werden, nicht aber bei niedrig dotierten Systemen, auf die sich die Argumentation beziehen soll. Sie kann damit für die weiteren Überlegungen unberücksichtigt bleiben.

Die Beziehung (7-21b) läßt sich im Hinblick auf die experimentellen Beobachtungen nur dann heranziehen, wenn es gelingt, die beiden Transportgrößen L_{AB} und L_{BB} vernünftig abzuschätzen.

Über phänomenologische Betrachtungen allein können keine Informationen bezüglich des Wertes von L_{AB} gewonnen werden. Dazu bedarf es einer Theorie auf mikroskopischer Ebene, mit deren Hilfe sich die Transportkoeffizienten in Bezug zu atomistischen Größen wie den Sprungfrequenzen setzen lassen, sofern die Majoritätsfehlordnung des Systems bekannt ist. Es soll deshalb an dieser Stelle eine Diskussion des angenommenen Defektmodells erfolgen.

7.4.2 Majoritätsfehlordnung und mikroskopische Theorie (Fünf-Frequenzen-Modell)

Das heterovalent dotierte Oxid AO wird durch einen wie in Abschnitt 7.3 angegebenen Satz ionischer Strukturelemente A_A^\times , B_B^\bullet , V_A'' im Kationenuntergitter und O_O^\times , V_O'' im Anionengitter sowie dem bereits als Bauelemente formulierten Elektron e' und Defektelektron h^\bullet beschrieben. Zu diesen Punktdefekten treten für das Untergitter der Kationen als Folge der möglichen Defektreaktion zwischen Leerstellen und B^{3+} -Ionen die beiden Assoziate P' und P^\times als weitere Strukturelemente hinzu.



Die Relation der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung (K' und K^\times) mit der Bindungsenergie ($\Delta H'$ und ΔH^\times) zwischen den jeweiligen das Assoziat konstituierenden Punktdefekten beruht auf statistischen Überlegungen von A. R. Allnatt und A. B. Lidiard [67], wobei der Faktor 12 die Koordinationszahl der Kationenplätze im kubisch flächenzentrierten Kristallgitter darstellt. Dieser Parameter deckt sich mit der Anzahl der Möglichkeiten, in einem fcc-Gitter ein Defektpaar aus einer Kationenleerstelle und einem räumlich festgelegten B-Ion zu bilden, wenn das Assoziat aus direkt benachbarten Defekten besteht. Er entspricht damit

der Konformationsentropie der Dimerbildungsreaktion. Da die Paarbildung aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den relative Ladungen tragenden Strukturelementen erfolgen soll, müßte sich das Verhältnis der beiden Bindungsenergien sinnvoll durch die Beziehung

ziehung $\frac{\Delta H^\times}{\Delta H'} = \frac{3}{4}$ abschätzen lassen, so daß sich der Zusammenhang

$$K^\times = \frac{1}{\sqrt{12}} \cdot K'^{\frac{3}{2}} \quad (7-23)$$

ergibt. Auf Entropieänderungen zurückgehende Beiträge werden dabei außer Acht gelassen. Gemeinsam mit der Massenbilanz für die B^{3+} -Teilchen

$$x_{B^{3+}} = [B_A^\bullet] + [P'] + 2[P^\times] \quad (7-24)$$

und der Elektroneutralitätsbedingung

$$[B_A^\bullet] - 2[V_A^{\prime\prime}] - [P'] = 0 \quad (7-25)$$

lassen sich die Molenbrüche der verschiedenen Kationendefekte aus den Massenwirkungsgesetzen (7-22) unter Einbeziehung der Abschätzung (7-23) in Abhängigkeit der Bindungsstärke berechnen (siehe Anhang A2).

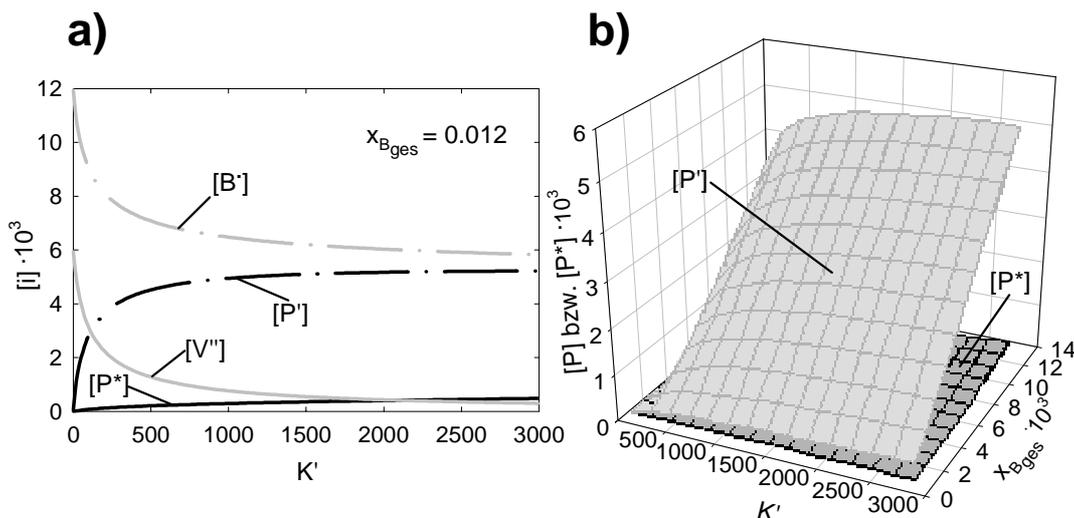


Abb. 7.3 Ergebnisse des aus den Gleichungen (7-22) bis (7-25) bestehenden Defektmodells. In Abhängigkeit der Dimerbildungskonstante K' berechnete a) Gleichgewichtsmolenbrüche der verschiedenen Punktdefekte bei fixiertem B_2O_3 -Dotierungsgehalt von $x_B=0.012$, b) Gleichgewichtsmolenbrüche der Defektassoziate $[V_A^{\prime\prime} B_A^\bullet]$ und $[B_A^\bullet V_A^{\prime\prime} B_A^\bullet]^\times =: P^\times$ bei veränderlichem B_2O_3 -Dotierungsgehalt

Ist die attraktive Wechselwirkung zwischen Leerstellen und B^{3+} -Kationen klein, d.h. ist die Bindungsenergie in den Defektassoziaten gering, so wird die Majoritätsfehlordnung von freien B^{3+} -Ionen und ungebundenen Leerstellen gebildet. Hingegen stellen die Dimerkomplexe P' und freie B^{3+} -Kationen im Fall stärkerer Bindungskräfte die dominierenden Punktdefekte dar. Das Verhältnis von P' zu P^{\times} liegt nach dieser Abschätzung immer, d.h. auch bei größeren Gesamtdotierungskonzentrationen $x_{B^{3+}}$, weit auf Seiten des Dimerkomplexes P' , solange

$$\frac{\Delta H^{\times}}{\Delta H'} = \frac{3}{4} \text{ gilt.}$$

Das von A. B. Lidiard 1956 eingeführte Fünf-Frequenzen-Modell charakterisiert die Diffusion von Dotierungsatomen oder -ionen in kubisch-flächenzentrierten (Unter-)Gittern. Defektmodell und mikroskopische Theorie ermöglichen zusammen die Interpretation der phänomenologischen Transportkoeffizienten (l_{ik} und L_{ik}) über die atomaren Sprungfrequenzen. Die Fünf-Frequenzen-Theorie behandelt verdünnte Systeme und berücksichtigt Wechselwirkungen zwischen Leerstellen und Fremdatomen, wobei sich der gegenseitige Einflußbereich auf die nächste Umgebung beschränkt. Der Austausch von Leerstellen mit den Kationen A^{2+} und B^{3+} wird mit dem Modell über fünf verschiedene Sprungmöglichkeiten und damit fünf unterschiedliche Austauschfrequenzen (ω_i) dargestellt.

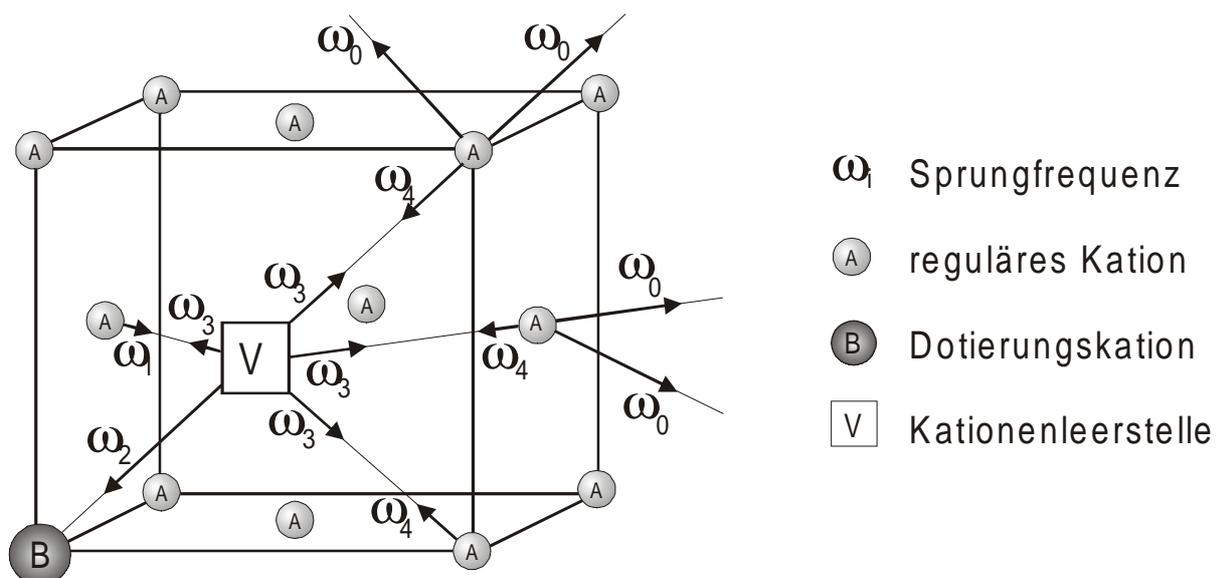


Abb. 7.4 Veranschaulichung der fünf verschiedenen Austauschfrequenzen von A- und B-Kationen mit einer Leerstelle im kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter

ω_0 ist die Austauschrate einer Leerstelle mit einem A^{2+} -Kation im ungestörten Gitter. Mit der Sprungfrequenz ω_2 wechseln Leerstellen und B^{3+} -Dotierungskationen ihren Platz. Hinzu kommen drei weitere Austauschfrequenzen, die die Sprungprozesse in der nächsten Nachbarschaft der B-Kationen kennzeichnen. Über ω_1 wird der Austausch einer an B_A^\bullet gebundenen Leerstelle mit einem A_A^\times -Teilchen charakterisiert, bei dem die Leerstelle die nächste Umgebung des Dotierungskations nicht verläßt. Die Frequenz ω_3 bezeichnet Sprünge, die eine Dissoziation des durch die Nachbarschaft von B-Kation und Leerstelle gegebenen P' -Dimers zur Folge haben. Demgegenüber führt ein durch die Frequenz ω_4 definierter Sprung zu einer Neubildung eines $B_A^\bullet - V_A''$ -Paares. Diese beiden Sprungfrequenzen einer Leerstelle sind über die Dimerbildungskonstante miteinander verknüpft.

$$\frac{\omega_4}{\omega_3} = \frac{K'}{12} \quad (7-26)$$

Mit Hilfe des Defektmodells lassen sich die nicht besetzten Kationenplätze klassifizieren in freie Leerstellen und in solche, die in einem Dimerpaar an ein heterovalentes Dotierungskation gebunden vorliegen. Der Trimerkomplex (P^\times) ist bei diesem Modell ein Minoritätsdefekt (vgl. Abb. 7.3), und die in ihm assoziierten Leerstellen können unberücksichtigt bleiben. Für den Transport der Matrixionen stehen beide Kationenleerstellenarten prinzipiell zur Verfügung, so daß sich die Bewegung von A^{2+} -Ionen auf zwei verschiedene Varianten des Leerstellenmechanismus aufteilen läßt. In dieser verfeinerten Betrachtungsweise spaltet sich der Transportkoeffizient der A_A^\times -Strukturelemente in zwei Anteile auf, von denen der eine direkt proportional zum Molenbruch freier und der andere proportional zum Molenbruch assoziierter Leerstellen ist.

$$L_{AA} = \lambda_{A1}[V_A''] + \lambda_{A2}[P'] \quad (7-27)$$

Demgegenüber folgt aus den mechanistisch statistischen Überlegungen des Fünf-Frequenzen-Modells, daß die Fortbewegung der Dotierungskationen ausschließlich in Form des Dimerdefektpaares erfolgen kann.

$$L_{BB} = \lambda_{BB} [P'] \quad (7-28)$$

Da der Kreuzkoeffizient die Wechselwirkungseffekte beschreibt und diese Ausdruck in der Defektassoziatbildung haben, muß er ebenfalls linear mit der Dimerkonzentration verknüpft sein.

$$L_{AB} = L_{BA} = \lambda_{AB} [P'] \quad (7-29)$$

Die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren (normalisierte Transportkoeffizienten) λ_{ik} lassen sich aus dem Fünf-Frequenzen-Modell über die verschiedenen möglichen Sprungfrequenzen einer Kationenleerstelle auf die nächsten Nachbarplätze angeben (siehe Anhang A3). Mit Hilfe der dargestellten Zusammenhänge sollen weiterführende Aussagen über den die Korrelationseffekte miteinbeziehenden Entmischungsparameter Gl. (7-17) bzw. Gl. (7-18) gefunden werden. Dazu ist es zweckmäßig, eine Fallunterscheidung bezüglich der vorherrschenden Bindungsstärke zwischen Dotierungsionen und Kationenleerstellen vorzunehmen, da je nach Größe dieser Wechselwirkungskräfte zwei unterschiedliche Majoritätsfehlordnungen auftreten (vgl. Abb. 7.3 a).

1. Im Fall von starken Bindungskräften zwischen heterovalentem Dotierungsion und Kationenleerstelle (siehe Anhang A4) gilt für die Gleichgewichtsmolenbrüche

$$\begin{aligned} [B_A^*] &= [P'] \\ [V_A''] &\approx 0 \\ [P'] &= \frac{1}{2} x_B \end{aligned} \quad (7-30)$$

Diese Beziehungen geben in Gleichung (7-18) eingesetzt gemeinsam mit den über die fünf Sprungfrequenzen formulierten Proportionalitätsfaktoren λ_{ik} und den Zusammenhängen (7-22) bis (7-24) den kinetischen Entmischungsparameter ε . Nimmt man vereinfacht an, daß $\omega_0 = \omega_1 = \omega_4$ ist, substituiert außerdem $x_A = 1 - x_B$ und vernachlässigt alle zu x_B^2 proportionalen Terme, dann wird ε von dem Sprungfrequenzverhältnis ω_3/ω_4 als einzige kinetische Größe bestimmt.

$$\varepsilon = \frac{\left(21 \cdot Y \frac{\omega_3}{\omega_4} + 12 \frac{\omega_3}{\omega_4} - 2 \right) \cdot x_B}{\left(7 \cdot Y \frac{\omega_3}{\omega_4} + 12 \frac{\omega_3}{\omega_4} - 6 \right) \cdot x_B - 7 \cdot Y \frac{\omega_3}{\omega_4} - 2} \quad (7-31)$$

Der Entmischungsparameter nimmt einen negativen Wert an, wenn

$$\frac{\omega_3}{\omega_4} > \frac{3}{2} (7 \cdot Y + 4) \quad (7-32)$$

was gleichbedeutend damit ist, daß für die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung

$$K' > 18 \cdot (7 \cdot Y + 4) \quad (7-33)$$

gelten muß. Mit der Näherung $\omega_0 = \omega_4$ besitzt Y den Wert 0.736, so daß ein negatives Vorzeichen für den Entmischungsparameter resultiert, falls

$$K' > 165 \quad (7-34)$$

Rücksubstituiert man die Ungleichung (7-32) in die Ausdrücke für λ_{AB} und λ_{BB} , so wird deutlich, daß auch die Beziehungen (7-21b) erfüllt sind, daß also der phänomenologische Transportkoeffizient L_{AB} negativ und sein Betrag größer als $3/2 L_{BB}$ ist.

2. Sind zwischen den heterovalenten Dotierungionen und den Kationenleerstellen lediglich schwache Bindungskräfte wirksam (siehe Anhang A5), können sämtliche Austauschsprungfrequenzen zwischen Matrixionen (A^{2+}) und Leerstellen in erster Näherung einander gleichgesetzt werden [68].

$$\omega_0 = \omega_1 = \omega_3 = \omega_4 \quad (7-35)$$

Das Verhältnis der normalisierten Transportkoeffizienten $\lambda_{AB}/\lambda_{BB}$ erhält damit den Wert $\frac{2}{2+7 \cdot Y}$ bzw. 0.28 mit $Y=0.74$, und der Entmischungsparameter (7-18) ergibt sich nach Erweiterung mit L_{BB} zu

$$\varepsilon = \frac{3.56 \cdot x_A^2 x_B - x_A x_B^2 \cdot \left(2 \frac{\lambda_{A1}}{\lambda_{BB}} \frac{[V'']}{[P']} - 0.84 \right)}{x_A^2 + x_B^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{A1}}{\lambda_{BB}} \frac{[V'']}{[P']} \right) - 0.56 \cdot x_A x_B} \quad (7-36)$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung (7-26) gilt nun, da $\omega_4/\omega_3 = 1$ angenommen worden ist, $K'=12$. Mit Hilfe des Defektmodells kann das Verhältnis von Kationenleerstellen zu Dimeren über die freien, d.h. nicht assoziierten Dotierungskationen formuliert werden:

$$\frac{[V'']}{[P']} = \frac{1}{12} \frac{1}{[B^\bullet]} \quad (\text{siehe Anhang A5}). \text{ Ferner läßt sich der Gleichgewichtsmolenbruch der freien}$$

B-Kationen gleich dem Gesamtdotierungsgehalt setzen $[B^\bullet] \approx x_B$, da unassoziierte Kationenleerstellen und Dotierungsionen bei geringer Wechselwirkung zwischen den Defekten die Majoritätsfehlordnung darstellen. Für den Quotienten aus den kinetischen Größen λ_{A1} und λ_{BB} besteht ein Zusammenhang mit den Tracerdiffusionskoeffizienten der beiden Kationen

$$\frac{\lambda_{A1}}{\lambda_{BB}} = \frac{12}{0.781} \frac{D_A^*}{D_B^*} \quad [68]. \text{ Durch Einsetzen dieser Beziehungen in Gleichung (7-36) zeigt sich,}$$

daß der Entmischungsparameter negativ wird, wenn die Tracerdiffusionskoeffizienten die Bedingung

$$\frac{D_A^*}{D_B^*} > 1.39 - 1.06 \cdot x_B \quad (7-37)$$

erfüllen. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß für $\frac{D_A^*}{D_B^*} > 1$ (also $D_A^* > D_B^*$) ein negatives

Vorzeichen des Entmischungsparameters ε resultiert, sofern der Molenbruch der heterovalenten B-Kationen kleiner als $1/3$ ist. Letztere Bedingung trifft sowohl im Fall der Modellbetrachtung als auch bei den zu interpretierenden elektrochemischen Experimenten (Kap. 6) immer zu, da B_2O_3 -Dotierungen von der Größenordnung 10^{-2} behandelt werden und

immer zu, da B_2O_3 -Dotierungen von der Größenordnung 10^{-2} behandelt werden und der Entmischungsvorgang selbst an keinem Ort des Kristalls größere Konzentrationsunterschiede bewirken kann.

Abschließend seien die in den Kapiteln 7.3.1, 7.4.1 und 7.4.2 in allgemeinerer Weise erarbeiteten, qualitativen Aussagen bezüglich der Richtung des Entmischungsvorgangs, der durch die Wirkung eines von außen angelegten, elektrischen Potentialgradienten in einem dotierten Oxidkristall hervorgerufen wird, noch einmal zusammenfassend herausgestellt: Reichert sich die heterovalente Dotierung durch kinetische Entmischung im elektrischen Feld an der anodischen Seite an, so gibt es für dieses Verhalten prinzipiell zwei Erklärungsmöglichkeiten.

1. Die Dotierungionen stellen die langsamere Kationenspezies dar. In diesem Fall sind das Vorzeichen und der Betrag von Korrelationseffekten für die Richtung des Entmischungsvorgangs nicht maßgeblich (vgl. Abschnitt 7.3.1).
2. Die Dotierungionen besitzen gegenüber den Matrixkationen den größeren Selbstdiffusionskoeffizienten. Unter diesen Bedingungen bestimmen die Korrelationseffekte die Richtung der Entmischung. Nur wenn Wechselwirkungen zwischen heterovalenten Dotierungionen und Kationenleerstellen herrschen, die einer Bindungsenergie größer als ca. $2.6 \text{ J mol}^{-1} RT$ entsprechen, erfolgt eine Anreicherung der beweglicheren Kationenspezies an der anodischen Kristallseite. Dabei ist es unerheblich, ob das aus der starken Wechselwirkung hervorgehende Defektassoziat eine formale negative Ladung trägt (Dimerkomplex $(B_A^\bullet V_A^{''})'$) oder elektrisch neutral ist (Trimerkomplex $(B_A^\bullet V_A^{''} B_A^\bullet)^\times$), sofern keines der beiden Aggregate unbeweglich ist (vgl. Kap. 7.4.1 und 7.4.2).

In Gegenüberstellung zu dem in den elektrochemischen Experimenten des Kapitels 6 konkret vorliegenden System des eisendotierten Magnesiumoxids kann die erste der beiden Möglichkeiten ausgeschlossen werden, wie es die Diskussion im Abschnitt 7.3.1 zusammen mit dem Vergleich der aus der Literatur erhältlichen Diffusionskoeffizienten in 7.3.2 gezeigt hat. In entsprechender Vorgehensweise sollen nun zur Bewertung der zweiten Möglichkeit aus der Literatur zugängliche Ergebnisse hinsichtlich der Defektstruktur des Systems $MgO-Fe_2O_3$ im Bereich niedriger Eisenkonzentrationen herangezogen werden. Dabei steht vor allem die Frage nach dem Bestehen von attraktiven Wechselwirkungen zwischen dreiwertigen Eisenionen und Kationenleerstellen sowie nach dem Ausmaß solcher Bindungskräfte im Vordergrund.

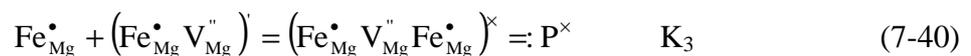
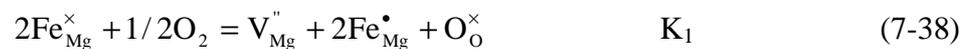
7.4.3 Vergleich mit dem System eisendotiertes MgO, diskursive Literaturübersicht zur Defektstruktur

Präzise Informationen über die Defektstruktur ionischer Festkörper sind auf experimentellem Weg nur indirekt zu erhalten. Sie müssen entweder aus spektroskopischen Daten erschlossen oder aus dem experimentell beobachtbaren Verhalten des Systems bei Änderung thermodynamischer Variablen über den Vergleich mit plausiblen Modellen abgeleitet werden. Aufgrund der insbesondere bei oxidischen Substanzen erforderlichen hohen Temperaturen sind *in situ* Untersuchungsmethoden oftmals nicht verfügbar oder mit großem praktischen Aufwand verbunden. Darin liegt eine prinzipielle Schwierigkeit, denn die Relaxationskinetik von Defektgleichgewichten kann relativ zur Abkühlungsrate hoch sein [69],[70]. Es ist dann nicht immer sichergestellt, daß abgeschreckte Proben den bei höherer Temperatur vorliegenden Zustand gewissermaßen eingefroren wiedergeben.

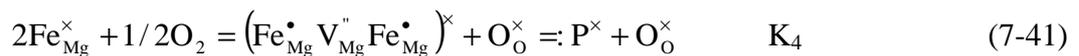
J. Brynstad und H. Flood [71] analysieren von 1400 °C gequenchte Magnesiumwüstit-Polykristalle auf chemischem Weg und bestimmen den Oxidationsgrad der Eisenionen in Abhängigkeit der Kationenzusammensetzung. Es zeigt sich, daß im Beständigkeitsbereich der Wüstitphase der Oxidationsgrad des Eisens durch Erhöhung des MgO-Gehaltes bei konstant gehaltener Temperatur und Sauerstoffaktivität kontinuierlich abnimmt. Aus dieser Beobachtung läßt sich der Rückschluß ziehen, daß die Oxidation des im MgO gelösten Eisens nicht nach der Reaktionsgleichung $2\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times} + 1/2\text{O}_2 = \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} + 2\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} + \text{O}_{\text{O}}^{\times}$ zu statistisch verteilten, monomeren Kationendefekten führen kann. Eine Zugabe von MgO ruft eine Verdünnung der beteiligten kationischen Punktfehlstellen hervor. Da die Hin- gegenüber der Rückreaktion nach obiger Gleichung mit einer Zunahme der Anzahl kationischer Defektspezies verbunden ist, sollte eine abnehmende Gesamteisenkonzentration, d.h. eine Verdünnung des Systems durch Erhöhung des MgO-Molenbruchs entgegen dem experimentellen Befund eine vermehrte Oxidation zur Folge haben. Durch die Formulierung eines Defektassoziates aus zwei dreiwertigen Eisenionen und einer Kationenleerstelle läßt sich die Zahl verschiedener Kationenmolenbrüche auf der Produktseite reduzieren und sich das Reaktionsmodell nach $2\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times} + 1/2\text{O}_2 = (\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\times} + \text{O}_{\text{O}}^{\times}$ mit dem Experiment in Übereinstimmung bringen, so daß die Autoren im Einklang mit P.-M. Valet et al. [19] das Vorhandensein des Defektri-mers $(\text{B}_{\text{A}}^{\bullet} \text{V}_{\text{A}}^{\prime\prime} \text{B}_{\text{A}}^{\bullet})^{\times}$ annehmen.

In ersten *in situ* Experimenten bei $T > 1573$ K zur Leitfähigkeit von $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}\text{O}$ bestätigt S.P. Mitoff [36] das Auftreten von Defektassoziaten. Zusätzlich zu dem Trimer berücksichtigt er in seiner Betrachtung ebenso wie R.W. Davidge [72] das Dimeraggregat aus nur einem dreiwertigen Eisenion und einer Kationenleerstelle. Auch M. Johnson et al. ziehen diesen $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime})'$ -Komplex zur qualitativen Deutung ihrer mit Fe_2O_3 -beschichteten MgO-Kristallen durchgeführten, elektrochemischen Experimente heran [73].

Insgesamt läßt sich dann das Redoxgleichgewicht von Eisen im Stabilitätsgebiet des Magnesiowüstits unter Beachtung beider Assoziatbildungen durch folgendes Reaktionsschema ableiten



Sind die Gleichgewichtsmolenbrüche $[\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}]$ und $[\text{P}']$ klein gegenüber $[\text{P}^{\times}]$, gehen die Gleichungen über in



In diesem Fall ist das dreiwertige Eisen quasi vollständig in Form des elektrisch neutralen Trimerkomplexes gebunden.

Weiterhin wird der Einfluß, den verschiedene, heterovalente Verunreinigungskationen auf die Fehlordnung und die physikalischen Eigenschaften von MgO-Kristallen haben, sowohl experimentell als auch theoretisch von W.H. Gourdin et al. intensiv untersucht. Bei der Beurteilung der Defektstruktur von eisendotiertem MgO gehen diese Autoren ebenfalls von der Existenz beider Defektkomplexe aus [20]. Mittels optischer Absorptions-Spektroskopie an gequenchten Kristallen wird von ihnen der Oxidationsgrad des gelösten Eisens in Abhängigkeit der Gesamteisenkonzentration und des Sauerstoffpartialdrucks ermittelt. Durch Anpassung des Reaktionsmodells an die experimentellen Daten gelangen sie zu einer Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten K_1 bis K_4 . Die beiden Aggregatklassifikationen Dimer und Trimer

differenzieren die Autoren zusätzlich nach der kristallographischen Orientierung der Assoziate jeweils in $\langle 100 \rangle$ (und damit next-nearest-neighbour-) und in $\langle 110 \rangle$ (und damit nearest-neighbour-) Dimer- und Trimer-Komplexe. Im folgenden werden diese Unterscheidungen jedoch nicht berücksichtigt und zusammengezogene Assoziationskonstanten sowie in der graphischen Abbildung über beide Orientierungen aufsummierte Gleichgewichtsmolenbrüche der Defektassoziate wiedergegeben.

Die Gleichgewichtskonstanten der Defektreaktionen (7-38) bis (7-41) ergeben sich aus dem Fit experimenteller Daten von W.H. Gourdin et al. [20] zu

$$K_1 = 3.7 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{32.8 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}}{RT}\right)$$

$$K_2 = 12 \exp\left(\frac{66.6 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}}{RT}\right) + 6 \exp\left(\frac{88.8 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}}{RT}\right)$$

$$K_3 = 0.5 \exp\left(\frac{44.4 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}}{RT}\right) + 0.5 \exp\left(\frac{83.0 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}}{RT}\right)$$

$$K_4 = 1.1 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{204.5 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}}{RT}\right)$$

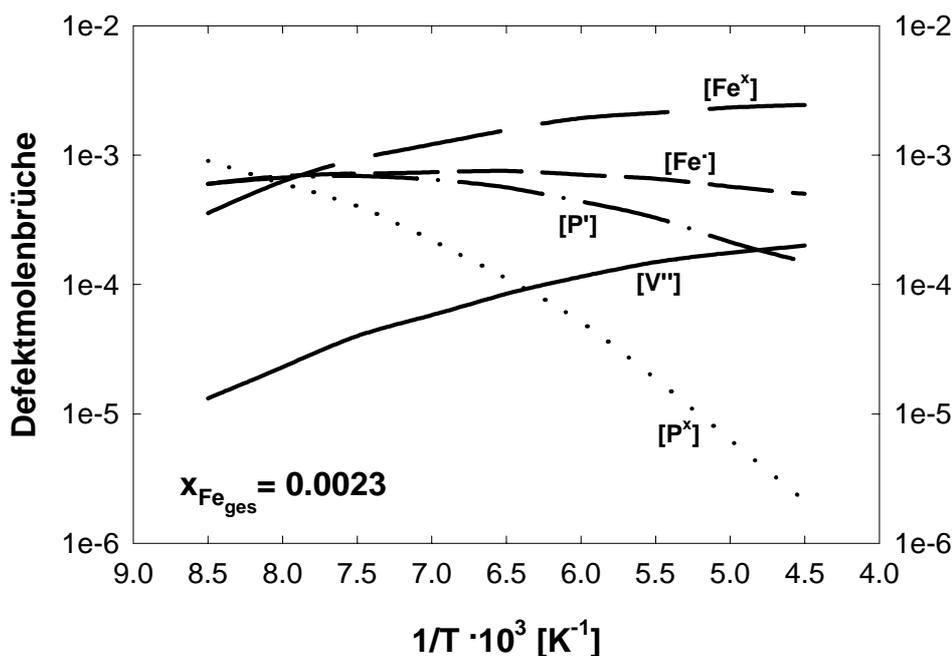


Abb. 7.5 Berechnete Defektmolenbrüche für einen mit 2300 ppm FeO dotierten MgO-Kristall in Abhängigkeit der reziproken Temperatur, nach Gourdin et al. [20] verändert

Eine Untersuchung aus den letzten Jahren, die sich ebenfalls mit der Frage nach der Defektstruktur von Magnesiowüstit bei niedrigen Eisengehalten beschäftigt, liegt von N. Hilbrandt und M. Martin vor [21], [74]. Zur Charakterisierung des Valenzzustandes und der lokalen Umgebung des gelösten Eisens führen die Autoren *in situ* Röntgenabsorptionsspektroskopie an $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ -Polykristallen bei höheren Temperaturen ($T > 1200$ K) und definierten Sauerstoffaktivitäten durch. Über das aus den Spektren erhaltene Verhältnis der zwei verschiedenen mit dem Valenzzustand des Kations korrelierten Fe-O-Bindungsabstände lassen sich Rückschlüsse bezüglich des Oxidationsgrades ziehen, so daß dieser dadurch praktisch *in situ* bestimmbar ist.

Aus dem Reaktionsschema Gleichung (7-38) bis (7-40) können vier verschiedene Modelle zur Oxidation der im MgO gelösten Eisenionen deduziert werden, deren Zutrefflichkeit nachstehend anhand der aus der Arbeit von N. Hilbrandt und M. Martin entnommenen experimentellen Datenpunkten überprüft und diskutiert werden soll:

1. Im Modell 1 wird angenommen, daß keine nennenswerte Assoziation zwischen dreiwertigem Eisen und Kationenleerstellen auftritt. Die kationischen Strukturelemente liegen ohne Wechselwirkungen untereinander, statistisch verteilt im MgO-Wirtsgitter vor, d.h. die Reaktionen (7-39) bis (7-41) entfallen.
2. Modell 2 soll davon ausgehen, daß Defektassoziation ausschließlich bis zum Dimer stattfindet, wohingegen
3. Modell 3 den Fall betrachtet, daß die Dimeraggregate nur Zwischenprodukte darstellen, die sich vollständig in Trimere umbilden, so daß das Redoxgleichgewicht allein durch Gleichung (7-41) beschrieben wird.
4. Modell 4 schließlich behandelt die drei Teilschritte (7-38), (7-39) und (7-40) nebeneinander, wobei die Gewichtung der einzelnen Prozesse über den jeweils gewählten Wert der Gleichgewichtskonstanten erfolgt.

Unter Hinzunahme a) der an jedes Modell angepaßten Elektroneutralitätsbeziehung, b) der Massenbilanz des Eisens und c) des im Hinblick auf das Vorkommen der verschiedenen, Eisen enthaltenden Strukturelemente geeignet veränderten Ausdrucks für den Oxidationsgrad kann über das jeweils spezifisch resultierende Gleichungssystem das Verhältnis von dreiwert-

tigen zu zweiwertigen Eisenkationen als Funktion der Sauerstoffaktivität und der für jedes Modell relevanten Gleichgewichtskonstanten angegeben werden (siehe Anhang A6). Die Reaktionskonstanten K_1 bis K_4 stellen dabei freie Fitparameter dar. Der Molenbruch regulärer Magnesium- und Oxidionen wird zu 1 angenommen.

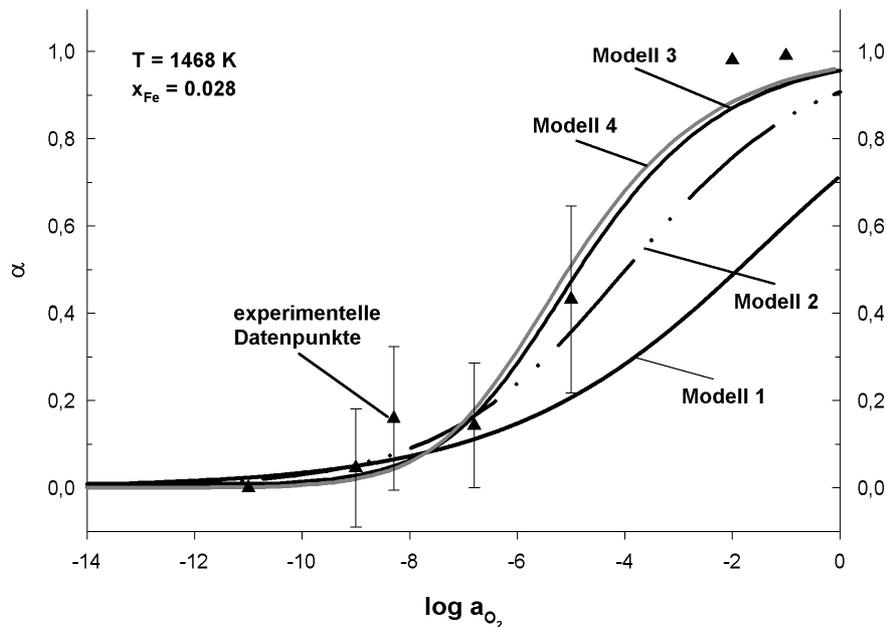
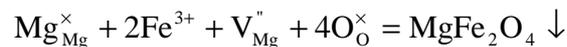


Abb. 7.6 Vergleich der vier Modelle. Gezeigt ist der zum jeweiligen Fehlordnungstyp berechnete Oxidationsgrad in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität für Magnesiowüstit mit der Zusammensetzung $(Mg_{0.972}Fe_{0.028})_{1-8}O$ bei 1468 K

In die Graphik sind neben den berechneten Kurven die experimentellen Ergebnisse von N. Hilbrandt und M. Martin als mit \blacktriangle markierte Meßwerte eingetragen. Die nach Modell 1 ermittelte Funktion liefert die schlechteste Anpassung an die gemessenen Datenpunkte. Eine Variation von K_1 führt zu keiner zunehmenden Steigung der Kurve, sondern nur zu einer Verschiebung des Graphen parallel zur $\log a_{O_2}$ -Achse. Ähnliches gilt für Modell 2. Obwohl dieses Defektmodell zwei Anpassungsparameter zuläßt nähert sich die Steilheit der Kurve auch hier einem Sättigungswert und kann nicht weiter erhöht werden. In der Berechnung nach Modell 4 muß die Reaktionskonstante K_3 den Betrag von K_2 weit übersteigen, damit die Gleichgewichtsmolenbrüche der beteiligten Strukturelemente den physikalisch sinnvollen Bereich $0 < [x_i] < x_{ges}$ nicht verlassen. Dadurch verschwindet der Einfluß des Gleichgewichtes (7-39) und das umfassendste Defektmodell 4 wird dadurch nahezu mit Modell 3 identisch. Rechnun-

gen und Experiment beziehen sich auf einen Gesamtdotierungsmolenbruch von $x_{\text{Fe}} = 0.028$ und eine Temperatur von $T = 1468$ K. Die Ansätze 3 und 4 führen zu der besten Übereinstimmung mit den Meßpunkten. Dies bedeutet, daß nach dem Ergebnis der dargestellten Modellanpassungen die Eisen(III)kationen quasi vollständig in neutralen Trimerassoziaten gebunden vorliegen sollten. Allerdings ist hierzu eine kritische Anmerkung nötig: Sowohl im Experiment als auch in den Berechnungen wird davon ausgegangen, daß das System den Existenzbereich des Magnesiowüstits nicht verläßt. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine integrale Methode, und für den Fall, daß Ausscheidungsbildung stattfindet, stellen die gemessenen Oxidationsgrade Mittelwerte über beide Phasen dar. Unter den Versuchsbedingungen, wie sie von N. Hilbrandt und M. Martin gewählt worden sind, d.h. bei einer Temperatur von 1468 K und einem Gesamteisenanteil von $x_{\text{Fe}} = 0.028$ sollte die Fällung des Spinells bereits ab einem Oxidationsgrad von $\alpha = 0.1$ einsetzen und das System in den zweiphasigen Zustand wechseln. Dieser Wert ergibt sich über ein von T.A. Yager und W.D. Kingery [22] ermitteltes Löslichkeitsprodukt, wobei die Autoren jedoch nicht näher spezifizieren, aus welcher Defektspezies heraus die Eisenkationen in den Spinell übergehen. Mit der von ihnen angegebenen Temperaturabhängigkeit der zur Ausscheidungsbildung gehörenden, freien Standardreaktionsenthalpie



$$\Delta G^{\circ} = -366.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + RT \ln(8 \cdot 10^{-6}) \quad (7-42)$$

erhält man den maximalen Gehalt an dreiwertigem Eisen in der Wüstitphase bei 1468 K und $x_{\text{Fe}} = 0.028$ zu $2.8 \cdot 10^{-3}$ (siehe auch [75]). Hieraus folgt, daß in Abb. 7.6 alle über einem Wert von $\alpha = 0.1$ liegenden Datenpunkte mit Vorsicht zu interpretieren sind. Unter diesem Gesichtspunkt wäre eine *in situ* EXAFS-Untersuchung interessant, bei der sich die auf die Kristallprobe treffende Röntgenstrahlung gleichzeitig zur Erstellung von Beugungsbildern heranziehen ließe, um parallel feststellen zu können, ab welchem Oxidationsgrad der Fällungsprozeß einsetzt. Auch die gerechneten Modelle müßten bei einer Ausscheidungsbildung erweitert werden, denn kommt es zur Fällung des MgFe_2O_4 -Spinells und zur Koexistenz der beiden Phasen, so ändert sich der Gesamteisengehalt des Magnesiowüstits. Dadurch erhalten die Massenbilanz und der Ausdruck des Oxidationsgrades eine Unstetigkeitsstelle.

Bezüglich der Frage nach der Existenz von Assoziaten aus Eisenionen und Kationenleerstellen kann die ESR-Spektroskopie als weitere geeignete Methode herangezogen werden. Das Fe^{3+} -Ion besitzt im low-spin Zustand ein ungepaartes Elektron und damit ein permanentes magnetisches Dipolmoment. In geringer Konzentration als Substitutionsdefekt in der diamagnetischen Wirtsstruktur MgO gelöst läßt sich mit Hilfe der ESR nicht nur das Substitutionskation selbst, sondern auch seine direkte Umgebung charakterisieren. Denn das zusätzlich zu dem äußeren Magnetfeld für die Lage des Absorptionsmaximums verantwortliche gyromagnetische Verhältnis wird neben der Natur des paramagnetischen Ions und seinem Oxidationszustand auch von seiner Koordinationszahl im Kristallverband und von eventuell vorhandenen geometrischen Verzerrungen in seiner näheren Koordinationssphäre bestimmt. Im ESR-Spektrum gequenchter Kristalle identifizieren J.E. Wertz et al. [76] neben den freien, oktaedrisch koordinierten $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ -Strukturelementen die beiden Assoziate $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime})'$ und $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\times}$. Bestätigt und hinsichtlich der O_2 -Abhängigkeit quantifiziert wird die Existenz des Komplexdimers durch Hochtemperatur *in situ* ESR-Untersuchungen an verschiedenen niedrig dotierten (310, 2300, 4300 ppm) (Mg,Fe)O-Einkristallen von T.A. Yager und W.D. Kingery [22].

Neben den genannten experimentellen Hinweisen bezüglich der Assoziatbildung sind auf theoretischem Weg berechnete Defektbildungsenergien und Wechselwirkungskräfte verfügbar [13], [17], [18] und in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Defektreaktion	Defektbildungs- enthalpie ΔH_i [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Referenz
$\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} = \{100\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime})'$	58	[13]
	62.7	[17]
	109.0	[18]
$\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} = \{110\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime})'$	76.2	[13]
	83.0	[17]
	84.9	[18]
$2\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} = \{100\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\times}$	112.0	[13]
	114.8	[17]
	212.3	[18]

Defektreaktion	Defektbildungs- enthalpie ΔH_i [kJ mol ⁻¹]	Referenz
$\{100\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime})' + \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} = \{100\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\times}$	54.0 52.1	[13] [17] [18]
$2\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} = \{110\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\times}$	148.6 149.6 137.0	[13] [17] [18]
$\{110\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime})' + \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} = \{110\}(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} \text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} \text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\times}$	72.4 66.6	[13] [17]
$5\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet} + 4\text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime} = (4-1) - \text{Cluster}$	220	[17]

Mackrodt et al. [17] schätzen zusätzlich zu den genannten Dimer- und Trimer-Defekttaggregaten die Stabilität eines 4-1-Clusters mit einer negativen Überschubladung als sehr hoch ein. Dieser Cluster besteht aus einem tetraedrisch von vier Kationenleerstellen koordinierten $\text{Fe}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ -Zwischengitterion. Zur Reduzierung der Gesamtladung dieses spinellähnlichen Aggregats sind vier weitere $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ -Defekte symmetrisch um das tetraedrische Basiselement herum angeordnet. Experimentell wird das Auftreten von größeren Defektclustern auch von G.A. Waychunas [77] bestätigt.

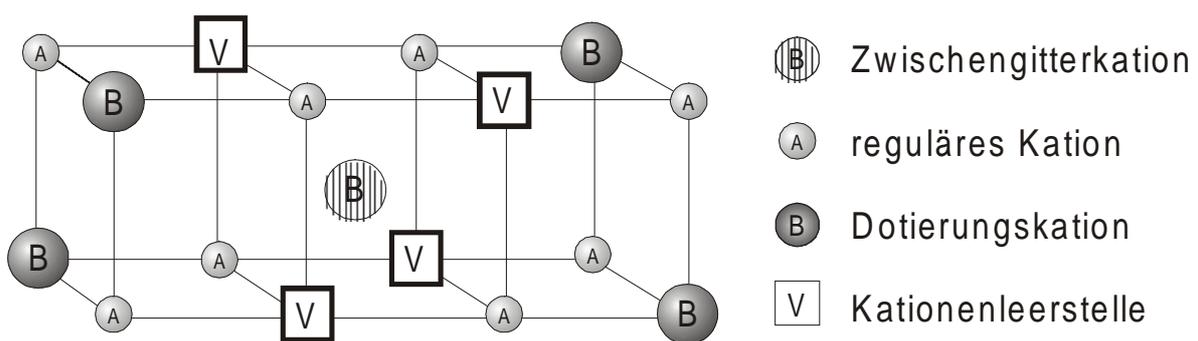


Abb. 7.7 Aufbau eines 4-1-Clusters mit einer Grundeinheit aus vier Kationenleerstellen und einem heterovalenten Dotierungskation auf einem Zwischengitterplatz

Die wesentlichen Ergebnisse der ausführlichen Argumentation in den Kapiteln 7.3 und 7.4 sollen rückblickend noch einmal zusammengefasst werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, elektrochemischen Experimenten an (Mg,Fe)O-Mischkristallen kommt es neben anderen Vorgängen auf der kathodischen Kristallseite zur Entwicklung einer eisenarmen Zone (vgl. Kap. 6.1). Im vorliegenden Kapitel ist nach einer Erklärung für die Entstehung dieses nahezu eisenfreien Gebiets gesucht worden. Dabei sind auf formalem Weg und mit Hilfe des Konzepts der linearen Transporttheorie zwei verschiedene Ansätze entwickelt worden, von denen der erste verworfen werden konnte, da das System die Bedingung nicht erfüllt, daß die Fe-Dotierungskationen gegenüber den Magnesiumionen eine geringere Beweglichkeit besitzen (vgl. Kap. 7.3.1 und 7.3.2). Der zweite Erklärungsvorschlag (vgl. Kap. 7.4.1) basiert auf dem Vorhandensein von Korrelationseffekten zwischen den kationischen Teilflüssen, wobei die Stärke anziehender Kräfte zwischen heterovalenten Dotierungsionen und Kationenleerstellen für die Richtung des Entmischungsvorgangs ausschlaggebend ist. Eine Abschätzung in Abschnitt 7.4.1 hat hierzu ergeben, daß eine Verarmung des Mischkristalls an den Dotierungsionen auf der Seite des niedrigeren elektrischen Potentials zufriedenstellend erklärt werden kann, wenn bestehende Wechselwirkungen zu stabilen Defektassoziaten führen, die als thermodynamisch erfaßbare Teilchen behandelt werden können. Dabei muß die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktion über einem Wert von 165 liegen bzw. die Assoziationsenthalpie mehr als $2.6 \text{ J mol}^{-1} \cdot RT$ betragen. Die im letzten Abschnitt (Kap. 7.4.2) gefundenen Argumente und zusammengestellten Literaturergebnisse bezüglich der Fehlordnung und Defektthermodynamik von eisendotiertem Magnesiumoxid zeigt, daß diese Voraussetzung vom System $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1-\delta}\text{O}$ erfüllt wird.

Trotz Unstimmigkeiten in Detailspekten zur Defektstruktur (Liegen bei mittleren Temperaturen überwiegend Dimer- oder Trimerassoziate vor? Welches ist die bevorzugte Orientierung der Defektaggregate?) sprechen die Literaturergebnisse insgesamt für die Existenz starker Wechselwirkungen zwischen den Punktdefekten $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ und $\text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime}$ und für eine Assoziatbildung zwischen ihnen. Es ist also gerechtfertigt anzunehmen, daß solche Defektaggregate das in Kapitel 6 dargestellte Entmischungsverhalten qualitativ bestimmen. Die Erklärung setzt allerdings voraus, daß dreiwertiges Eisen im Experiment nennenswert vorliegt. Bei dem unter 6.2.1 beschriebenen elektrochemischen Versuch in reduzierender äußerer Gasatmosphäre findet z. B. hinter der Kathode keine Entmischung statt (vgl. Abb. 6.13), da die $\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times}$ - und $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}$ -Strukturelemente Beweglichkeiten derselben Größenordnung besitzen. Erst wenn

$\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ -Punktdefekte vorhanden sind, wie es bei den übrigen Experimenten in Luft der Fall ist, entsteht die eisenentleerte Zone direkt hinter der inserierenden Kathode.

Es sei noch eine weitere Beobachtung angeführt, die zwar kein unmittelbarer Hinweis für das Vorhandensein von Defektassoziaten ist, die jedoch dafür spricht, daß dreifach positive Eisenkationen trotz ihrer hohen Ladungsdichte im MgO-Gitter beweglich sein müssen. Die Grenze des eisenverarmten Gebietes schiebt sich mit zunehmender Versuchszeit stetig weiter in anodischer Richtung vor. Stellen des Kristallvolumens, an denen sich Spinellausscheidungen befunden haben, werden homogen und verarmen an Eisen. Der hierfür nötige Auflösvorgang der Fällungen kann darüber erklärt werden, daß im Gleichgewicht mit den MgFe_2O_4 -Partikeln befindliche oxidierte Eisenkationen in der Magnesiumwüstitmatrix zur Anode transportiert und nicht aus dem kathodennahen, entleerten Bereich nachgeliefert werden. Für die Auflösung der Spinellfällungen bestünde keine Ursache, wenn dreiwertige Eisenkationen als unbeweglich betrachtet werden müßten.

Für eine Erklärung des Entmischungsvorgangs, d.h. der Ausbildung des eisenverarmten Gebietes hinter der kathodischen Kristallgrenze, ist die Berücksichtigung von Korrelationseffekten in Form der gemischten Transportkoeffizienten in den kinetischen Gleichungen, die das Transportproblem beschreiben, ausreichend. Um jedoch Interpretationsansätze für die zweite wesentliche Beobachtung der elektrochemischen Experimente, nämlich für die Entstehung der periodischen Strukturen an der anodischen Kristallseite entwickeln zu können, muß das Konzept erweitert und dem Einfluß der Sauerstoffaktivität auf das Transportverhalten in geeigneter Weise Rechnung getragen werden.

7.5 BO-Dotierung in AO mit der Möglichkeit eines Valenzwechsels von BO zu B_2O_3

Unter Beibehaltung aller in Abschnitt 7.2 getroffenen, idealisierenden Annahmen werden die vorangegangenen Betrachtungen zum Entmischungsverhalten des ternären oxidischen Systems (A,B)O insofern erweitert, als daß neben Korrelationseffekten nun zudem ein sauerstoffpotentialabhängiges Redoxgleichgewicht zwischen BO und B_2O_3 Berücksichtigung finden

soll. Damit können B^{2+} - und B^{3+} -Kationen (für die im folgenden zur übersichtlicheren Indizierung der Transportkoeffizienten Z^{2+} und D^{3+} geschrieben wird) nebeneinander vorliegen, so daß für das Entmischungsexperiment jetzt drei verschiedene kationische Flüsse ausschlaggebend sind.

Die betrachteten Korrelationseffekte zwischen den Kationenflüssen vermitteln sich über die Konkurrenz der unterschiedlichen Kationenspezies um die Kationenleerstellen und demzufolge über anziehende, auf elektrostatische Kräfte zurückgehende Wechselwirkungen von Ion und Leerstelle. Da die A^{2+} - und die Z^{2+} -Ionen relativ zum ungestörten Kristallgitter keine positiven Überschlußladungen tragen, können in diesem Fall Paarbildungen mit Kationenleerstellen ausgeschlossen und die gemischten Transportkoeffizienten L_{AZ} bzw. L_{ZA} vernachlässigt werden. Die B-Kationen liegen ungeachtet ihrer Ladung auch im stationären Zustand der Entmischung an jedem Ort im Kristall in großer Verdünnung vor. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, daß sich Z^{2+} - und D^{3+} -Ionen auf nächst oder übernächst benachbarten, regulären Gitterplätzen zueinander befinden. Damit kann der gemischte Transportkoeffizient L_{ZD} bzw. L_{DZ} gleichfalls unberücksichtigt bleiben, und für die drei relevanten, ionischen Flußgleichungen erhält man

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}} &= -L_{AA} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{AD} \nabla \eta_{D^{3+}} \\ j_{Z^{2+}} &= -L_{ZZ} \nabla \eta_{Z^{2+}} \\ j_{D^{3+}} &= -L_{AD} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{DD} \nabla \eta_{D^{3+}} \end{aligned} \quad (7-22)$$

Die Bedingung für den stationären Zustand lautet jetzt

$$\frac{j_{A^{2+}}}{x_A} = \frac{j_{Z^{2+}} + j_{D^{3+}}}{x_Z + x_D} \quad (7-44)$$

wobei x_B den Gesamtmolenbruch von B-Dotierungionen an der Stelle ξ im Kristall bezeichnet $x_B = x_Z + x_D$. Unter Verwendung der gewohnten Form für die Gradienten der elektrochemischen Potentiale $\nabla \eta_i = \frac{RT}{x_i} \nabla x_i + z_i F \nabla \phi$ (mit z_i der Ionenladungszahl) führt die Substitu-

tion der Beziehungen (7-22) in Gl. (7-44) zu einem Ausdruck für den Gradienten der Matrix-

kationen ∇x_A . Vernachlässigt man darin in einem zweiten Schritt alle von ∇x_Z oder ∇x_D abhängigen Glieder gegenüber den zu $\frac{F\nabla\varphi}{RT}$ proportionalen Termen (Anhang A7), so ergibt sich

$$\nabla x_A = \frac{-2L_{AA}x_A(x_Z + x_D) - 3L_{AD}x_A(x_Z + x_D) + 2x_A^2(L_{ZZ} + L_{AD} + \frac{3}{2}L_{DD})}{L_{AA}(x_Z + x_D) - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} \quad (7-45)$$

Mit der Näherung $x_B^2 \approx 0$ resultiert weiterhin durch Ersetzen von x_A über $1-x_B$ der Ausdruck für $-\nabla x_A = \nabla x_B$ zu

$$\nabla x_B = \frac{-2L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD})}{L_{AA} \cdot x_B - L_{AD}} \cdot \frac{F(-\nabla\varphi)}{RT} \quad (7-46)$$

und es läßt sich erneut ein Entmischungsparameter ε formulieren

$$\varepsilon = \frac{-L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD})}{L_{AA} \cdot x_B - L_{AD}} \quad (7-47)$$

Das Vorzeichen des so definierten Entmischungsparameters wird negativ, wenn entweder

$$L_{AD} < 0 \quad \wedge \quad L_{AA}x_B - L_{AD} > 0 \quad \wedge \quad |L_{AD}| > L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD} - \frac{1}{2}L_{AA}x_B \quad (7-48a)$$

oder

$$L_{AD} > 0 \quad \wedge \quad L_{AD} > L_{AA}x_B \quad \wedge \quad -L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD}) > 0 \quad (7-48b)$$

Nach dem Fünf-Frequenzen-Modell nimmt der gemischte Transportkoeffizient L_{AD} nur dann positive Werte an, wenn zwischen den dreiwertigen B-Ionen und den Kationenleerstellen lediglich schwache Wechselwirkungen bestehen. Wie im Anhang A7 gezeigt wird, kann für

diesen Fall aber L_{AD} niemals größer als $x_B \cdot L_{AA}$ werden, so daß von den beiden Möglichkeiten, die zu einem negativen Entmischungsparameter führen, Gl. (7-48b) ausscheidet.

Über die Thermodynamik des zugrundegelegten Defektmodells und die Proportionalitäten der vier Transportkoeffizienten zu den jeweiligen Strukturelementen ($L_{AA} = l_A x_A [V_A'']$, $L_{ZZ} = l_Z [B_A^\times] \cdot [V_A'']$, $L_{DD} = \lambda_D [P']$, $L_{AD} = \lambda_{AD} [P']$) läßt sich der Entmischungsparameter ε in Beziehung zur Sauerstoffaktivität setzen (siehe Anhang A8). Da das Ausmaß des Entmischungsvorgangs insgesamt nicht groß sein wird, kann der Gesamtmolenbruch x_B als die Summe der Molenbrüche zwei- und dreifach positiver Eisenionen an jedem Ort im Kristall erneut näherungsweise konstant angenommen werden. Damit bleibt im Term des Entmischungsparameters die Sauerstoffaktivität als einzige veränderliche und ortsabhängige Größe übrig (Gl. A-75).

Im Hinblick auf die Ausbildung der periodischen Strukturen ist es interessant, wenn gezeigt werden könnte, daß der Entmischungsparameter in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität einen Vorzeichenwechsel erfährt – und zwar von positiven zu negativen Werten mit ansteigender Sauerstoffaktivität. Dazu müssen bei gleichzeitiger Vorgabe der verschiedenen Konstanten (Gleichgewichtskonstante der Oxidation K_1 und der Dimerbildung K_2 sowie des Gesamtdotierungsmolenbruchs x_B) passende Werte für die Transportparameter l_A , l_Z , λ_D und λ_{AD} gefunden werden, so daß die Funktion $\varepsilon = f(a_{O_2})$ mindestens eine Nullstelle besitzt, die mit negativer Steigung durchlaufen wird.

Das Aufsuchen solcher geeigneter Kombinationen für die vier kinetischen Faktoren ist im Rahmen dieser Arbeit automatisiert numerisch in logarithmischen Intervallen durchgeführt worden. Mit Rücksicht auf die dreidimensionale Darstellbarkeit der Lösungsmenge fließt dabei als Näherung die Beziehung $\lambda_{AD} = -2 \cdot \lambda_D$ mit ein. Diese ergibt sich für die Grenzwertbetrachtung, daß die anziehenden Wechselwirkungen zwischen heterovalentem Dotierungsson und Kationenleerstelle unendlich hoch sind, aus dem Fünf-Frequenzen-Modell. Die Rechnung bestätigt die Existenz von l_A - l_Z - λ_D -Tripeln mit ausschließlich positiven Elementen, bei denen ein Vorzeichenwechsel von ε in gewünschter Weise auftritt. Und zwar wird ein Lösungsgebiet gefunden, der sich in der logarithmischen Auftragung als gefüllter, bugförmiger Körper darstellen läßt. Aus diesem sind zur besseren Veranschaulichung des geometrischen Gebildes

in Abb. (7.8 b) einzelne Schnitte bei konstanten $\log \lambda_D$ -Werten, d.h. parallel zur I_A - I_Z -Ebene herausgegriffen, wohingegen Graphik (7.8 a) die gesamte Lösungsmenge wiedergibt.

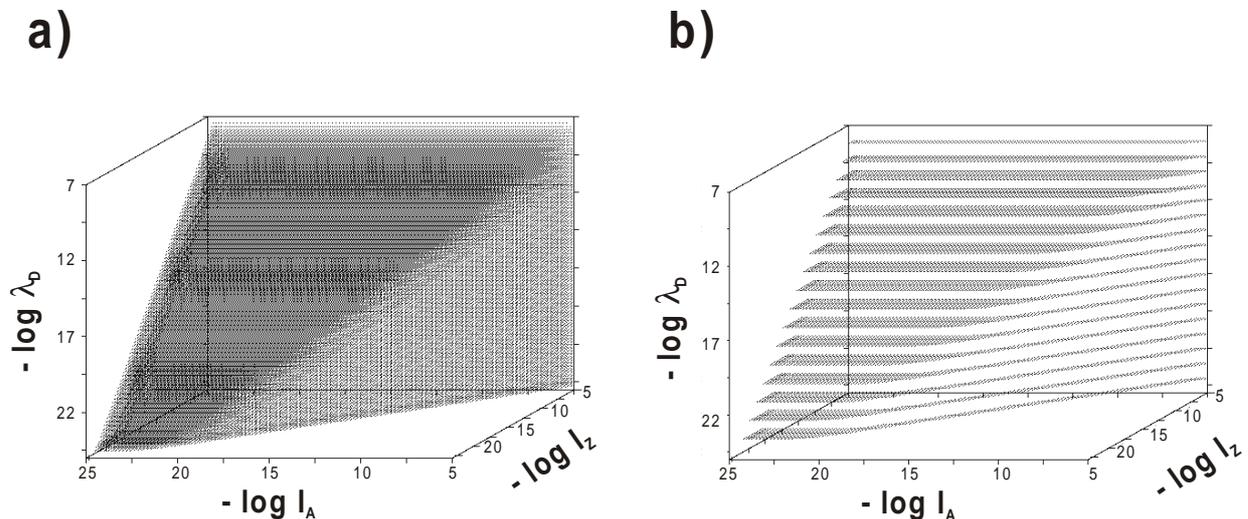


Abb. 7.8 Ergebnis der Modellrechnung. Gezeigt ist die Lösungsmenge aus I_A - I_Z - λ_D -Tripeln, bei denen der Entmischungsparameter ϵ in Richtung ansteigender Sauerstoffaktivität einen Vorzeichenwechsel von positiven zu negativen Werten erfährt a) gesamter Lösungsbereich b) Schnitte aus dem dreidimensionalen Körper der Lösungsmenge bei konstanten I_Z -Werten in 2σ -Intervallen

Zum Abschluß dieses Kapitels soll erneut der Vergleich zu MgO-Kristallen gezogen werden, die mit einer geringen Menge Eisenoxid versetzt sind, wobei das Eisen die Rolle des B-Dotierungskations übernimmt, das einem Valenzwechsel von Fe^{2+} zu Fe^{3+} unterliegen kann. Die bis hierhin allgemein gehaltenen Überlegungen bedeuten auf das Stoffsystem $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}$ übertragen, daß der Entmischungsvorgang je nach lokal herrschender Sauerstoffaktivität sowohl in die eine als auch die andere Richtung ablaufen kann. Demzufolge besteht die Möglichkeit, daß sich unter der Wirkung eines von außen angelegten elektrischen Potentialgradienten der Eisengehalt zur kathodischen Seite hin erhöht, ebenso wie umgekehrt, daß sich das Eisen in anodischer Richtung anreichert. Dabei muß allerdings insgesamt die Voraussetzung erfüllt sein, daß dreifach positive Eisenionen und Kationenleerstellen eine starke assoziative Wechselwirkung eingehen. Diese Feststellungen werden insgesamt Grundlage für die Diskussion zur Entstehung der periodisch angeordneten Ausscheidungsbänder in Abschnitt 9 sein.

Alle Überlegungen des Kapitels 7, die sich mit dem Entmischungsprozeß auseinandersetzen, beziehen sich auf homogene bzw. inhomogene Situationen, bei denen der Stabilitätsbereich der jeweils betrachteten Mischphase für keine Spezies – die dreifach positiven Kationen mit- einbezogen - und an keinem Ort des Kristalls verlassen wird, so daß Ausscheidungsreaktionen ausgeschlossen sind. Der nächste Abschnitt dagegen befaßt sich mit der Ausbildung einer Übersättigung und einer darauffolgenden Fällungsreaktion im Inneren des Kristallvolumens. Diese Oxidation und Ausscheidungsbildung im Festkörperinneren wird auf elektrochemischem Weg induziert und ist an die Voraussetzung eines inhomogenen Kristalls gebunden. Wird ein homogenes System als Ausgangspunkt des Experiments gewählt, so muß, bevor sich eine elektrochemisch getriebene, innere Festkörperreaktion ereignen kann, eine Entmischung des Kristalls eingesetzt haben.

Kapitel 8

Elektrochemisch getriebene, innere Festkörperreaktionen

Auf die in Abschnitt 6 beschriebenen, experimentellen Beobachtungen zurückblickend, wird in diesem Kapitel die Entstehung und das Wachstum des braun gefärbten Hügels in der Nähe der kathodischen Kristallgrenze diskutiert, der in der schematischen Darstellung der Abbildungen (Abb. 6.3, Abb. 6.8) als Zone 3 bezeichnet worden ist. Der Entstehungsort dieses oxidierten, heterogenen Bereichs hängt von der Versuchsführung ab. Bei ursprünglich homogenen Magnesiowüstitkristallen beginnt das Wachstum angrenzend an das Gebiet (Zone 1), das sich durch die vorangegangene bzw. zeitlich parallel ablaufende Kationenentmischung entwickelt (Abb. 6.1, Abb. 6.2), wohingegen es im Fall von zuvor teilweise oxidierten Proben unmittelbar an der Trennungslinie zwischen der äußeren, zweiphasigen Randzone und dem inneren, noch homogenen Bereich (Abb.6.7) einsetzt. Beidemale entsteht der braune Ausscheidungshügel im Kristallinneren als Folge einer elektrochemisch induzierten Oxidation. Ein solcher Oxidationsvorgang ist unbedingt an das Vorhandensein eines inhomogenen Kristallab-

schnitts geknüpft, an dem sich die Transporteigenschaften des Festkörpers mit dem Ort ändern.

Das Zusammenspiel von Entmischungs- und Oxidationsprozessen soll erst an späterer Stelle bei der Diskussion der periodischen Fällungsstrukturen behandelt werden. Hier wird ein entmischter Zustand des Systems als initial gegebene Situation vorausgesetzt. Unter dieser Vorbedingung soll in diesem Abschnitt ähnlich wie zum Entmischungsvorgang im vorherigen Kapitel 7 eine vereinfachte, formale Beschreibung einer elektrochemisch getriebenen, inneren Festkörperreaktion gegeben und ein Vergleich mit den experimentellen Beobachtungen gezogen werden. Vorangestellt sei allerdings zunächst eine Literaturübersicht über die Leitfähigkeitseigenschaften des Systems (Mg,Fe)O.

8.1 Elektrische Leitfähigkeit im System (Mg,Fe)O

Die Literaturergebnisse zur spezifischen Leitfähigkeit in MgO-Einkristallen mit verschiedenen Verunreinigungs- bzw. kontrollierten Dotierungsgraden weichen zum Teil stark voneinander ab. Oft werden von den unterschiedlichen Autoren gegensätzliche Defektmodelle und Leitfähigkeitsmechanismen vorgeschlagen, die aus dem experimentell bestimmten Verhalten der Leitfähigkeit bei Veränderung der Sauerstoffaktivität und/oder der Temperatur abgeleitet sind. Und nur in wenigen Fällen werden zur eindeutigen Trennung von ionischen und elektronischen Leitfähigkeitsanteilen parallel die Überführungszahlen (in Abhängigkeit von p_{O_2} und T) mitbestimmt, so daß ein direkter Vergleich der einzelnen Darstellungen insgesamt schwierig ist. Der Einfluß einer FeO-Dotierung auf die Leitfähigkeitseigenschaften wird in keiner Untersuchung über einen weiten FeO-Konzentrationsbereich ermittelt. Einige Arbeiten ergänzen sich jedoch diesbezüglich, und es läßt sich eine mechanistische Vorstellung entwickeln, die eine wesentliche Basis für die Diskussion der Vorgänge bei der elektrochemisch getriebenen, inneren Oxidation liefert.

Grundsätzlich ergibt sich die elektrische Gesamtleitfähigkeit in einem Festkörper durch Superposition von ionischen und elektronischen Anteilen, wobei sich beide Beiträge wiederum aus der Summe von Flüssen verschiedener Ladungsträgerspezies der jeweiligen Kategorie zusammensetzen (ionische Teilleitfähigkeit: Kationen-/Anionenleerstellen, Zwischengitterionen;

elektronische Teilleitfähigkeit: Elektronen, Defektelektronen, Polaronen). Meistens dominieren jedoch wenige Ladungsträgerspezies den Transport elektrischer Ladungen, so daß alle anderen Anteile vernachlässigt werden können.

Mit Anregung von H. Schmalzried [78] durchgeführte, umfangreiche Untersuchungen der elektrischen Gesamtleitfähigkeit σ_{ges} und der ionischen Überföhrungszahl t_i in Abhängigkeit von T und p_{O_2} bei nur schwach verunreinigten MgO-Einkristallen lassen S.P. Mitoff darauf schließen, daß MgO gemischtleitende Eigenschaften besitzt, d.h. daß ein Transport ionischer und elektronischer Ladungsträger in vergleichbarem Ausmaß stattfindet [79]. Dabei dominiert die elektronische Überföhrung bei höherer Temperatur (>1300 °C) und entweder hohen ($p_{\text{O}_2} \approx 1$ bar) oder niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($p_{\text{O}_2} < 10^{-6}$ bar). Die ionische Leitfähigkeit wird dagegen bei Temperaturen $T < 1300$ °C und mittleren Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-5} bis 10^{-4} bar begünstigt. Zu übereinstimmenden Aussagen gelangen D.R. Sempolinski et al. [60], [34]. Neben sehr reinen MgO-Proben ($x_{\text{FeO}} < 2 \cdot 10^{-5}$, $x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 4 \cdot 10^{-5}$) untersuchen sie FeO-dotierte Kristalle mit $x_{\text{FeO}} = 3.2 \cdot 10^{-4}$. Die Bereiche überwiegend ionischer und überwiegend elektronischer Leitfähigkeit für das wenig verunreinigte MgO stimmen mit den Ergebnissen Mitoffs gut überein. Gegenüber dem undotierten Kristall liegt bei der FeO-dotierten Probe die elektrische Leitfähigkeit allerdings insgesamt etwas höher (ungefähr eine halbe Zehnerpotenz), und das Maximum in der ionischen Überföhrungszahl ist um ca. zwei Größenordnungen zu höheren Sauerstoffpartialdrücken hin verschoben (Abb. 8.1 c und d).

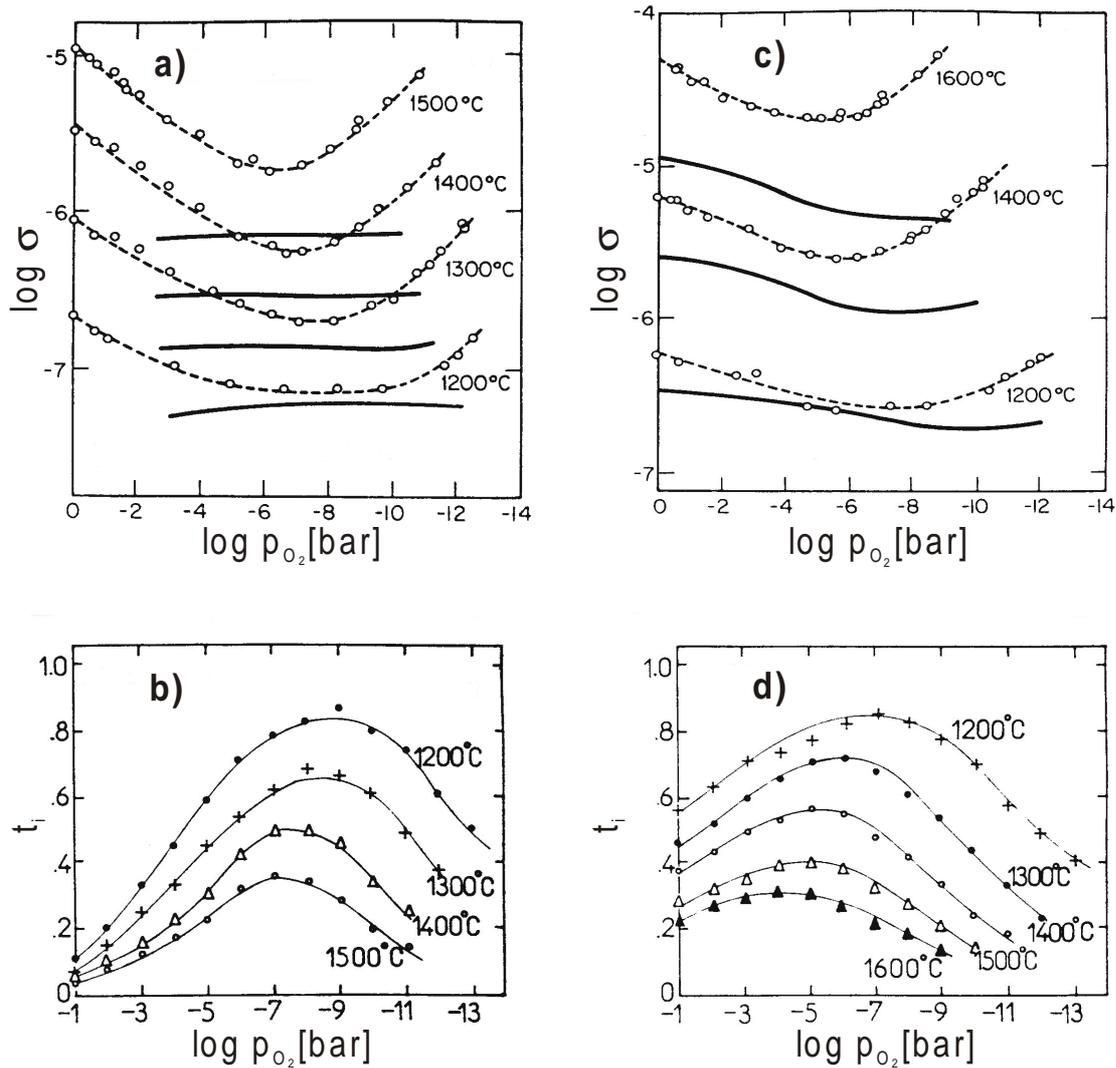


Abb. 8.1 Experimentelle Ergebnisse zur elektrischen Leitfähigkeit [60] a) Gesamtleitfähigkeit $\cdots\circ\cdots$ und ionische Teilleitfähigkeit — bei sehr reinen MgO-Einkristallen b) ionische Überföhrungszahl bei sehr reinen MgO-Einkristallen c) Gesamtleitfähigkeit $\cdots\circ\cdots$ und ionische Teilleitfähigkeit — bei mit 320 ppm Fe dotierten MgO-Einkristallen d) ionische Überföhrungszahl bei mit 320 ppm Fe dotierten MgO-Einkristallen

In beiden Fällen, d.h. selbst beim unversetzten MgO-Einkristall, bestimmen heterovalente Verunreinigungskationen sowohl die ionischen als auch die elektronischen Leitfähigkeitseigenschaften des Materials. Der ionische Transport erfolgt durch einen Kationenleerstellenmechanismus, wobei die elektronische Leitfähigkeit von D.R. Sempolinski et al. [34] je nach vorgegebener Sauerstoffaktivität über Elektronen im Mg-2s-Leitungs- bzw. über Defektelektronen im O-2p-Valenzband interpretiert wird. Verglichen mit den ionischen Ladungsträgerspezies – den Kationenleerstellen (vgl. auch Abschnitt 7.4.1) – sind die Beweglichkeiten der elektronischen Fehlstellen um ca. einen Faktor 10^6 größer. Der experimentelle Befund, daß MgO den-

noch gemischtleitendes Verhalten zeigt, impliziert damit, daß die Konzentration elektronischer Defekte gegenüber derjenigen der Kationenleerstellen verschwindend klein sein muß. Der Grund für die sehr geringe elektronische Fehlordnung liegt in der großen Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband und damit in einer großen positiven freien Bildungsenthalpie der beiden elektronischen Punktdefekte. Von den Autoren wird hierzu das in Abb. 8.2 wiedergegebene Energieniveauschema aufgestellt.

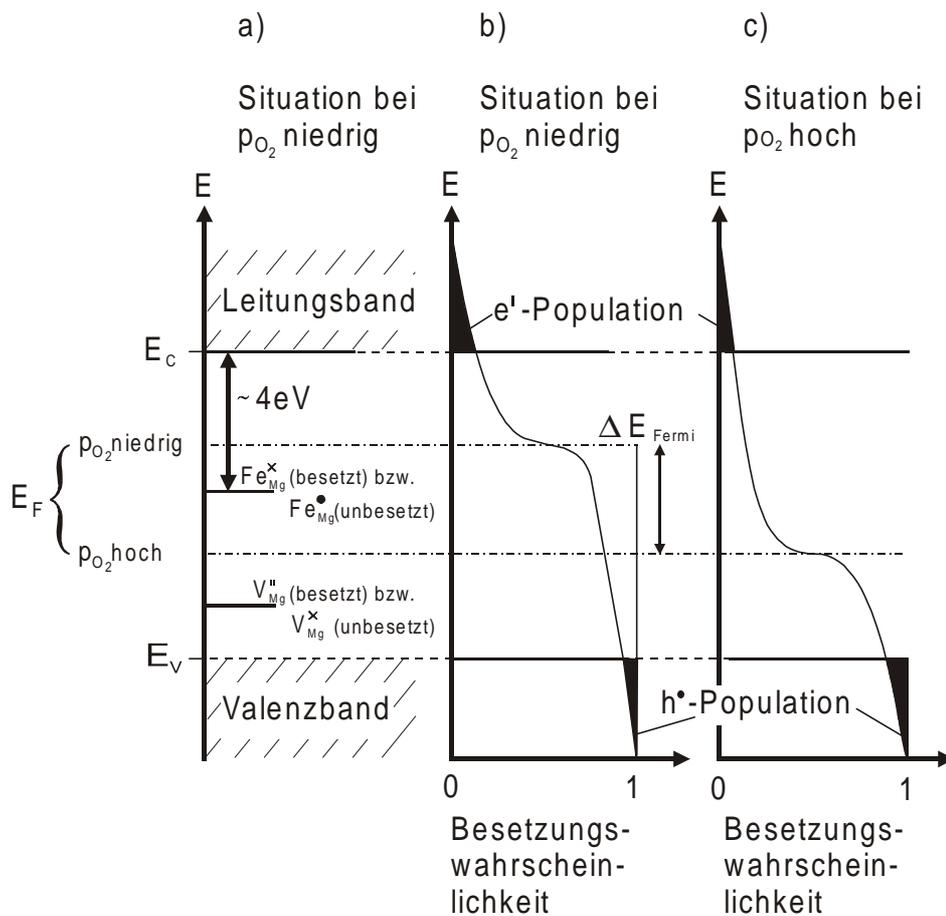


Abb. 8.2 a) Energieniveauschema von mit FeO verunreinigtem MgO und Besetzungswahrscheinlichkeit der energetischen Zustände mit Elektronen b) bei niedriger und c) bei hoher Sauerstoffaktivität, nach [34] verändert

Die Bandlücke beträgt ca. 7 eV. Das Energieniveau der Fe-Dotierungsniveaus befindet sich etwa in der Mitte der Bandlücke, rund 4 eV tiefer als die Leitungsbandunterkante. Da die Fermienergie je nach Sauerstoffaktivität ober- oder unterhalb von diesem liegt, ist es bei $T=0 \text{ K}$ entweder voll besetzt oder leer. Die (gefüllten) Fe-Niveaus stellen Donatorzustände dar. Ihre

Zustandsdichte ist durch den Dotierungsgrad vorgegeben. Zwischen der Oberkante des Valenzbandes und dem Fe-Niveau befindet sich eine Energiestufe, die den Kationenleerstellen zugeschrieben werden kann und sich als Akzeptorzustand auffassen läßt. Die Zustandsdichte dieser Akzeptorniveaus ist über die Einbaugleichung $1/2 \text{O}_2 = \text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_\text{Mg}'' + 2 \text{h}^\bullet = \text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_\text{Mg}^\times$ an die Sauerstoffaktivität gebunden, d.h. die Anzahl der Akzeptorzustände steigt mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck. Sie liegen energetisch tiefer als die Fe-Donatorniveaus und werden deshalb auf Kosten der letzteren mit Elektronen besetzt, so daß die Fermikante bei höherem Sauerstoffpotential auf niedrigere Energien sinkt. Da die Energiedifferenz zwischen Valenzband und Fe-Niveau bzw. zwischen Fe-Niveau und Leitungsbandunterkante etwa 3 bzw. 4 eV beträgt, ist die Population der elektronischen Defekte (h^\bullet : unbesetzte Zustände im Valenzband, e' : besetzte Niveaus im Leitungsband) bei kT sehr gering und die elektronische Teilleitfähigkeit liegt damit im Bereich der ionischen - trotz ihrer sehr viel höheren Beweglichkeit. Nur wenige Elektronen haben bei niedrigem p_{O_2} ausreichend thermische Energie, um von besetzten Fe-Donatorniveaus unter Zurücklassung eines unbeweglichen $\text{Fe}_{\text{Mg}}^\bullet$ -Defekts ins Leitungsband zu wechseln (Abb. 8.2 b). Ebenso können bei hohen Sauerstoffaktivitäten nur einige Elektronen das Valenzband verlassen und Fe-Zustände besetzen (Abb. 8.2 c).

Nach diesem energetischen Modell sollte eine verstärkte Eisendotierung eine Zunahme der elektronischen Defekte und damit verbunden des elektronischen Leitfähigkeitsanteils bewirken. Experimentell läßt sich dieser Zusammenhang insoweit bestätigen, als mit dem Eisengehalt eine Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit gemessen wird (Abb. 8.3). Allerdings ist es nicht ohne weiteres möglich, diesen Anstieg zweifelsfrei auf die elektronische Teilleitfähigkeit zurückzuführen, da keine parallel bestimmten Überführungszahlen als Literaturergebnisse vorliegen. Bei einer Temperatur von 1500 °C und spätestens ab einem Eisenoxidmolenbruch von $x_{\text{FeO}} > 3.2 \cdot 10^{-4}$ überwiegt jedoch bereits der elektronische Ladungstransport gegenüber dem ionischen, was aus Abb. 8.1 d deutlich hervorgeht.

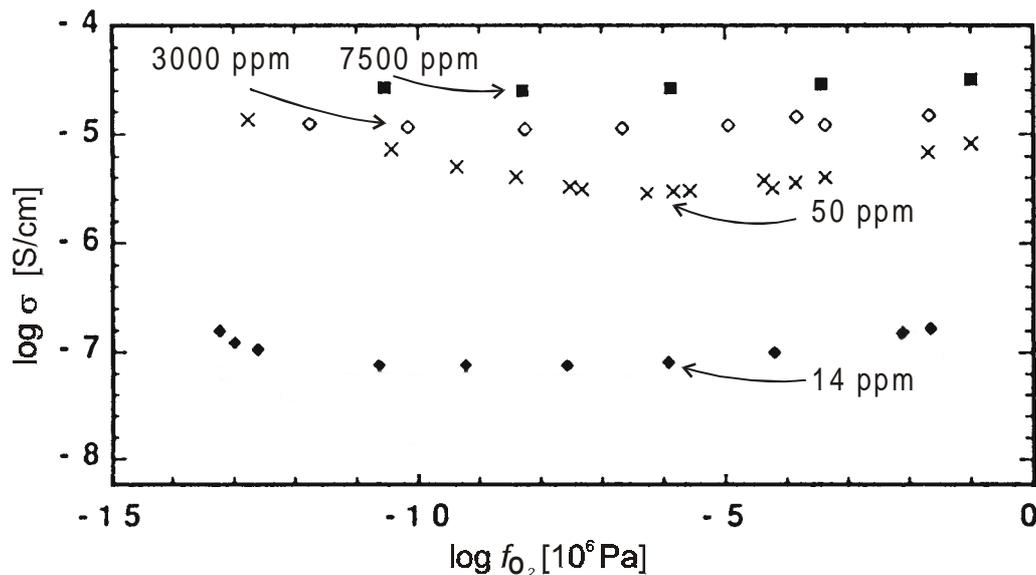


Abb. 8.3 Elektrische Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit der Sauerstoffugazität in MgO mit einem Fe-Dotierungsgehalt von weniger als 14 ppm bei 1473 K [60] sowie von 50, 3000 und 7000 ppm bei 1786 K [80], Zusammenstellung nach [81] verändert

Wie Abb.8.3 zeigt, ist der Zusammenhang zwischen Fe-Dotierungsgrad und Leitfähigkeitsanstieg nicht linear. R.A. Weeks und E. Sonder haben durch quantenstatistische Berechnungen zeigen können, daß bei Energieabständen zwischen Fe-Donatorniveau E_D und Leitungsbandunterkante E_C größer als $(E_C - E_D)/kT > 10$, d.h. $E_C - E_D > 1.4$ eV bei 1400 °C (vgl. Abb. 8.2 $E_C - E_D \approx 4$ eV) die Konzentration freier Elektronen im Leitungsband eine $\sqrt{x_{Fe}}$ -Abhängigkeit von der Zustandsdichte der Fe-Niveaus aufweist und mit zunehmendem Dotierungsmolenbruch eine Art Sättigungsbereich erreicht. Analog gilt eine $\sqrt{x_{Fe}}$ -Proportionalität auch für die Defektelektronen im Valenzband bei $(E_D - E_V)/kT > 10$ [82].

Sind die untersuchten MgO-Kristalle noch höher dotiert (mit FeO-Molenbrüchen größer als ca. 10^{-2}), tritt ein vollkommen anderes Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit gegenüber Änderungen der Sauerstoffaktivität auf. Die vorliegenden Arbeiten beziehen sich in diesen Fällen allerdings meist auf polykristalline (Mg,Fe)O- Proben ($x_{FeO} = 10^{-2}$ bis $5 \cdot 10^{-1}$ [83], $x_{FeO} = 5 \cdot 10^{-2}$, $1.5 \cdot 10^{-1}$, $2.5 \cdot 10^{-1}$ [84]). Gegenüber den positiv gekrümmten $\sigma - p_{O_2}$ -Kurven bei kleineren Eisenmolenbrüchen (Abb. 8.1, Abb. 8.3) mit einem mehr oder weniger deutlichen Minimum der Gesamtleitfähigkeit existiert bei den höher dotierten Kristallen eine negative Krüm-

mung und ein ausgeprägtes Leitfähigkeitsmaximum bei Sauerstoffpartialdrücken von rund $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-10}$ bar (Abb. 8.4). Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß über das gesamte gemessene p_{O_2} -Intervall ausschließlich p-Halbleitung auftritt und die elektronische Überführung praktisch bei eins liegt.

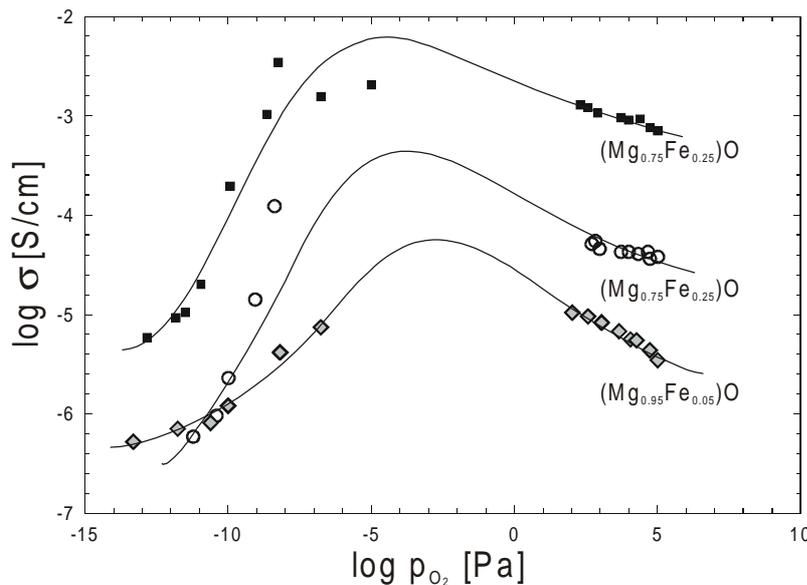


Abb. 8.4 Elektrische Gesamtleitfähigkeit von höher FeO-dotierten MgO-Einkristallen als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks, verändert nach [84]

Verantwortlich für diese Eigenschaften ist offenbar ein anderer Leitfähigkeitsmechanismus. Es herrscht keine Bandleitung vor, sondern die Defektelektronen sind quasi an Fe-Atomrümpfen lokalisiert und können zusammen mit dem sie umgebenden Verspannungsfeld des Gitters als Quasiteilchen – sogenannte kleine Polaronen – aufgefaßt werden [84], [83], [85], [86], [37]. Sie bewegen sich über Elektronenloch-Hopping zwischen benachbarten Dotierungionen durch den Kristall, wobei dieser Austauschvorgang diffusiven oder Tunnelcharakter besitzen kann. Allgemein setzt sich die Teilleitfähigkeit σ_i aus dem Produkt von Konzentration der jeweils mobilen Ladungsträgerspezies c_i und der elektrischen Beweglichkeit u_i der betrachteten Teilchenart zusammen.

$$\sigma_i = z_i \cdot F \cdot c_i \cdot u_i \quad (8-1)$$

Da bei einem Hopping-Mechanismus das Polaron als ein an einem Atomrumpf „gefangenes“ Elektron oder Defektelektron von Gitterplatz zu Gitterplatz weitergegeben werden muß, ist der Beweglichkeitsterm hier proportional zur Konzentration freier Akzeptorplätze, auf die das Teilchen springen kann. Im Falle von Magnesiumwüstit kann das kleine Polaron mit dem Strukturelement $\text{Fe}_{\text{Mg}}^\bullet$ gleichgesetzt werden. Die $\text{Fe}_{\text{Mg}}^\times$ -Ionen bilden dann die freien Akzeptorpositionen. Für die elektronische Leitfähigkeit ergibt sich

$$\sigma_{\text{el}} = x_{\text{Fe}_{\text{Mg}}^\bullet} \cdot x_{\text{Fe}_{\text{Mg}}^\times} \cdot u^0 \quad (8-2)$$

Der Proportionalitätsfaktor u^0 beinhaltet neben der Faradaykonstanten F das reziproke Molvolumen $1/V_M$ von MgO . Er ist exponentiell abhängig von der „Sprungweite“ und damit von dem mittleren Abstand zwischen den Dotierungskationen, der sich in erster Näherung über $\sqrt[3]{V_M / (x_{\text{Fe}}^0 \cdot N_A)}$ darstellen läßt. x_{Fe}^0 bezeichnet hierbei den Gesamtdotierungsmolenbruch [87]. Aus Gl. (8-2) wird nun

$$\sigma_{\text{el}} = a \cdot \exp\left[(b \cdot x_{\text{Fe}}^0)^{-1/3}\right] \cdot x_{\text{Fe}^\times} \cdot x_{\text{Fe}^\bullet} \quad (8-3)$$

wobei $b = N_A / V_M [\text{\AA}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ als dimensionslose Größe verstanden werden und a einen weiteren Parameter darstellen soll, der wiederum F sowie das reziproke Molvolumen enthält. Man erkennt, daß nach diesem Modell die Leitfähigkeit exponentiell mit der Eisendotierung x_{Fe}^0 zunehmen muß.

Setzt man voraus, daß die p-Halbleitung alle anderen Transportanteile weit überwiegt, kann man den Gleichungen (8-2) und (8-3) unter Einbeziehung der Massenbilanz $x_{\text{Fe}_{\text{Mg}}^\times} + x_{\text{Fe}_{\text{Mg}}^\bullet} = x_{\text{Fe}}^0$ entnehmen, daß die spezifische Leitfähigkeit genau dann maximal wird, wenn der Oxidationsgrad 0.5 beträgt, d.h. wenn $x_{\text{Fe}_{\text{Mg}}^\times} = x_{\text{Fe}_{\text{Mg}}^\bullet}$. Es bleibt allerdings unabhängig von der Zutrefflichkeit eines Hopping-Mechanismus' für die p-Halbleitereigenschaft höher dotierter Magnesiowüstitkristalle nicht eindeutig belegbar, ob mit diesem Maximum der Kurvenverlauf der Auftragung in Abb. 8.4 richtig interpretiert werden kann. Anders als es in der Arbeit, aus der die Daten entnommen sind [84], vorgeschlagen wird, könnte die Wiederabnahme der Leitfähigkeit ihre Ursache auch darin haben, daß bei diesen größeren FeO -Molenbrüchen mit zunehmender Sauerstoffaktivität das Stabilitätsfeld der homogenen

Magnesiowüstitphase verlassen wird. Durch die Ausscheidung des Spinells MgFe_2O_4 als zweiter, im Probenvolumen dispers verteilter Phase, verarmt die Kristallmatrix, die die Transportprozesse trägt, sukzessiv an Eisen. Damit würde das Kurvenmaximum in Abb. 8.4 nicht einen Eisenoxidationsgrad von 0.5 anzeigen, sondern den Beginn des Fällungsvorgangs markieren. In nullter Näherung kann man annehmen, daß im Gleichgewicht zum Spinell der Molenbruch dreifach positiver Fe-Kationen $x_{\text{Fe}^{3+}(\text{sät})}$ in der koexistierenden Magnesiowüstitphase konstant, d.h. vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig ist (vgl. Kapitel 3). Prinzipiell wäre es dann nicht möglich, experimentell ein auf den Elektronentransfer-Mechanismus zurückgehendes Maximum der elektrischen Leitfähigkeit zu durchlaufen, wenn entweder 1. ein Kristall mit $x_{\text{Fe}}^0 = 2 \cdot x_{\text{Fe}^{3+}(\text{sät})}$ noch zu gering dotiert wäre, um Hopping-p-Halbleitung überhaupt zu zeigen, oder 2. das System bei $x_{\text{Fe}}^0 = 2 \cdot x_{\text{Fe}^{3+}(\text{sät})}$ den Zustand $x_{\text{FeMg}}^\bullet = x_{\text{FeMg}}^\times$ nicht ohne Verlassen des Wüstit-Homogenitätsfeldes erreichen kann (vgl. Abb. 3.3).

Die wesentlichen Gesichtspunkte zur Leitfähigkeit von Magnesiowüstit seien abschließend noch einmal zusammengefaßt:

1. Die ionische Leitfähigkeit besitzt nur bei sehr reinen MgO-Kristallen einen nennenswerten Anteil, so daß gemischtleitende Eigenschaften ausschließlich bei minimal mit heterovalenten Kationen verunreinigten Proben auftreten. Unter diesen Umständen findet der Transport von elektronischen Ladungsträgern in den entsprechenden Energiebändern statt, wobei dem Elektron eine Beweglichkeit von $24 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und dem Defektelektron von $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ zugeschrieben wird [34].
2. Mit zunehmendem FeO-Dotierungsgehalt steigt die Gesamtleitfähigkeit, was vor allem auf eine Erhöhung der elektronischen (Band-)Leitfähigkeit zurückgeführt wird.
3. Bei noch weiter zunehmendem FeO-Molenbruch weist das Material über den gesamten p_{O_2} -Bereich des Magnesiowüstit-Stabilitätsgebiets ausschließlich p-Halbleitereigenschaften auf mit einer elektronischen Überföhrungszahl sehr nahe bei eins. Der Transportmechanismus wird über einen Hoppingprozeß kleiner Polaronen erklärt, deren Beweglichkeit in der Literatur zwischen $1.5 \cdot 10^{-6}$ bis $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [83] bzw. zwischen 10^{-7} bis $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [81] angegeben wird.

8.2 Die elektrochemische Zelle $\text{Pt, O}_2(\text{g}) \mid \text{AO} \mid (\text{A}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O} \mid \text{Pt, O}_2(\text{g})$ unter Gleichstrombelastung

Bei Flüssigkeiten finden die Reaktionen im elektrochemischen Experiment an der Grenzfläche zu den beiden Elektroden statt. Im Unterschied dazu können bei Festkörpern elektrochemische Zersetzungsprodukte auch im Kristallvolumen, d.h. im Inneren des festen Elektrolyten gebildet werden [2], [3], [4], [88], [89]. Man spricht in diesem Fall von elektrochemisch getriebenen Reaktionen. Sie sind dann möglich, wenn die Transportkoeffizienten bzw. die Überführungszahlen in der Substanz räumlich nicht konstant sind und sich bei Stromdurchgang die jeweiligen ionischen und elektronischen Flüsse mit dem Ort ändern ($\nabla j_i \neq 0$), was nur für inhomogene Systeme denkbar ist.

Die sich in diesem Abschnitt an die allgemeinen Überlegungen anschließende formale Betrachtung ist Grundlage für ein qualitatives Verständnis des in Kapitel 6 beschriebenen Vorgangs der MgFe_2O_4 -Spinellbildung und -ausscheidung, den man experimentell in strombelasteten $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ -Mischkristallen kurz hinter der kathodischen Probengrenze beobachtet.

Weil es die rechnerische Behandlung der Prozesse deutlich erleichtert, soll in einem inhomogen mit BO dotierten Oxid AO der kontinuierliche Konzentrationsverlauf der BO-Dotierung vereinfacht als diskontinuierlich angesehen werden, indem gedanklich eine Art Phasengrenze eingeführt wird. Die eine Hälfte des Kristalls bestehe aus reinem AO und die andere aus AO mit einer geringen Menge BO in homogener Verteilung. Bei dem Dopant BO handele es sich um ein Übergangsmetalloxid, für das ein $2+/3+$ - Valenzwechsel des Kations möglich ist. Beide Teilsysteme sollen denselben Fehlordnungstyp bestehend aus (Bauelement-) Kationenleerstellen ($V^{2-} = V_A'' - A_A^\times$) und Defektelektronen aufweisen (die Substitutionsfehlordnung der B^{2+} -Kationen auf A-Plätzen im dotierten Teil der Anordnung wird dabei nicht mitgezählt). Diese beiden Defekte stellen die einzigen mobilen Ladungsträgerspezies dar.

Es wird angenommen, daß in jedem Teilsystem die Kationenmolenbrüche in guter Näherung konstant sind und sich nur über die gedachte Phasengrenze hinweg unstetig ändern. Dasselbe gilt für die Beweglichkeiten von Defektelektronen und Kationenleerstellen unter der Voraus-

setzung, daß diese nur von der Kationenzusammensetzung abhängen. Da sich die Defektbeweglichkeiten nicht beide um denselben Faktor umstellen werden, resultiert über die Phasengrenze zudem eine Differenz der Überführungszahlen. Für den Fall, daß sich die Diffusionskoeffizienten nicht (oder beide mit der gleichen Proportionalität) ändern und lediglich die Fehlstellenkonzentrationen der Defektspezies in beiden Phasen verschieden sind, käme es zwar ebenfalls zu einer Differenz des jeweiligen Transportkoeffizienten im Bereich der Phasengrenze, jedoch würde kein Wechsel der Überführungszahlen erfolgen, solange die Molenbrüche von Elektronenlöchern und Kationenleerstellen in beiden Phasen über dieselbe Elektroneutralitätsbedingung

$$x_{h\cdot} = 2x_{v^{2-}} \quad (8-4)$$

miteinander verbunden sind (keine Umstellung der Majoritätsfehlordnung). Konzentration und Transportkoeffizient der beiden Ladungsträgerspezies werden durch diese Beziehung gezwungen, sich um denselben Faktor zu verändern. Praktisch bedeutet dies, daß die beiden Kristallseiten verschieden große elektrische Widerstände besäßen, so daß über dem schlechter leitfähigen Abschnitt eine höhere Spannung abfällt. Es würde an der Phasengrenze jedoch keine Stoffumwandlung im Sinne einer elektrochemischen Reaktion einsetzen, denn dafür ist eine Änderung der Überführungszahlen unbedingte Voraussetzung.

Für die modellhaften Betrachtungen wird weiterhin angenommen, daß die ionische Überführung auf beiden Hälften kleiner als die elektronische und letztere im BO-dotierten Abschnitt der Zelle größer als im reinen AO ist. Die Sequenz $-\text{Pt}, \text{O}_2(\text{g}) \mid \text{AO} \mid (\text{A}_{0,99}\text{B}_{0,01})\text{O} \mid \text{Pt}, \text{O}_2(\text{g}) +$ soll zum einen verdeutlichen, daß die Anordnung so zwischen zwei Platinelektroden gebracht wird, daß das niedrigere elektrische Potential an der Seite des reinen Oxids (Phase α) anliegt und zum anderen, daß Sauerstoff aus der umgebenden Gasphase Zutritt zu den Elektrodengrenzflächen besitzt. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Transport von O^{2-} -Ionen und Elektronen über die Elektrodengrenzflächen und von A^{2+} -Kationen und Defektelektronen über die innere Phasengrenze hinweg jeweils ohne Grenzflächenpolarisation erfolgt. Außerdem soll auch bei Strombelastung an allen Orten lokales Gleichgewicht bezüglich der Sauerstoffeinbaureaktion

$1/2 \text{ O}_2(\text{g}) + \{\text{V}_\text{A}'' \text{V}_\text{O}''\} = \text{O}_\text{O}^\times + \text{V}_\text{A}'' + 2 \text{ h}^\bullet$ (oder in der Formulierung über Bauelemente $1/2 \text{ O}_2(\text{g}) + \{\text{V}_\text{A}'' \text{V}_\text{O}''\} = \text{AO} + \text{V}^{2-} + 2 \text{ h}^\bullet$) gelten, wobei $\{\text{V}_\text{A}'' \text{V}_\text{O}''\} = \{\}$ ein (leeres) Gittermolekül bezeichnet. Die Zelle sei quasi-geschlossen gegenüber ihrer Umgebung, so daß Oberflächenreaktionen vernachlässigt werden können. Da weiterhin die B-Dotierungsionen ebenso wie die O^{2-} -Anionen vereinfacht als unbeweglich angesehen werden und die beiden Kationen A^{2+} und B^{2+} eine verschieden große Beweglichkeit besitzen, kommt es zu einer Verschiebung der inneren Phasengrenze relativ zu den äußeren Kristallgrenzen, was jedoch in der folgenden formalen Behandlung unberücksichtigt bleibt.

Der Gesamtstromdurchgang durch beide Probenhälften muß gleich und damit auch über die Phasengrenze divergenzfrei sein. Allerdings wird er sich in den beiden Phasen gemäß den jeweiligen Überführungszahlen aus unterschiedlichen Anteilen der zwei Defektflüsse zusammensetzen. Die Verhältnisse der beiden Teilstromdichten i_{h^\bullet} und $i_{\text{V}^{2-}}$ können dabei auf jeder Seite beliebig sein (gerade so, wie es die Überführungszahlen vorgeben). Die Änderungen ihrer Absolutbeträge an der Phasengrenze sind hingegen über die Erhaltung des Gesamtstroms aneinander gekoppelt. Allgemein muß gelten

$$\nabla i_{\text{ges}} = F \sum z_i \cdot \nabla j_i = 0 \quad (8-5)$$

wobei die Teilflüsse j_i jeweils mit ihrem (Richtungs-)Vorzeichen eingehen und die z_i die zugehörigen Ladungszahlen bezeichnen. Bei nur zwei Ladungsträgerflüssen (j_i und j_k) lautet die Bedingung der Divergenzfreiheit der Gesamtstromdichte Gl. (8-5) anders formuliert auch

$$\nabla t_i = -\nabla t_k \quad \text{bzw.} \quad \Delta t_i = -\Delta t_k \quad (8-6)$$

Übertragen auf das heterogene Modellsystem folgt daraus, daß sich die Änderung der Leerstellenflußdichte über die Phasengrenze um den halben Betrag der Differenz des Defekt-elektronenflusses einstellen muß und zwar mit umgekehrten Vorzeichen.

$$\Delta j_{\text{V}^{2-}} = \frac{1}{2} \Delta j_{\text{h}^\bullet} \quad \text{bzw.} \quad \left| j_{\text{V}^{2-}}^\beta - j_{\text{V}^{2-}}^\alpha \right| = -\frac{1}{2} \left(\left| j_{\text{h}^\bullet}^\beta \right| - \left| j_{\text{h}^\bullet}^\alpha \right| \right) \quad (8-7a)$$

Da $j_{B^{3+}} = 0$ und deshalb $j_{V^{2-}} = -j_{A^{2+}}$ gilt, ergibt sich äquivalent dazu

$$\Delta j_{A^{2+}} = -\frac{1}{2} \Delta j_{h^{\bullet}} \quad \text{bzw.} \quad |j_{A^{2+}}^{\beta}| - |j_{A^{2+}}^{\alpha}| = -\frac{1}{2} \left(|j_{h^{\bullet}}^{\beta}| - |j_{h^{\bullet}}^{\alpha}| \right) \quad (8-7b)$$

Abbildung 8.5 veranschaulicht diese Verhältnisse.

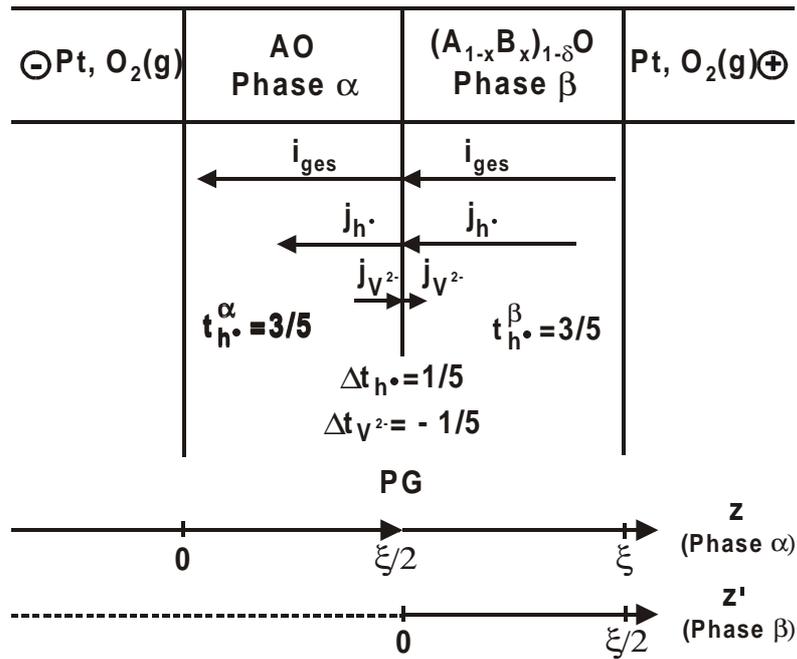
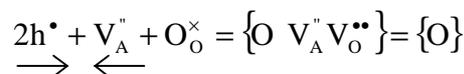
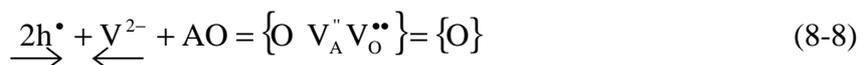


Abb. 8.5 Die elektrochemische Kette $-\text{Pt}, \text{O}_2(\text{g}) \mid \text{AO} \mid (\text{A}_{0.99}\text{B}_{0.01})\text{O} \mid \text{Pt}, \text{O}_2(\text{g}) +$ unter Gleichstrombelastung, schematische Darstellung der Ladungsträgerflüsse in den beiden Phasen

Aus dem dotierten Kristallabschnitt (Phase β) kommt es zu einem stärkeren Antransport von Elektronenlöchern hin zu Phasengrenze als auf der anderen Seite von ihr abgezogen werden. Umgekehrt liefert der linke Flügel der Zelle mehr Kationenleerstellen an, als hinter der Phasengrenze in die dotierte Hälfte abwandern. Man erkennt, daß die beiden Defekte über eine geeignete Reaktion abgebaut werden müssen. Eine mögliche Umsetzung ist z.B. die Oxidation von O^{2-} -Ionen unter der Bildung elementaren Sauerstoffs.



bzw.



{ } bezeichnet den Platz eines fehlenden Gittermoleküls. Das ist die kleinstmögliche Pore in einem Ionenkristall. {O} symbolisiert dann ein neutrales Sauerstoffatom, das sich in einer solchen Pore befindet. Der Massenwirkungsbruch der Reaktion (8-8) ergibt sich unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung Gl. (8-4) mit der Gleichgewichtskonstanten K zu

$$K = \frac{\sqrt{[\text{O}_2]}}{[\text{h}^\bullet]^3} \quad [\text{i}]: \text{Gleichgewichtsaktivitäten} \quad (8-9)$$

Oxidische Festkörper besitzen eine bestimmte Toleranzbreite in bezug auf das chemische Potential der Komponente Sauerstoff (bevor es zu einer Zersetzung kommt), die in der maximalen Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung bei gegebenem p und T sichtbar wird. Erst wenn diese Kapazität im Inneren des Kristalls überschritten wird, setzt die Sauerstoffentwicklung ein. Angenommen die Gasentwicklung am Ort der Phasengrenze sei kinetisch nicht gehemmt, dann ist das maximale Sauerstoffpotential, das ohne eine Ausscheidungsbildung herrschen kann, $\mu_{\text{O}_2}^0$. Es ist dasjenige Potential, das sich im Kristall einstellt, wenn sich dieser im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer umgebenden Gasphase aus reinem Sauerstoff bei $p^0=1\text{bar}$ befindet. Möglicherweise verbrauchen aber mit der Gasentwicklung aufgebaute elastische Verspannungen des umgebenden Kristallgitters einen Teil der freien Reaktionsarbeit, so daß als Folge die Sauerstoffporenbildung an der Phasengrenze erst bei einem deutlich höheren Komponentenpotential $\mu_{\text{O}_2}^*$ als $\mu_{\text{O}_2}^0$ einsetzen kann.

Durch die lokale Änderung der Beträge der Fehlstellenflüsse j_i an der Phasengrenze bei gleichzeitiger Divergenzfreiheit der Gesamtstromdichte $\nabla i_{\text{ges}} = 0$ und $i_{\text{ges}} \neq 0$ erhöht sich sukzessive die Konzentration der Defekte $dc_i(z)/dt \neq 0$ (für die ideales Verhalten vorausgesetzt wird $a_i = c_i \cdot V_M$) und die Aktivität der Komponente Sauerstoff a_{O_2} bis zu dem Zeitpunkt, an dem eine kritische Übersättigung c_i^* an der Phasengrenze erreicht ist und die Porenbildung gemäß Gl. (8-8) einsetzt. Die Relaxation der Strukturelemente bzw. der Bauelemente erfolgt nicht „unendlich“ schnell, sondern in einfachster Näherung ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Abweichung vom Gleichgewichtswert. c_i^0 steht für diejenige Konzentration des betreffenden Punktdefekts i, die im Gleichgewicht zum Sauerstoffpotential $\mu_{\text{O}_2}^0$

bzw. einer Sauerstoffaktivität von eins im Kristall vorliegt (d.h. $c_h^0 = \sqrt[3]{1/K}$ und $c_{V^{2-}}^0 = 1/4 \sqrt[3]{1/K}$). Auch nachdem die Sauerstoffausscheidung bereits eingesetzt hat, wird die Übersättigung zunächst noch weiter aufgebaut, bis sich schließlich Anreicherung und Abreaktion der beteiligten Fehlstellen ausgleichen und ein stationärer Zustand mit $dc_i(z)/dt = 0$ jedoch $dc_{\{O\}}(\xi/2)/dt \neq 0$ ($c_{\{O\}}(\xi/2)$: an der Phasengrenze gebildete Konzentration „atomarer Sauerstoffporen“) erreicht wird, für den die Kontinuitätsbedingung fordert, daß

$$\nabla j_i = -\dot{r}_i \quad \text{bzw.} \quad \nabla j_i = \frac{z_i}{2} \dot{r}_{\{O\}} \quad (8-10)$$

\dot{r} bezeichnet die Bildungsrate des betrachteten Punktdefekts i und $\dot{r}_{\{O\}}$ entsprechend die Bildungsgeschwindigkeit der Sauerstoffporen $\{O\}$. Das schematische Potentialverlaufdiagramm in Abb. 8.6 soll die Prozesse qualitativ verdeutlichen. Es bezieht sich auf einen nicht näher bestimmten, willkürlichen Übersättigungsgrad.

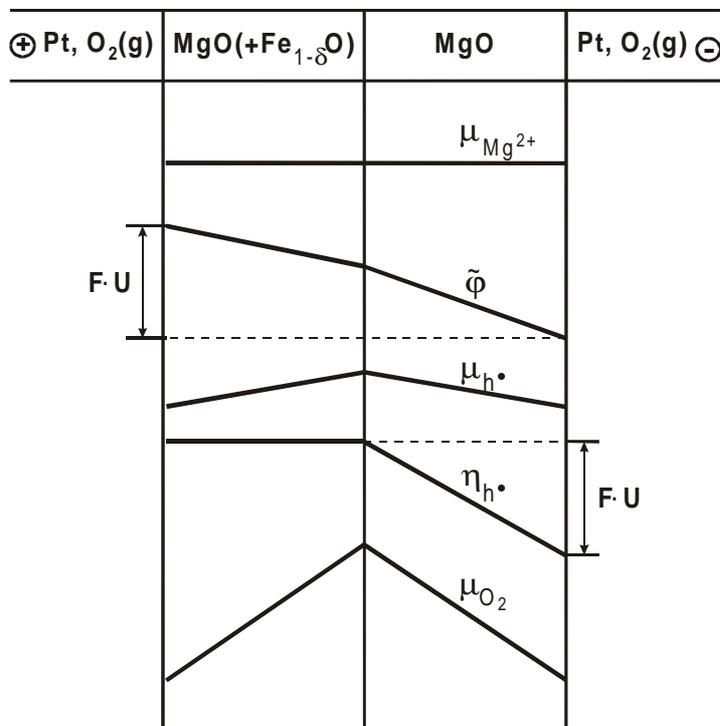


Abb. 8.6 Schematisches Potentialverlaufdiagramm der elektrochemischen Kette
 – Pt, O₂(g) | AO | (A_{0.99}B_{0.01})O | Pt, O₂(g) + unter Gleichstrombelastung

Über Gl. (8-5) bzw. Gl. (8-7a) und Gl. (8-10) können mit Hilfe einer ausreichenden Zahl von Randbedingungen aus den Flußgleichungen j_i der transportwirksamen Ladungsträgerspezies die räumlichen Potential- oder Konzentrationsverläufe in beiden Phasen sowie die Produktionsrate des an der Phasengrenze ausgeschiedenen Sauerstoffs für den stationären Zustand berechnet werden. Im Hinblick auf das diskutierte Modellsystem lauten die vier relevanten Transportgleichungen mit z als der Ortskoordinate für den eindimensionalen Fall, wobei in den Indizes auf die Angabe der (Bauelement-)Ladungen verzichtet wird und jede Gleichung sowohl einmal für die Phase α und als auch einmal für die Phase β zu lesen ist

$$j_h^{\alpha/\beta} = -\frac{D_h^{\alpha/\beta} \cdot c_h^{\alpha/\beta}}{RT} \cdot \frac{d\eta_h^{\alpha/\beta}}{dz} \quad (8-11)$$

$$j_v^{\alpha/\beta} = -\frac{D_v^{\alpha/\beta} \cdot c_v^{\alpha/\beta}}{RT} \cdot \frac{d\eta_v^{\alpha/\beta}}{dz} \quad (8-12)$$

Durch Substitution der Gradienten der elektrochemischen Potentiale in gewohnter Weise über $\nabla\eta_i^{\alpha/\beta} = 1/c_i^{\alpha/\beta} \cdot \nabla c_i^{\alpha/\beta} + z_i F \nabla\varphi^{\alpha/\beta}$ und nach geringfügiger Umstellung erhält man vier inhomogene, gewöhnliche Differentialgleichungen erster Ordnung. Sie gehören zudem zu der Gruppe von Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, sofern das elektrische Feld in einer Phase nicht vom Ort abhängt. $d\varphi^{\alpha/\beta}/dz$ resultiert dann jeweils als Faktor, für den dennoch die Schreibweise $\nabla\varphi^{\alpha/\beta}$ beibehalten werden soll.

$$\frac{dc_h^{\alpha/\beta}}{dz} + \frac{F\nabla\varphi^{\alpha/\beta}}{RT} \cdot c_h^{\alpha/\beta} = -\frac{j_h^{\alpha/\beta}}{D_h^{\alpha/\beta}} \quad (8-13)$$

$$\frac{dc_v^{\alpha/\beta}}{dz} - \frac{2F\nabla\varphi^{\alpha/\beta}}{RT} \cdot c_v^{\alpha/\beta} = -\frac{j_v^{\alpha/\beta}}{D_v^{\alpha/\beta}} \quad (8-14)$$

Die Diffusionskoeffizienten $D_i^{\alpha/\beta}$ sollen als konzentrations- und damit in jeder Phase als vom Ort unabhängig betrachtet werden. Nach den Ausführungen des vorherigen Abschnitts 8.1 ist diese Annahme insbesondere für die Defektelektronen problematisch und erscheint nur dann physikalisch begründet, wenn eine (extrinsische) Bandleitung vorliegt und die Konzentration

der Elektronenlöcher im Valenzband einen Sättigungsbereich erreicht hat (vgl. S. 128, $\sqrt{x_{\text{Donator}}}$ -Abhängigkeit). Im Falle eines Hoppingprozesses der Defektelektronen kann eine Konzentrationsunabhängigkeit von $D_i^{\alpha/\beta}$ nur als grobe Näherung verstanden werden. An dieser Stelle ist es jedoch lediglich das Ziel, die wesentlichen Züge der Punktdefekt-Konzentrationsverläufe $c_i^{\alpha/\beta} = f(z)$ bei einer örtlich diskontinuierlichen Änderung der Überführungszahlen im galvanostatischen Experiment auf zwei verschiedene Weisen rechnerisch zu bestimmen. Daher erscheint es ungeachtet der fehlenden, genauen physikalischen Entsprechung gerechtfertigt, innerhalb einer Phase von konstanten Defektbeweglichkeiten auszugehen.

Im ersten Ansatz soll neben den Diffusionskoeffizienten auch das elektrische Feld in einer Phase jeweils als ortsunabhängig angenommen werden, so daß die umformulierten Transportgleichungen (8-13) und (8-14) zur Klasse von Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten gehören und sich die allgemeinen Lösungen auf einfache Weise analytisch finden und die Defektkonzentrationen - die abhängigen Variablen - als Funktion des Ortes z angeben lassen.

$$c_h^{\alpha/\beta} = k_1^{\alpha/\beta} \cdot \exp\left(\frac{-F\nabla\varphi^{\alpha/\beta}}{RT} \cdot z\right) - \frac{j_h^{\alpha/\beta} \cdot RT}{D_h^{\alpha/\beta} \cdot F\nabla\varphi^{\alpha/\beta}} \quad (8-15)$$

$$c_v^{\alpha/\beta} = k_2^{\alpha/\beta} \cdot \exp\left(\frac{2F\nabla\varphi^{\alpha/\beta}}{RT} \cdot z\right) + \frac{j_v^{\alpha/\beta} \cdot RT}{2D_v^{\alpha/\beta} \cdot F\nabla\varphi^{\alpha/\beta}} \quad (8-16)$$

Da die Konzentrationen von Kationenleerstellen und Defektelektronen an jeder Stelle des Kristalls über die Elektroneutralitätsbedingung Gl. (8-4) linear voneinander abhängen, ist zur eindeutigen Bestimmung der Integrationskonstanten (k_1^α , k_1^β , k_2^α , k_2^β) in einer Phase jeweils nur die Kenntnis der Elektronenloch- oder der Kationenleerstellenkonzentration an einem ausgezeichneten Ort als Randbedingung erforderlich. Allerdings stellen auch die Defektflüsse $j_h^{\alpha/\beta}$ und $j_v^{\alpha/\beta}$ unbekannte Größen dar, zu deren Eliminierung zwei weitere Bestimmungsgleichungen bzw. zwei zusätzliche Randwerte hinzugezogen werden müssen. Über die an den Phasenrändern eingestellten lokalen Defektgleichgewichte können die Randwerte relativ zu-

einander festgelegt werden. Es ist daher an dieser Stelle sinnvoll, die Defektkonzentrationen $c_i^{\alpha/\beta}$ in Bezug zu einem für jede Phase geeignet definierten Standardzustand zu setzen. Die auf diese Weise eingeführten, normierten, dimensionslosen Konzentrationen $\bar{c}_i^{\alpha/\beta}$ entsprechen im Prinzip den Defektaktivitäten. Da in ausgedehnten Mischphasen der Standardzustand für Punktdefektpotentiale von der chemischen Zusammensetzung des Mischkristalls abhängt, werden die gewählten Bezugskonzentrationen in der AO- und in der (A,B)O-Phase verschieden voneinander sein [90]. Da die Gasphase im Experiment Zutritt zu den Elektrodengrenzflächen haben und überall im Kristall lokales Gleichgewicht herrschen soll, läßt sich das chemische Potential bzw. die Aktivität der nichtmetallischen Komponente und damit auch diejenige der Defektelektronen an den beiden äußeren Rändern ($z = 0$ und $z' = \xi/2$) über die Gasphase vorgeben. Ihre Zusammensetzung sei an beiden Kristallseiten identisch und damit

$$\bar{c}_h^\alpha(z=0) = \bar{c}_h^\beta(z'=\xi/2) =: \bar{c}_{h(0)} \quad (8-17)$$

Am Ort der inneren Phasengrenze zwischen AO und (A,B)O bei $z = \xi/2$ bzw. $z' = 0$ besteht ebenfalls lokales thermodynamisches Gleichgewicht, so daß gilt

$$\bar{c}_h^\alpha(z = \xi/2) = \bar{c}_h^\beta(z' = 0) =: \gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} \quad (8-18)$$

wobei γ als ein Übersättigungsparameter eingeführt wird, der auf die an den äußeren Rändern eingestellte Konzentration $\bar{c}_{h(0)}$ normiert ist. Mit diesen beiden Randwertüberlegungen ergeben sich für jede Integrationskonstante $k_i^{\alpha/\beta}$ zwei Bestimmungsgleichungen, wodurch sich die vier Defektflüsse $j_i^{\alpha/\beta}$ eliminieren lassen.

$$k_1^\alpha = \bar{c}_{h(0)} + \frac{j_h^\alpha \cdot RT}{D_h^\alpha \cdot FV\varphi} = \left(\gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} + \frac{j_h^\alpha \cdot RT}{D_h^\alpha \cdot FV\varphi^\alpha} \right) \cdot \exp\left(\frac{FV\varphi^\alpha}{RT} \cdot \frac{\xi}{2} \right)$$

$$k_1^\beta = \gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} + \frac{j_h^\beta \cdot RT}{D_h^\beta \cdot FV\varphi^\beta} = \left(\bar{c}_{h(0)} + \frac{j_h^\beta \cdot RT}{D_h^\beta \cdot FV\varphi^\beta} \right) \cdot \exp\left(\frac{FV\varphi^\beta}{RT} \cdot \frac{\xi}{2} \right) \quad (8-19)$$

$$\begin{aligned}
k_2^\alpha &= \bar{c}_{v(0)} - \frac{j_v^\alpha \cdot RT}{2D_v^\alpha \cdot F\nabla\varphi^\alpha} = \left(\gamma \cdot \bar{c}_{v(0)} - \frac{j_v^\alpha \cdot RT}{2D_v^\alpha \cdot F\nabla\varphi^\alpha} \right) \cdot \exp\left(-\frac{F\nabla\varphi^\alpha}{RT} \cdot \xi\right) \\
k_2^\beta &= \gamma \cdot \bar{c}_{v(0)} - \frac{j_v^\beta \cdot RT}{2D_v^\beta \cdot F\nabla\varphi^\beta} = \left(\bar{c}_{v(0)} - \frac{j_v^\beta \cdot RT}{D_v^\beta \cdot F\nabla\varphi^\beta} \right) \cdot \exp\left(-\frac{F\nabla\varphi^\beta}{RT} \cdot \xi\right) \quad (8-20)
\end{aligned}$$

Die Ausdrücke für die Ladungsträgerflüsse lauten somit

$$\begin{aligned}
j_h^\alpha &= \frac{\bar{c}_{h(0)} - \gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} \cdot \exp\left(\frac{F\nabla\varphi^\alpha}{RT} \cdot \frac{\xi}{2}\right) \cdot D_h^\alpha \cdot F\nabla\varphi^\alpha}{\exp\left(\frac{F\nabla\varphi^\alpha}{RT} \cdot \frac{\xi}{2}\right) - 1} \cdot \frac{D_h^\alpha \cdot F\nabla\varphi^\alpha}{RT} \\
j_h^\beta &= \frac{\gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} - \bar{c}_{h(0)} \cdot \exp\left(\frac{F\nabla\varphi^\beta}{RT} \cdot \frac{\xi}{2}\right) \cdot D_h^\beta \cdot F\nabla\varphi^\beta}{\exp\left(\frac{F\nabla\varphi^\beta}{RT} \cdot \frac{\xi}{2}\right) - 1} \cdot \frac{D_h^\beta \cdot F\nabla\varphi^\beta}{RT} \quad (8-21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
j_v^\alpha &= -2 \cdot \frac{\bar{c}_{v(0)} - \gamma \cdot \bar{c}_{v(0)} \cdot \exp\left(-\frac{F\nabla\varphi^\alpha}{RT} \cdot \xi\right) \cdot D_v^\alpha \cdot F\nabla\varphi^\alpha}{\exp\left(-\frac{F\nabla\varphi^\alpha}{RT} \cdot \xi\right) - 1} \cdot \frac{D_v^\alpha \cdot F\nabla\varphi^\alpha}{RT} \\
j_v^\beta &= -2 \cdot \frac{\gamma \cdot \bar{c}_{v(0)} - \bar{c}_{v(0)} \cdot \exp\left(-\frac{F\nabla\varphi^\beta}{RT} \cdot \xi\right) \cdot D_v^\beta \cdot F\nabla\varphi^\beta}{\exp\left(-\frac{F\nabla\varphi^\beta}{RT} \cdot \xi\right) - 1} \cdot \frac{D_v^\beta \cdot F\nabla\varphi^\beta}{RT} \quad (8-22)
\end{aligned}$$

Die elektrischen Potentialgradienten, die in diesem Ansatz als konstant vorausgesetzt worden sind, stehen in einfacher Beziehung zur im Experiment von außen angelegten Gesamtspannung U .

$$\nabla\varphi^\beta \cdot \frac{\xi}{2} = U - \nabla\varphi^\alpha \cdot \frac{\xi}{2} \quad (8-23)$$

Mit diesem Zusammenhang läßt sich bei Kenntnis der Transportgrößen $D_i^{\alpha/\beta}$ und der Kristalllänge ξ durch Einsetzen der Gl. (8-21) und Gl. (8-22) in die grundlegende Beziehung Gl. (8-7a) unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung (8-4) das Gleichungssystem lösen, indem $\nabla\varphi^\alpha$ oder $\nabla\varphi^\beta$ numerisch in Abhängigkeit vom Übersättigungsparameter γ ermittelt wird. Als Ergebnis können dann für den stationären Zustand die Ladungsträgerkonzentrationen gegenüber dem Ort angeben werden. Mit den in der Bildunterschrift aufgelisteten Parametern erhält man für die Elektronenlöcher die in Abb. 8.7 dargestellten, normierten Konzentrationsverläufe.

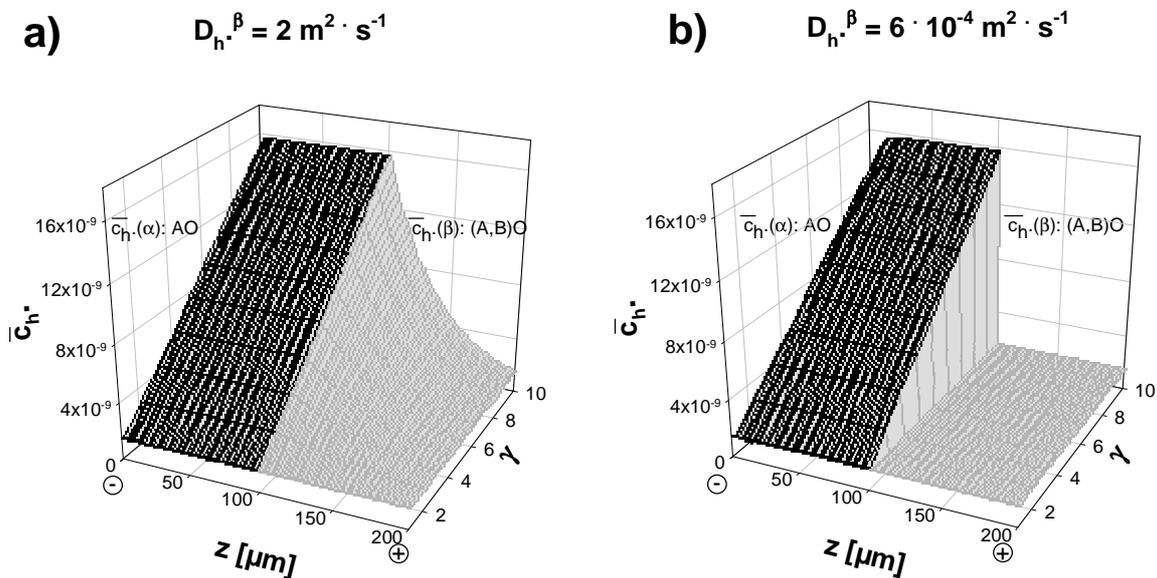


Abb. 8.7 Berechnetes Profil der normierten Defektelektronenkonzentration $\bar{c}_{h^{\cdot}}$ in Abhängigkeit des Übersättigungsparameters γ unter der Annahme eines in jeder Phase ortsunabhängigen elektrischen Potentialgradienten, $\left(\frac{d\bar{c}_{h^{\cdot}}(z)}{dt} = 0, \text{ jedoch } \frac{d\bar{c}_{h^{\cdot}}(\text{PG})}{dt} \neq 0 \right)$, Randbedingung und Transportparameter: $\bar{c}_{h^{\cdot}}(0) = 16 \cdot 10^{-10}$, $D_{v^{\cdot}}^{\alpha} = D_{v^{\cdot}}^{\beta} = 6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{h^{\cdot}}^{\alpha} = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a) $D_{h^{\cdot}}^{\beta} = 2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ b) $D_{h^{\cdot}}^{\beta} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Die Berechnung ergibt bereits für Übersättigungsparameter wenig über eins in der reinen AO-Hälfte eine hohe Defektelektronenkonzentration und damit ein großes Sauerstoffpotential bis kurz vor die kathodische Kristallgrenze. Die gewählten Randbedingungen beeinflussen die Lage der beiden „Achsenabschnitte“ und den Betrag des Maximums an der inneren Unstetigkeitsstelle, jedoch ändern sie nichts an der prinzipiellen Verlaufsform. Der Größenunterschied

zwischen den Diffusionskoeffizienten D_h^α und D_h^β wirkt sich auf die Steigung der Flächen mit dem Ort aus, wie man aus dem Vergleich der Auftragungen a und b der Abb. 8.7 erkennt. Die Rechnung vereinfacht sich wesentlich, wenn ein quasi-stationärer Zustand betrachtet wird, bei dem im gesamten Kristall und insbesondere am Ort der Phasengrenze eine Zersetzungsreaktion vollständig gehemmt ist. Unter dieser Voraussetzung gibt die Massenerhaltung Gl. (8-10) vor, daß

$$\nabla j_i = 0 \quad \text{mit} \quad \dot{i}_i = 0 \quad (8-24)$$

d.h. es muß z.B.

$$j_h^\alpha = j_h^\beta \quad (8-25)$$

gelten. Damit wird Gl. (8-7a) für die Bestimmung überflüssig und es reicht aus, das Transportproblem für eine der beiden Ladungsträgerarten zu analysieren.

Es ist physikalisch vernünftig anzunehmen, daß die Beweglichkeit der Defektelektronen sehr viel größer als die der Kationenleerstellen ist. Deswegen liefert eine Berechnung auf der Basis von Gl. (8-7a) ohnehin kein anderes Ergebnis als der vereinfachte Grenzfall mit vollständig gehemmter Ausscheidungsbildung an der Phasengrenze Gl. (8-25) – denn eine Elektroneutralitätsbedingung in der Form $x_{v^{2-}} = 1/2 x_{h^\bullet}$ führt zusammen mit $D_h^{\alpha/\beta} \gg D_v^{\alpha/\beta}$ zu einem gegenüber den Defektelektronen um Größenordnungen kleineren Transport von Kationenleerstellen, und Gl. (8-7a) geht über in $|j_h^\alpha| - |j_h^\beta| \approx 0$.

Bei einer entsprechend hohen Verunreinigung von AO mit heterovalenten Kationen M^{3+} und einer dadurch modifizierten Elektroneutralitätsbeziehung $x_{h^\bullet} + x_{M^{3+}} - x_{v^{2-}} = 0$ kann der Molenbruch der Kationenleerstellen allerdings denjenigen der Elektronenlöcher so weit überwiegen, daß auch im Fall von $D_h^{\alpha/\beta} \gg D_v^{\alpha/\beta}$ Defektelektronen und Kationenleerstellen vergleichbare Beiträge des Ladungstransports übernehmen (vgl. Kap. 8.1). Unter diesen Umständen, d.h. bei $|j_v| \approx |j_h|$, unterscheidet sich der unter Annahme vollständig unterdrückter Sauerstoff-

porenbildung berechnete Konzentrationsverlauf geringfügig von dem mit Hilfe von Gl. (8-7a) erhaltenen Bild. Der Grenzfall der gehemmten Reaktion Gl. (8-25) ergibt unabhängig von dem Molenbruch heterovalenter Kationen den in Abb. 8.7a wiedergegebenen Graphen, wohingegen der nach Gl. (8-7a) ermittelte Verlauf mit zunehmendem Verunreinigungsgrad im abfallenden Bereich hinter der Phasengrenze steiler wird (Abb. 8.7c).

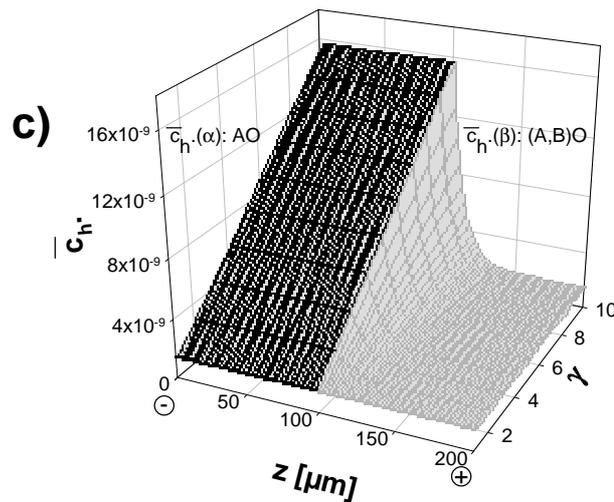


Abb. 8.7c Berechnetes Profil der normierten Defektelektronenkonzentration \bar{c}_h^- in Abhängigkeit des Übersättigungsparameters γ unter der Annahme eines ortsunabhängigen elektrischen Feldes bei einer Verunreinigung beider Phasen mit heterovalenten Dotierungskationen M^{3+} ,
 $\left(\frac{d\bar{c}_h^-(z)}{dt} = 0, \text{ jedoch } \frac{d\bar{c}_h^-(PG)}{dt} \neq 0 \right)$, Randbedingung und Transportparameter:
 $\bar{c}_h^-(0) = 16 \cdot 10^{-10}$, $D_{V^{..}}^\alpha = D_{V^{..}}^\beta = 6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{h^+}^\alpha = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{h^+}^\beta = 2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Konzentration heterovalenter Verunreinigungen $c_{M^{3+}} = 10000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Bisher basierten die Überlegungen auf die Voraussetzung eines jeweils in beiden Phasen ortsunabhängigen, elektrischen Potentialgradienten. Diese Annahme soll nun fallengelassen werden. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Lösungsweg mit linearem Verlauf des elektrischen Potentials kann eine Berechnung von $\bar{c}_i^{\alpha/\beta} = f(z)$ nun allerdings nur unter der Bedingung erfolgen, daß Zersetzungsreaktionen vollständig gehemmt sind. Wiederum ausgehend von den Flußgleichungen Gl. (8-11) und (8-12) sowie der Bedingung für die Divergenzfreiheit des Gesamtstroms Gl. (8-5) erhält man zusammen mit der Elektroneutralitätsbeziehung in Form von Gl. (8-4) nach geringfügiger Umstellung

$$\nabla(c_h^{\alpha/\beta} \cdot \nabla \varphi^{\alpha/\beta}) = \frac{RT}{F} \cdot \nabla^2 c_h^{\alpha/\beta} \cdot \left(\frac{D_v^{\alpha/\beta} - D_h^{\alpha/\beta}}{2D_v^{\alpha/\beta} + D_h^{\alpha/\beta}} \right) \quad (8-26)$$

Diese Gleichung gilt für beide Kristallhälften. Innerhalb des Definitionsbereichs einer Phase sind die einzelnen Teilflüsse konstant, so daß sich durch Substitution von $\nabla(c_h^{\alpha/\beta} \cdot \nabla \varphi^{\alpha/\beta})$ über (8-26) in die Bedingung $\nabla j_h^{\alpha/\beta} = 0$ für jede Phase eine lineare, homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung ergibt

$$\left(\frac{3D_h^{\alpha/\beta} \cdot D_v^{\alpha/\beta}}{2D_v^{\alpha/\beta} + D_h^{\alpha/\beta}} \right) \cdot \nabla^2 c_h^{\alpha/\beta} = 0 \quad (8-27)$$

Die allgemeine Lösung für den eindimensionalen Fall lautet mit

$$A^\alpha =: \frac{3D_h^\alpha \cdot D_v^\alpha}{2D_v^\alpha + D_h^\alpha} \quad A^\beta =: \frac{3D_h^\beta \cdot D_v^\beta}{2D_v^\beta + D_h^\beta}$$

$$c_h^{\alpha/\beta} = k_3^{\alpha/\beta} \cdot \exp(A^{\alpha/\beta} \cdot z) + k_4^{\alpha/\beta} \cdot \exp(-A^{\alpha/\beta} \cdot z) \quad (8-28)$$

wobei die Integrationskonstanten durch die Randbedingungen (siehe S.140) bestimmt werden können. Der normierte Konzentrationsverlauf der Defektelektronen ist damit jeweils in einer Phase eindeutig festgelegt.

$$\bar{c}_h^\alpha = \underbrace{\frac{\gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} - \bar{c}_{h(0)} \cdot \exp\left(-A^\alpha \cdot \frac{\xi}{2}\right)}{\exp\left(A^\alpha \cdot \frac{\xi}{2}\right) - \exp\left(-A^\alpha \cdot \frac{\xi}{2}\right)}}_{k_3^\alpha} \exp(A^\alpha \cdot z) + \left(\underbrace{\bar{c}_{h(0)} - \frac{\gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} \cdot \exp\left(-A^\alpha \cdot \frac{\xi}{2}\right)}{\exp\left(A^\alpha \cdot \frac{\xi}{2}\right) - \exp\left(-A^\alpha \cdot \frac{\xi}{2}\right)}}_{k_4^\alpha} \right) \exp(-A^\alpha \cdot z)$$

$$\bar{c}_h^\beta = \underbrace{\frac{\bar{c}_{h(0)} - \gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} \cdot \exp\left(-A^\beta \cdot \frac{\xi}{2}\right)}{\exp\left(A^\beta \cdot \frac{\xi}{2}\right) - \exp\left(-A^\beta \cdot \frac{\xi}{2}\right)}}_{k_3^\beta} \exp(A^\beta \cdot z) + \left(\underbrace{\gamma \cdot \bar{c}_{h(0)} - \frac{\bar{c}_{h(0)} \cdot \exp\left(-A^\beta \cdot \frac{\xi}{2}\right)}{\exp\left(A^\beta \cdot \frac{\xi}{2}\right) - \exp\left(-A^\beta \cdot \frac{\xi}{2}\right)}}_{k_4^\beta} \right) \exp(-A^\beta \cdot z) \quad (8-29)$$

Die Flußgleichung Gl. (8-11) läßt sich nach $\nabla \varphi$ umstellen (auf den Phasenindex wird im folgenden verzichtet, da die angegebenen Gleichungen für beide Zellhälften entsprechend formuliert werden können)

$$\nabla\varphi = -\frac{\bar{j}_h}{\bar{c}_h D_h} \cdot \frac{RT}{F} - \frac{\nabla\bar{c}_h}{\bar{c}_h} \cdot \frac{RT}{F} \quad (8-30)$$

so daß es möglich ist, den elektrischen Potentialabfall in der eindimensionalen Betrachtung mit Hilfe von Gl. (8-29) in Abhängigkeit der Ortskoordinaten z zu berechnen. \bar{j}_h ist dabei der auf die jeweilige Standardelektronenlochkonzentration der betrachteten Phase bezogene Defektelektronenfluß. Dieser stellt einen unbekanntem Anpassungsparameter mit der Dimension einer Geschwindigkeit dar.

$$\frac{d\varphi}{dz} = -\frac{RT}{D_h F} \cdot \frac{D_h \cdot A \cdot (k_3 \cdot e^{A \cdot z} - k_4 \cdot e^{-A \cdot z}) + \bar{j}_h}{k_3 \cdot e^{A \cdot z} + k_4 \cdot e^{-A \cdot z}} \quad (8-31)$$

Da $k_3 \cdot k_4 < 0$ ist, läßt sich Gl. (8-31) elementar integrieren und das elektrische Potential φ schließlich als Funktion des Ortes bestimmen.

$$\varphi(z) = -\frac{RT}{F} \cdot \ln|k_3 \cdot e^{A \cdot z} + k_4 \cdot e^{-A \cdot z}| - \frac{RT \cdot \bar{j}_h}{D_h F \cdot 2A \sqrt{-k_3 \cdot k_4}} \cdot \ln \left| \frac{k_4 \cdot e^{A \cdot z} \cdot \sqrt{-k_3 \cdot k_4}}{k_4 - e^{A \cdot z} \cdot \sqrt{-k_3 \cdot k_4}} \right| + k_5 \quad (8-32)$$

Legt man den Rand ($z=0$) in der Phase α willkürlich auf das Potential null fest, so folgt für die Integrationskonstante k_5^α

$$k_5^\alpha = \frac{RT \cdot \bar{j}_h^\alpha}{D_h^\alpha F \cdot 2A^\alpha \sqrt{-k_3^\alpha \cdot k_4^\alpha}} \cdot \ln \left| \frac{k_4^\alpha + \sqrt{-k_3^\alpha \cdot k_4^\alpha}}{k_4^\alpha - \sqrt{-k_3^\alpha \cdot k_4^\alpha}} \right| + \frac{RT}{F} \cdot \ln|k_3^\alpha + k_4^\alpha| \quad (8-33)$$

Wird angenommen, daß zwischen den beiden Phasen kein Potentialsprung auftritt, dann ergibt sich die Randbedingung für die Phase β , mit der sich die Integrationskonstante k_5^β ermitteln läßt, aus dem über Gl. (8-32) zusammen mit Gl. (8-33) berechneten Wert für φ an der Stelle $z=\xi/2$ ($z'=0$). Abb. 8.8 gibt die mit diesem zweiten Ansatz erhaltenen Verläufe der normierten Defektelektronenkonzentration (Abb. 8.8 a) und des elektrischen Potentials (Abb. 8.8 b u. c) wieder. Die als Beispiel verwendeten Parameter sind in der Bildunterschrift aufgelistet. Für die Berechnung der beiden Graphiken 8.8 b und c sind die normierten Defektelektronenflüsse in den Phasen α und β einander gleichgesetzt, d.h. $\bar{j}_h^\alpha = \bar{j}_h^\beta$, was jedoch willkürlich ist. Ein

Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, daß sich der Betrag von $\bar{j}_h^{\alpha/\beta}$ lediglich auf den Absolutwert von $\varphi(z)$ nicht aber auf die Form des örtlichen Verlaufs des elektrischen Potentials auswirkt. Der formalen Betrachtung zufolge hat eine Änderung von \bar{j}_h^α oder \bar{j}_h^β auf den Konzentrationsverlauf der Defekte keinerlei Einfluß.

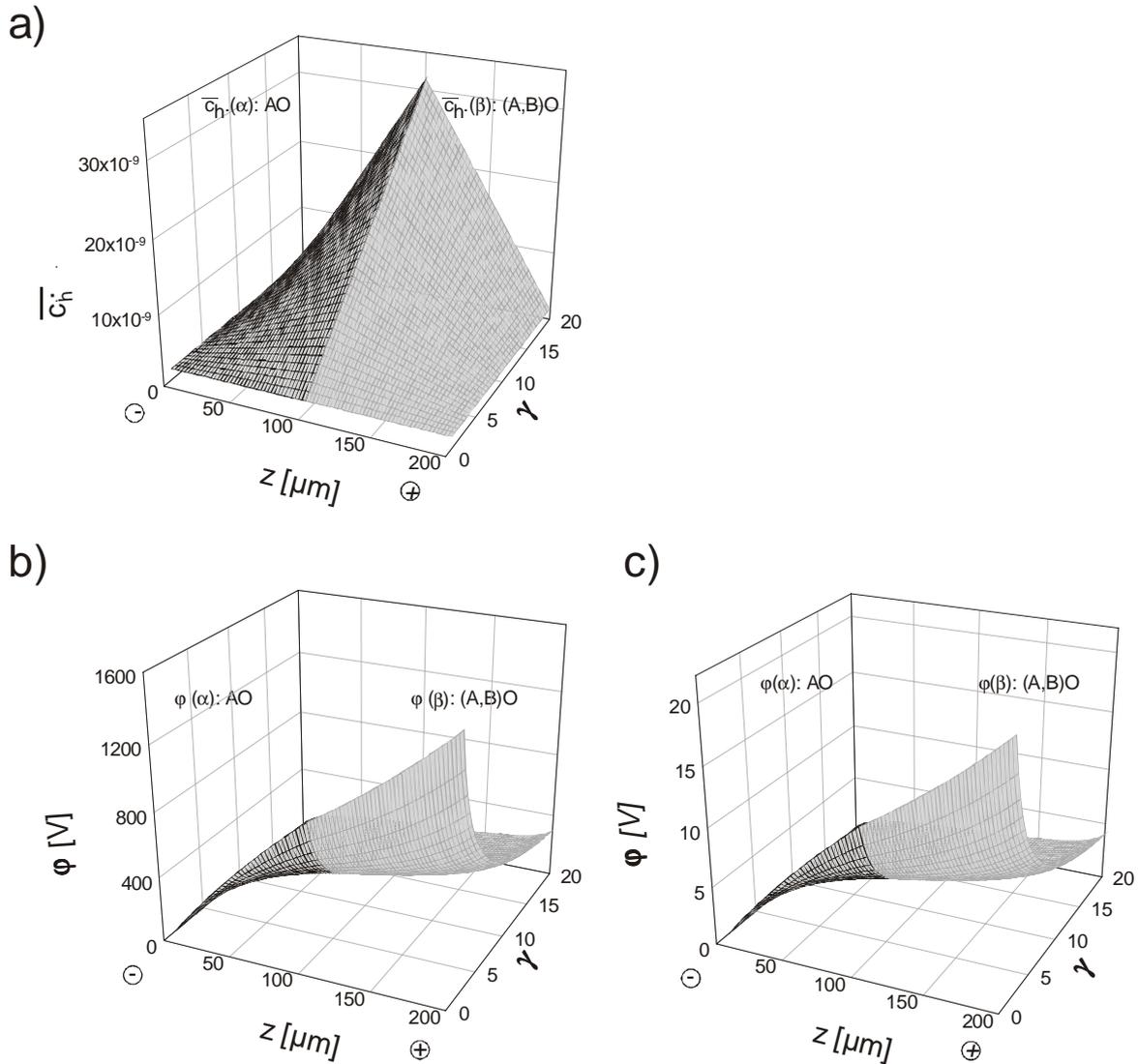


Abb. 8.8 Berechneter Verlauf a) der normierten Defektelektronenkonzentration \bar{c}_h^{\ominus} , b) und c) des elektrischen Potentials φ bei vollständig gehemmter Reaktion ($\nabla j_i = 0$) in Abhängigkeit des Übersättigungsparameters γ unter Berücksichtigung eines ortsabhängigen elektrischen Feldes Parametersätze: $\bar{c}_h(0) = 16 \cdot 10^{-10}$, $D_{V^{\ominus}}^{\alpha} = D_{V^{\ominus}}^{\beta} = 6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_h^{\alpha} = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_h^{\beta} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ b) $\bar{j}_h^{\ominus} = 0.1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ c) $\bar{j}_h^{\ominus} = 7.3 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

8.3 Spinellbildung in Kathoden- und Spinellauflösung in Anodennähe, elektrochemisch getriebene Redoxreaktionen im System (Mg,Fe)O

Kapitel 7 hat sich ausführlich mit dem Entmischungsprozeß befaßt, der einsetzt, sobald ein zuvor homogener (Mg,Fe)O-Mischkristall einer Gleichstrombelastung unterzogen wird, und der dazu führt, daß sich unmittelbar hinter der Kristallgrenze zur Kathode im Probenvolumen ein eisenverarmtes Gebiet ausbildet. Der eisenentleerte Bereich läßt sich in durchlichtmikroskopischen Bildern (Kap. 6) mit dem anfangs schmalen, transparenten Streifen (Zone 1) identifizieren und mit Hilfe von Mikrosondenanalysen eindeutig als eisenarm charakterisieren. Bei andauerndem Ladungsdurchgang führt diese intermediäre, inhomogene Situation zu einer Divergenz der elektronischen und ionischen Teilstromdichten und damit früher oder später zu einer chemischen Umsetzung im Probeninneren (siehe Kap. 8.2). Das eisenarme Gebiet soll näherungsweise als kaum verunreinigtes MgO sowie als Zone mit diskreter Ausdehnung aufgefaßt werden. Es grenzt in Richtung zur Anode hin an ein vorerst noch homogenes Magnesiowüstitgebiet (Zone 2).

Da die elektronische Überführung vom Eisengehalt abhängig ist (Kap. 8.1), wird sie im eisen-dotierten Gebiet größer als in der MgO-Zone vor der Kathode sein. Betrachtet man den Ladungstransport in der Richtung von Anode zu Kathode, so findet an der gedachten, inneren Phasengrenze zwischen diesen beiden Gebieten (ξ_1 in Abb. 8.9 a) ein Übergang von einem höheren, defektelektronischen Transportanteil im (Mg,Fe)O zu einem deutlich niedrigeren im MgO statt. Damit verbunden ist ein Anstieg des Sauerstoffpotentials, der jedoch nicht wie unter 8.2 diskutiert zu einer Freisetzung der nichtmetallischen Komponente in Form einer Porenbildung führt, sondern die Oxidation der an der Phasengrenze befindlichen Eisen(II)kationen und damit einhergehend eine MgFe_2O_4 -Spinellfällung bewirkt.

Es entsteht zunächst eine schmale Stelle im Kristall, die MgFe_2O_4 -Einschlüsse aufweist. Da sich im Zuge des Ausscheidungs Vorgangs der Übergang von höherer zu niedrigerer defektelektronischer Teilleitfähigkeit sukzessive weiter zur Anode hin verschiebt, wächst sich diese erste heterogene Linie mit der Zeit zu dem braunorangenen, hügel förmigen Gebiet (Zone 3) aus. Die Konzentration der Elektronenlöcher ist zwar im bereits oxidierten und MgFe_2O_4 -

haltigen Teil des Kristalls größer als im angrenzenden, einphasigen Magnesiowüstitbereich, jedoch wird der Kristallmatrix, in der die Transportprozesse hauptsächlich stattfinden, durch die Spinellausscheidung Eisen entzogen.

In MgO mit 1%-iger FeO-Dotierung beruht die elektronische Teilleitfähigkeit auf einem Hopping-Mechanismus von Defektelektronen, d.h. die Beweglichkeit der kleinen Polaronen (und damit die Höhe der Leitfähigkeit) hängen exponentiell von der Sprungweite als dem Abstand zwischen $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ - und $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\times}$ - Plätzen ab (vgl. Gl. (8-3)). Da sich der Fe-Molenbruch bei der MgFe_2O_4 -Fällung erheblich verringert, überwiegt der Einfluß des Sprungabstandes und die Leitfähigkeit der Defektelektronen im noch einphasigen Magnesiowüstit liegt höher als am Ort bereits erfolgter Oxidation und Ausscheidung. Geht man davon aus, daß die Beweglichkeit der Kationenleerstellen in nullter Näherung nicht vom Dotierungsgrad abhängt und die Oxidation der Eisenkationen nur eine geringe Konzentrationsänderung der Leerstellen mit sich bringt, so ist die ionische Teilleitfähigkeit hingegen in beiden Gebieten nahezu identisch. Damit findet trotz größerer Elektronenlochkonzentration in der heterogenen Zone an der Stelle der gedachten Phasengrenze (ξ_2 in Abb. 8.9 b) ein Wechsel von höherer zu niedrigerer defektelektronischer Überführungszahl statt. Der Ort der elektrochemisch induzierten, inneren Oxidation und MgFe_2O_4 -Ausscheidungsbildung bewegt sich mit der Zeit auf die anodische Kristallgrenze zu, und der oxidierte, heterogene Bereich dehnt sich dadurch immer mehr in derselben Richtung aus.

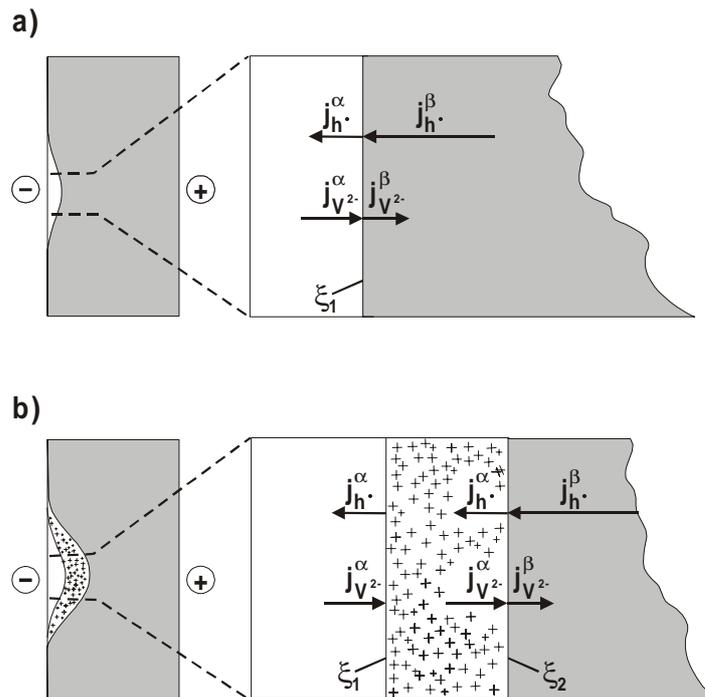


Abb. 8.9 Schematische Veranschaulichung der Verschiebung des Übergangs von hoher zu niedriger defekt-elektronischer Teilleitfähigkeit a) an der Grenze 1 zwischen homogenem Magnesiowüstitvolumen und eisenverarmtem Kristallgebiet b) an der Grenzfläche zwischen homogenem Magnesiowüstitvolumen und zweiphasigem Bereich

In die zwei formalen Ansätze des vorherigen Abschnitts 8.2 sind alle auftretenden Diffusionskoeffizienten als konstante, orts- bzw. zusammensetzungsunabhängige Faktoren eingegangen. Diese Vereinfachung muß zumindest für die Defektelektronen aufgegeben werden, wenn der elektronische Transport über einen Hopping-Mechanismus erfolgt und dieses Verhalten in der Rechnung Berücksichtigung finden soll.

Werden die kleinen Polaronen mit dreifach positiven B- bzw. Eisenkationen identifiziert und außerdem die Massenbilanz $c_{B^{2+}} + c_{B^{3+}} = c_{ges}$ berücksichtigt, dann folgt aus Gl. (8-2) die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu

$$D_h = (c_{ges} - c_h) \cdot \frac{u^0 \cdot RT}{F^2} \quad (8-34)$$

Durch Substitution dieses Ausdrucks für D_h in die Flußgleichung (8-11) ergibt sich eine nichtlineare Differentialgleichung.

$$\begin{aligned}
 W &=: \frac{c_{\text{ges}} \cdot u^0 \cdot RT}{F^2} & X &=: \frac{u^0 \cdot RT}{F^2} \\
 Y &=: \frac{c_{\text{ges}} \cdot u^0 \cdot \nabla\phi}{F} & Z &=: \frac{u^0 \cdot \nabla\phi}{F} \\
 -W \cdot \nabla c_h + X \cdot c_h \cdot \nabla c_h - Y \cdot c_h + Z \cdot c_h^2 &= j_h & & (8-35)
 \end{aligned}$$

Nimmt man u^0 und $\nabla\phi$ konstant an, dann läßt sich die Gleichung zwar separieren und elementar integrieren, jedoch nicht nach $c_h = f(z)$ explizit umstellen.

$$z + \frac{X \cdot \ln(Zc_h^2 - Yc_h - j_h)}{2Z} + \frac{2W \cdot \operatorname{arctanh}\left(\frac{2Zc_h - Y}{\sqrt{4j_h Z + Y^2}}\right)}{\sqrt{4j_h Z + Y^2}} - \frac{XY \cdot \operatorname{arctanh}\left(\frac{2Zc_h - Y}{\sqrt{4j_h Z + Y^2}}\right)}{\sqrt{4j_h Z + Y^2} \cdot Z} + k_6 = 0 \quad (8-36)$$

Mit diesem Ergebnis könnte sich wie unter Abschnitt 8.2 ein analoges Vorgehen zur Ermittlung von c_h, z -Graphiken nschließen. Jedoch soll hier eine formale Lösung des Transport- und Reaktionsproblems nicht weiter verfolgt werden, sondern die Diskussion qualitativ bleiben.

Die Bildsequenz der Abb. 6.2 bzw. in der schematisierten Wiedergabe der Abb. 6.3 läßt erkennen, daß sich nicht nur der Ort der inneren Oxidation und Spinellfällung mit der Zeit weiter zur anodischen Kristallgrenze verschiebt (Stelle ξ_2 in Abb. 8.9 b). Auch der unmittelbar an die Kathode anschließende, eisenentleerte Bereich dehnt sich – wenngleich langsamer – immer weiter aus, indem sich die Grenze zum „heterogenen Hügel“ (Linie bei ξ_1 in Abb. 8.9 a und b) stetig in anodischer Richtung bewegt. Ein solches Wachstum der eisenarmen Zone auf Kosten des zweiphasigen, oxidierten Gebiets erfordert die Auflösung der MgFe_2O_4 -Spinellausscheidungen in dieser Region. Die Auflösung ist allerdings nicht Folge eines Reduktionsprozesses, sondern das Resultat des in der Matrixphase der heterogenen Zone weiterhin stattfindenden Entmischungsvorgangs. Die MgFe_2O_4 -Partikel kann man als Bodenkörper eingebettet in einer Eisen(III)-gesättigten Magnesiowüstitmatrix und damit als Fe^{3+} -Reservoir auffassen. Wie in Kapitel 7 ausführlich diskutiert, besteht im Magnesiowüstit zwischen darin verbliebenen dreiwertigen Eisenionen $\text{Fe}_{\text{Mg}}^\bullet$ und Kationenleerstellen V_{Mg}'' eine starke, anzie-

hende Kraft. Bei andauernder Gleichstrombelastung führt diese attraktive Wechselwirkung dazu, daß Eisenkationen und Leerstellen quasi als Dimerassoziante mit einer relativ zum ungestörten MgO-Gitter einfach negativen Überschlußladung zur Anode wandern. Durch diesen Abtransport des Eisens in der Matrix wird das Löslichkeitsgleichgewicht gestört, das in Bezug auf die Fe^{3+} -Ionen zwischen Spinelleinschlüssen und Magnesiowüstitphase besteht. Die zwischen kathodischer Kristallgrenze und oxidiertem Zone befindliche, homogene, eisenarme Schicht kann keine Eisenionen nachtransportieren. Folglich reagiert das System mit einer Nachlieferung aus dem Fe-Speicher – den Spinellpartikeln –, um den Gleichgewichtszustand zu erhalten, solange, bis die Einschlüsse schließlich aufgelöst sind.

Bei teilweise von außen voroxidierten Magnesiowüstitmischkristallen tritt das wesentliche Prinzip der elektrochemisch getriebenen, inneren Festkörperreaktionen als Folge von örtlich verschiedenen, elektronischen und ionischen Überführungszahlen auf zweierlei Art besonders deutlich hervor. Werden solche initial aber nicht räumlich durchgehend heterogenen Proben dem elektrochemischen Experiment unterzogen, so findet ohne zusätzliche, ausgeprägte Entmischung sowohl eine Oxidation als auch eine Reduktion im Kristallinneren statt. Bei der Betrachtung der Abb. 6.7 a und b erkennt man, daß auf der Kathoden zugewandten Seite hinter dem Übergang von oxidiertem Randbereich zu dem noch einphasigen Probenvolumen der „heterogene Hügel“ in bekannter und oben beschriebener Weise aufwächst (Abb. 8.10 a).

Der Eisengehalt in der Matrixphase des bereits vor dem Anlegen der Spannung oxidierten Randstreifens ist gering gegenüber dem zunächst noch verbliebenen Magnesiowüstitkern. An der Grenze (Stelle ξ_3 in Abb. 8.10 a) erfolgt ein Wechsel von hoher zu niedriger defektelektronischer Leitfähigkeit und damit einhergehend eine Oxidation und MgFe_2O_4 -Ausscheidungsbildung. Auf der gegenüberliegenden, der Anode zugewandten Probenhälfte liegen die Verhältnisse in bezug auf die Polung der Zelle bzw. in bezug auf die Richtung des elektrischen Feldes in umgekehrter Weise vor. Der heterogene Randbereich schließt an die Anode an, und es findet an der Grenzfläche zum noch einphasigen Probeninneren ein Übergang von niedriger zu hoher Teilstromdichte der Elektronenlöcher statt. Dementsprechend setzt hier eine elektrochemisch induzierte Reduktion und damit verbunden eine Auflösung der durch die äußere Oxidation vorab eingebrachten Spinellpartikel ein. Aus dem durchlichtmikroskopischen Bild der Abb. 6.7 b kann man erkennen, daß sich die homogene (Mg,Fe)O-Phase halbkreisförmig in den oxidierten Randbereich hinein ausdehnt. Wie im vorigen Ab-

schnitt kurz beschrieben worden ist, besteht beim elektrochemischen Experiment mit anfangs homogenen Kristallproben die Ursache für die Zunahme der eisenentleerten Schicht, die sich unmittelbar vor der Kathode ausbildet, in einem Abtransport von Eisenkationen in anodischer Richtung. Anders dagegen kann die nun diskutierte Auflösung der vorab im oxidierten Raandstreifen vorhandenen $MgFe_2O_4$ -Einschlüsse nicht über den parallel ablaufenden Entmischungsprozeß begründet werden, da aus der angrenzenden, homogenen $(Mg,Fe)O$ -Phase der Probenmitte fortwährend Eisenionen nachgeliefert werden können. Daher muß die Auflösung der Spinellpartikel hier durch einen Abfall des Sauerstoffpotentials und somit aufgrund eines Reduktionsvorgangs hervorgerufen werden.

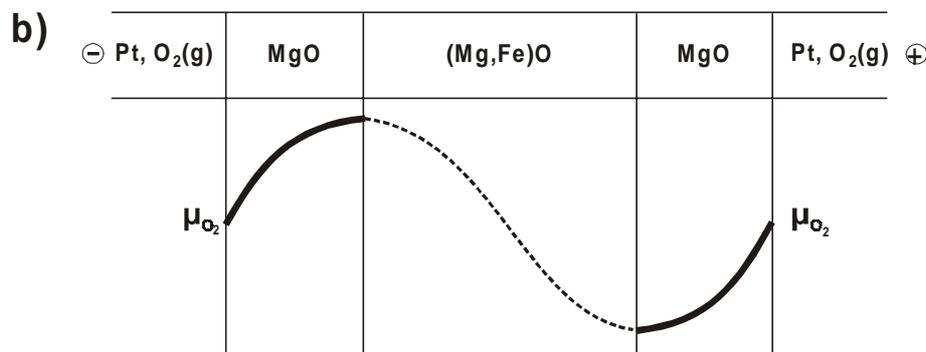
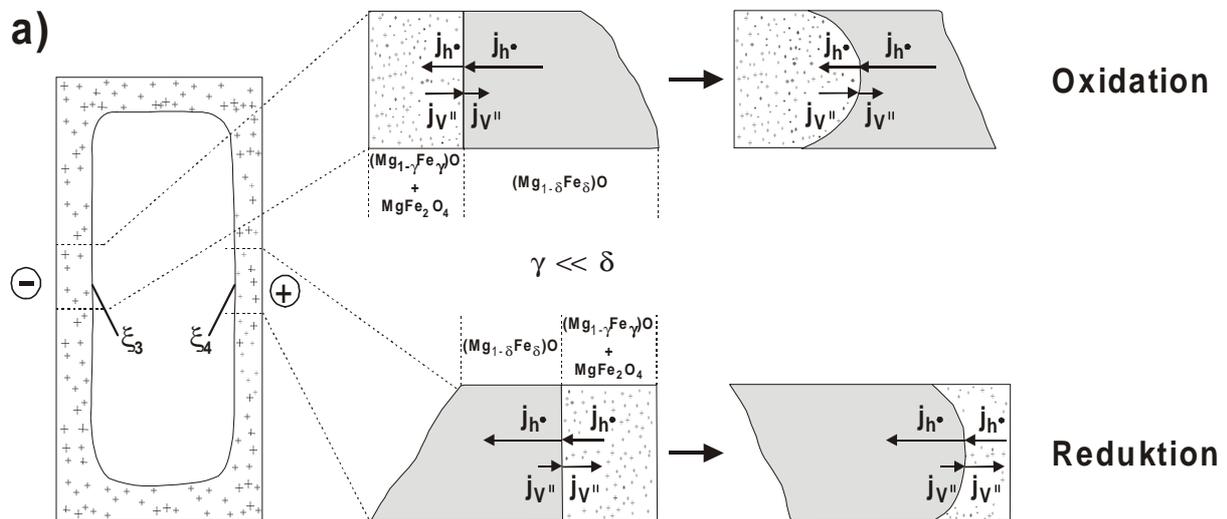


Abb. 8.10 a) Schematische Verdeutlichung des Oxidations- und des Reduktionsvorgangs als Folge der Divergenz der einzelnen Teilflüsse an den beiden inneren „Phasengrenzlinien“ b) schematischer Verlauf des chemischen Potentials der nichtmetallischen Kristallkomponente O_2 bei der gleichstrombelasteten, elektrochemischen Kette $- Pt, O_2(g) \mid AO \mid (A_{0,99}B_{0,01})O \mid Pt, O_2(g) +$

Anders als es vereinfacht in diesem Kapitel wiedergegeben wird, finden die Vorgänge von Entmischung und inneren, elektrochemisch induzierten Festkörperreaktionen nicht zeitlich separiert, sondern parallel und im Wechselspiel miteinander statt, womit unter Umständen eine Musterbildung einhergehen kann. Dieses Kapitel hat sich mit den Prozessen elektrochemisch getriebener, innerer Redoxreaktionen beschäftigt, wogegen im vorherigen die Vorgänge einer Kationenentmischung behandelt worden sind. Auf diese dargestellten Zusammenhänge wird zurückgegriffen, wenn im nächsten Kapitel nach Erklärungsansätzen für die Entstehung der experimentell beobachteten periodischen Strukturen (vgl. Kap. 6.2) gesucht werden soll.

Kapitel 9

Periodisches Ausscheidungsmuster im elektrochemischen Transportexperiment

Sogenannte Phänomene der Selbstorganisation und dissipative Strukturen kommen in der Natur sehr häufig vor. In der Regel sind sie ein Merkmal von Systemen in einem weit vom Gleichgewicht entfernten Zustand. Durch die starke Auslenkung vom thermodynamisch stabilen Punkt kann der Begriff des lokalen Gleichgewichts im Hinblick auf die ablaufenden Relaxationsprozesse strenggenommen nicht mehr angewendet werden, und die mathematische Beschreibung solcher Vorgänge ist oftmals durch nichtlineare Zusammenhänge gekennzeichnet. Ein Gleichungssystem, das das spezielle Transportverhalten des ternären Systems (Mg,Fe)O unter dem Einfluß eines starken elektrischen Feldes charakterisiert, soll erst an späterer Stelle untersucht und sich primär um ein phänomenologisch modellhaftes Verständnis zur Entstehung der beobachteten, periodischen Struktur bemüht werden. Der entwickelte Erklärungsvorschlag wird dann unter verschiedenen Gesichtspunkten an den experimentellen Beobachtungen zu prüfen sein.

9.1 Modellvorstellung zur Entstehung der periodischen Struktur

Auf der Kristallseite, an der das niedrigere elektrische Potential anliegt, findet im Polarisationsexperiment unter reduzierender, äußerer Gasatmosphäre weder eine Kationenentmischung noch eine darauf räumlich und zeitlich folgende, elektrochemisch induzierte Oxidation statt. Dennoch kommt es auch bei diesen Versuchsbedingungen in Anodennähe zur Entwicklung des in Abschnitt 6.2 beschriebenen Musters aus abwechselnd angeordneten zweiphasigen und homogenen bzw. eisenreichen und eisenverarmten Streifen (vgl. Abb. 6.14). Offenbar ist die Ausbildung dieser periodischen Struktur nicht an die beiden anderen Vorgänge geknüpft und läßt sich deshalb unabhängig von ihnen behandeln und diskutieren.

Wird das elektrochemische Experiment allerdings in Luft durchgeführt und werden dabei zuvor vollständig mit der äußeren Umgebung äquilibrierte und durchoxidierte Ausgangskristalle eingesetzt, so entstehen die regelmäßigen Ausscheidungsbander nicht (vgl. Abb. 6.13). Man kann aus dieser Beobachtung schließen, daß die Entwicklung der Struktur an einen von Null verschiedenen Gradienten des chemischen Potentials der Defektelektronen bzw. der Kristallkomponente Sauerstoff gebunden ist. Den Ausgangspunkt der Diskussion soll daher ein Sauerstoffaktivitätsprofil bilden, das vom Kontakt zur Pt-Anode aus ins Kristallinnere hin abfällt. Ein Wechselspiel zwischen den Vorgängen der Entmischung und der elektrochemisch getriebenen Oxidation und Reduktion sowie den kinetischen Prozessen der Keim- und Ausscheidungsbildung stellt den konzeptionellen Rahmen der Überlegungen dar.

a) Ausgangssituation bei t_0 , Entwicklung des ersten Ausscheidungsbandes

Auch bei noch vollständig einphasigen, d.h. nicht voroxidierten Ausgangskristallen besteht bezüglich des Sauerstoffpotentials eine inhomogene Anfangssituation, die sich mit Beginn der Strombelastung einstellt. Im Fall der unter reduzierender Gasatmosphäre durchgeführten Versuche entsteht sie durch die an der Anode ablaufenden Elektrodenprozesse. Bei den Experimenten in Luft wird sie zusätzlich dazu von der gegenüber dem Kristallvolumen hohen Sauerstoffaktivität der Umgebung hervorgerufen. Der genaue Wert des chemischen Potentials der Komponente Sauerstoff – das dem chemischen Potential der Defektelektronen proportional ist ($1/2 O_2 = O_O^\times + 2 h^\bullet$) – an der Kristallgrenze zur Anode muß willkürlich gewählt werden, da

die Elektrodenkinetik nicht bekannt ist. Qualitativ wird es zu Versuchsbeginn jedoch am anodischen Probenrand ($z=0$) am höchsten sein und ins Kristallvolumen hin abfallen, so wie es in Abb. 9.1 a schematisch skizziert ist. Daneben ist in die Graphik als gestrichelte, horizontale Linie dasjenige Sauerstoffpotential eingetragen, das bei den vorgegebenen Bedingungen von Druck und Temperatur eingestellt ist, wenn der gemischte Spinell MgFe_2O_4 mit einer Magnesiowüstitphase thermodynamisch koexistiert, deren Kationenzusammensetzung derjenigen entspricht, wie sie die in den Versuchen eingesetzten Kristallproben mit $x_{\text{FeO}}=10^{-2}$ besitzen (vgl. Kap. 3). Innerhalb des Streckenintervalls von 0 bis ξ^0 (Abb. 9.1) liegt der Verlauf des Sauerstoffpotentials über diesem Gleichgewichtswert ($\mu_{\text{O}_2}^0$). Nach thermodynamischen Gesichtspunkten sollte damit in diesem Probenabschnitt die Spinellbildung erfolgen und das Kristallgebiet vom einphasigen in den zweiphasigen Zustand übergehen. Man muß jedoch berücksichtigen, daß Ausscheidungsreaktionen in Festkörpersystemen sehr häufig einer erheblichen Keimbildungsbarriere unterliegen. Dieser Sachverhalt ist bereits in Abschnitt 4.2 im Zusammenhang mit dem dort diskutierten Liesegangphänomen erwähnt worden. Die kinetische Hemmung führt dazu, daß MgFe_2O_4 -Spinelleinschlüsse in der Magnesiowüstitmatrix spontan erst oberhalb eines kritischen Übersättigungswerts $\mu_{\text{O}_2}^*$ entstehen. Der Kristallbereich von 0 bis ξ_0 mit sofortiger Ausscheidungsbildung ist in Abb. 9.1a schraffiert dargestellt. Durch die dort vorherrschende hohe Übersättigung wird damit hinter dem Kontakt zur Anode bereits innerhalb einer kurzen Zeitspanne nach Versuchsbeginn t_0 die Spinellphase in diesem Probenabschnitt ausgeschieden, und der in der Magnesiowüstitmatrix verbleibende Eisengehalt fällt infolgedessen nahezu auf Null ab (vgl. Kap. 3.2). Das erste heterogene Ausscheidungsband B0 hat sich gebildet.

b) Entwicklung der ersten entmischten Zone und des zweiten Ausscheidungsbandes

Da der Zusammenhang zwischen Keimbildungsrate und Übersättigung nicht durch eine Stufenfunktion beschrieben wird, sondern sich eine exponentielle Abhängigkeit annehmen läßt (vgl. Kap. 4.2), findet die Entwicklung der Spinellpartikel – wenngleich mit deutlich verminderter Geschwindigkeit – auch bei Sauerstoffaktivitäten statt, die niedriger als der Schwellenwert $\mu_{\text{O}_2}^*$ liegen (gepunktete Zone in Abb. 9.1a). An den ersten periodischen Streifen B1 schließt sich zunächst eine Region an, in der die Keim- und Ausscheidungsbildung aufgrund der dort vorherrschenden kleineren Sauerstoff- bzw.

der dort vorherrschenden kleineren Sauerstoff- bzw. Defektelektronenübersättigung langsamer erfolgt und die daher zum Zeitpunkt t_0 noch eine wesentlich höhere Eisenmenge im Magnesiowüstit aufweist. Der Volumenanteil der MgFe_2O_4 -Partikel ist sehr gering. Er kann bei einer Gesamtdotierung des Kristalls von $x_0=10^{-2}$ maximal 2 % betragen, so daß fast ausschließlich die Matrixphase für den Ladungstransport verantwortlich ist. Folglich ändern sich bei ξ_0 die Transporteigenschaften des Systems, die maßgeblich von dem Eisengehalt der transportwirksamen Magnesiowüstitphase bestimmt werden (vgl. Kap. 8.1). Das Verhältnis von defekt-elektronischer zu ionischer Überföhrungszahl $t_{h^{\bullet}}/t_{v^{2-}}$ nimmt in z-Richtung an dieser Stelle sprunghaft zu. Durch die andauernde Gleichstrombelastung muß daher das Sauerstoffpotential in der Umgebung sukzessive absinken und diese elektrochemisch getriebene Reduktion mit einer teilweisen bis vollständigen Auflösung der Spinelleinschlüsse einhergehen, die sich in der Zone des partiellen Ladungswechsels befinden (vgl. Kap 8).

Blieben die aus den MgFe_2O_4 -Partikeln in die Matrixphase übergehenden Fe-Kationen am Ort der Freisetzung liegen, dann würde sich die Reduktionsfront mit fortschreitender Versuchszeit immer weiter in Richtung auf die Anode zu in das erste Ausscheidungsband B0 hineinschieben und die darin vorhandenen Spinellteilchen wieder auflösen; so wie in gleicher Weise im elektrochemischen Experiment mit vorwegoxidierten Kristallproben der äußere, heterogene Randstreifen in der Umgebung der Anode vollständig reduziert und zurückgebildet wird (vgl. Kap. 6.2, Abb. 6.7). Man muß aber beachten, daß sich sowohl vor als auch hinter der Unstetigkeitsstelle ξ_0 jeweils ein (wenngleich verschieden stark ausgeprägt) heterogener Kristallbereich befindet. Daher kann der Unterschied im Resteisengehalt der Magnesiowüstitphase, der für die Leitfähigkeitseigenschaften des Probenabschnitts verantwortlich ist, zwischen beiden Gebieten nicht groß sein. Insofern läßt sich annehmen, daß die Divergenz der elektronischen bzw. der ionischen Teilstromdichte über ξ_0 hinweg gering und wegen $\nabla j_i = -\dot{r}_i$ auch die Geschwindigkeit der elektrochemisch induzierten Reduktion klein sein wird. Sind die Reaktions- und Auflösungsprozesse auf einer ähnlichen Zeitskala angesiedelt, wie der Kationentransport, d.h. ist die Freisetzungsrate von Eisenionen aus den Spinellteilchen gleich hoch (oder niedriger) wie ihr durch die Gleichstrombelastung bedingter Abtransport, dann kommt es um die Stelle ξ_0 herum nach und nach zu einer Entmischung des Kristallbezirks: Aus dem Ausscheidungsband B0 kann kein Eisen in z-Richtung nachgeliefert werden, da in diesem heterogenen

Gebiet die in der Matrix verbliebenen Eisenkationen weit überwiegend im dreifach positiven Valenzzustand vorliegen. Sie sind daher entweder nahezu unbeweglich oder werden aufgrund ihrer effektiv negativen Überführungsladung zur Anode transportiert, sofern sie mit einer Kationenleerstelle assoziiert vorliegen (vgl. Kap. 7). Bei großen elektrischen Potentialgradienten ($E \geq 40 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) [73] überwiegt die Kraftwirkung des Feldes den Einfluß eines möglicherweise zusätzlich vorhandenen Aktivitätsgefälles bei weitem, und die hinter ξ_0 nach und nach reduzierten und in die Matrixphase übergehenden zweifach positiven Eisenionen werden zur Kathode hin abwandern. Sie besitzen eine höhere Beweglichkeit als die Mg^{2+} -Ionen (vgl. Kap. 7.3.2), mit denen sie um den Kationenleerstellenfluß konkurrieren, so daß sich am Ort ξ_0 ein erster, eisenverarmter Kristallstreifen entwickelt. Im Zuge dieses Entmischungsvorgangs sinkt der Dotierungsgehalt in dem Bereich hinter ξ_0 bis auf einen Wert ab, der demjenigen entspricht, den die Matrixphase des vorgelagerten Ausscheidungsbandes B0 aufweist (oder der sogar noch unter diesem liegen kann). Dadurch besitzen schließlich beide benachbarten Zonen dasselbe Verhältnis von defektelektronischer zu ionischer Überführungszahl. Der heterogene Kristallabschnitt B0 wird von dem an ihn sich auf kathodischer Seite anschließenden, entmischten Streifen somit gewissermaßen vor Reduktion und Auflösung geschützt.

Das reduzierte und aus der entleerten Zone abtransportierte Eisenoxid befindet sich zunächst zwischen dem entstandenen eisenarmen Gebiet und einem Probenbereich, der aufgrund der bereits zu Beginn vorherrschenden Sauerstoffübersättigung zum Teil zweiphasig ist. Am Wendepunkt ξ_0' , d.h. am stetigen Übergang vom nahezu eisenfreien MgO zum noch dotierungshaltigen Abschnitt des einphasigen Zwischenbereichs sinkt das chemische Potential des Sauerstoffs bei Stromdurchgang vorerst weiter ab, wodurch allerdings keine beobachtbare Veränderung der Kristallumgebung mehr verbunden ist, da die Spinelleinschlüsse hier bereits aufgelöst sind. Beim Wechsel von der homogenen und eisenhaltigen zur angrenzenden, bereits heterogenen Region ξ_0'' hingegen findet als Folge des plötzlich abfallenden Eisengehalts in der transportwirksamen Matrixphase ein Übergang von höherer zu niedrigerer defektelektronischer Teilleitfähigkeit statt. Das Sauerstoffpotential nimmt beständig zu und damit auch die Keim- und Ausscheidungsbildung.

Möglicherweise wird diese elektrochemisch getriebene Oxidation im *in situ* Experiment durchlichtmikroskopisch allerdings erst sichtbar, wenn der kritische Übersättigungswert $\mu_{\text{O}_2}^*$

erreicht ist und die Fällung massiv einsetzt. Die Dichte der Spinellpartikel des in kathodischer Richtung anschließenden Probenvolumens ist zu gering, um sich lichtmikroskopisch durch Färbung oder Kontrast von einer durchgehend homogenen Phase abzuheben. Daher läßt sich die über die Gleichstrombelastung erzwungene und auf die Ausscheidungsbildung zeitlich folgende Reduktion und Auflösung der locker verteilten Einschlüsse des kathodisch benachbarten Bereichs sowie der Vorgang der Kationenentmischung und die Entwicklung der nächsten eisenentleerten Zone auf diese Weise nicht mitverfolgen. Lediglich das jeweils plötzliche Hinzukommen eines weiteren Ausscheidungsbandes ist im Heiztischexperiment unmittelbar erkennbar.

Nimmt man an, daß die Oxidations- und Fällungsrate ungefähr der Wanderungsgeschwindigkeit der Fe^{2+} -Ionen, die aus dem vorgelagerten, eisenverarmenden Streifen abgeführt werden, entspricht, so findet eine Bewegung der Reaktionsfront in anodischer Richtung nicht statt, sondern sie verbleibt stationär bei der Position ξ_0'' , und der erste eisenentleerte Kristallabschnitt verbreitert sich mit der Zeit bis zu ihr hin. Der Oxidationsprozeß ist mit der Entstehung des zweiten Ausscheidungsbandes B1 beim Zeitpunkt t_3 abgeschlossen, wenn in der Umgebung von ξ_0'' durch die Spinellausscheidung der Eisengehalt der Matrixphase so weit abgefallen ist, bis er dem Wert der vorgelagerten, nahezu dotierungsfreien, entmischten Region entspricht und damit beide Abschnitte dieselben Transporteigenschaften aufweisen.

c) Entwicklung der zweiten eisenverarmten Zone und des dritten Ausscheidungsbandes

Der Probenbereich, in dem die Spinellfällung aufgrund des hohen, elektrochemisch aufgebauten Sauerstoffdrucks forciert erfolgt, geht auf der kathodischen Seite bei ξ_1 zunächst wieder in eine Zone mit kontinuierlicher und deutlich weniger ausgeprägter Keimbildung über. Die Situation an der Stelle ξ_1 entspricht damit im wesentlichen derjenigen, wie sie zum Zeitpunkt t_0 bei ξ_0 bestanden hat: Die nahezu eisenfreie Matrixphase des zweiten Ausscheidungsbandes B₂ grenzt an ein noch FeO-dotiertes Magnesiowüstitgebiet mit wenigen Spinelleinschlüssen. Als Folge des Wechsels von niedriger zu höherer defektelektronischer Teilleitfähigkeit bei gleichzeitiger Divergenzfreiheit der Gesamtstromdichte setzt am Ort des Übergangs ξ_1 ein nunmehr zweiter Reduktions- und Auflösungs Vorgang ein, der wiederum von einer Katione-

entmischung begleitet wird. Es entwickelt sich eine einphasige, eisenhaltige Zwischenregion, die bei ξ_1'' in ein heterogenes Kristallvolumen mit geringerer defektelektronischer Überföhrungszahl hineinläuft, so daß es an dieser Stelle zu einer elektrochemisch induzierten Oxidation des im MgO gelösten Eisenoxids kommt und dieses in Form des gemischten Spinells ausgeschieden wird. Hiermit entsteht das dritte Ausscheidungsband.

Im Intervall von ξ_1 bis ξ_1'' führt nunmehr der beinahe bis zur vollständigen Abwanderung des Eisens andauernde Entmischungsprozeß zur Entstehung des zweiten eisenarmen Streifens, der die beiden Ausscheidungsbänder B1 und B2 voneinander trennt.

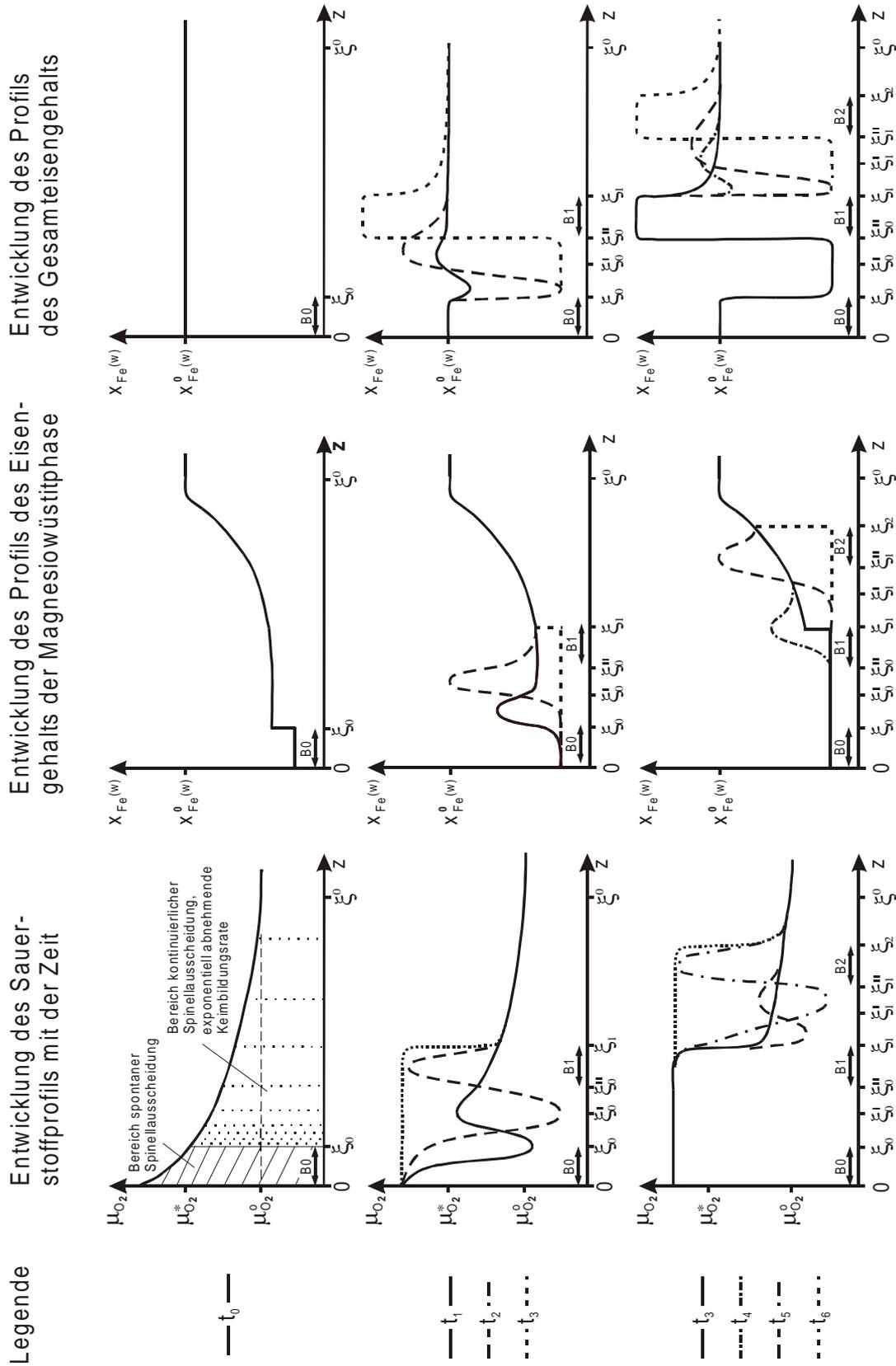


Abb. 9.1 Modellvorstellung zur Entstehung der periodischen Ausscheidungsstruktur. Schematisch ist die zeitliche Entwicklung des Profils des Sauerstoffpotentials, des Fe-Gehalts in der Magnesiowüstitmatrixphase und des über die Spinell- und die Matrixphase gemittelten Fe-Konzentration dargestellt

Durch mehrfache Wiederholung der Abfolge von Reduktion, Kationenentmischung und Oxidation läßt sich ein ausgedehntes, periodisches Muster konstruieren, sofern im Probenvolumen bis kurz vor die kathodische Kristallgrenze ein hohes Sauerstoffpotential ($\mu_{\text{O}_2} > \mu_{\text{O}_2}^0$) vorherrscht. Da selbst in großer Nähe zur Kathode Spinellpartikel vorhanden sind (vgl. z.B. Abb. 6.2a-c), ist diese Vorbedingung im Experiment offenbar in jedem Fall erfüllt und die hier entwickelte Modellvorstellung somit prinzipiell in der Lage, die Entstehung der periodischen Struktur in den Wesenszügen zu erklären.

Hält man sich in der Argumentation eng an die Skizzen der Abb. 9.1, dann wird die mit der Anfangsbedingung t_0 eingestellte Verlaufsform des Sauerstoffpotentials im Probenabschnitt mit $z > \xi_1$ bis zum Zeitpunkt t_3 durch die vorangegangene Entwicklung des ersten oxidierten und des ersten eisenverarmten sowie des zweiten oxidierten Streifens nicht beeinflußt, d.h. hinter ξ_1 besteht bei t_3 eine niedrigere Sauerstoffaktivität bzw. ein höherer Eisengehalt in der Matrixphase als zu Beginn (t_0) kurz hinter ξ_0 . Demzufolge ist die Divergenz der Teilstromdichten bei ξ_1'' größer und die zweite elektrochemisch erzwungene Reduktion sollte somit im Vergleich zur ersten schneller erfolgen. Da die Resteisenkonzentration im Magnesiowüstit in allen gebildeten Ausscheidungsbändern B_i jeweils denselben Wert besitzt und gleichzeitig das zu den Zeitpunkten $t_{i,3}$ ($i=0,1,2,\dots$) vor dem Einsetzen eines nächstfolgenden Reduktionsvorgangs noch unveränderte Dotierungsprofil des angrenzenden Probenvolumens (bis zur Stelle ξ^0) monoton ansteigt (vgl. Abb. 9.1), müßte sich diese Beschleunigung der Reduktionsgeschwindigkeit gleichsam für jeden weiteren Zyklus von Oxidation, Reduktion und Entmischung ergeben. Hingegen zeigen die *in situ* Experimente, daß sich die Zeitspanne, die zwischen dem Auftreten zweier benachbarter, brauner Streifen B_i und B_{i+1} liegt, nicht ändert. Es sind mehrere Argumente denkbar, um diesen Widerspruch aufzuheben und die Modellvorstellung mit diesem Versuchsergebnis in Übereinstimmung zu bringen. Sie sollen an dieser Stelle mangels experimenteller Hinweise nebeneinander ohne Bewertung angeführt werden.

1. Mit der Zeit kann ein kontinuierlicher Ausgleichsvorgang dazu führen, daß das gesamte Kristallvolumen bis kurz vor die kathodische Probengrenze langsam auf das hohe Sauerstoffpotential des anodischen Randwerts angehoben wird (vgl. [4]). Damit wäre es mög-

- lich, daß es bei $t_{(i+1)3}$ am Ort ξ_{i+1} denselben Wert aufweist, wie nach der Bildung des jeweils zuvor entstandenen Ausscheidungsbandes bei t_{i3} an der Stelle ξ_i .
2. Es muß das Fortschreiten der Versuchsdauer mitberücksichtigt werden, wenn man davon ausgehen will, daß der Abfall der Sauerstoffaktivität im noch nicht mit dem periodischen Muster durchzogenen Probenabschnitt unverändert dem Anfangsprofil bei t_0 entspricht. Am Ort ξ_{i+1} erfolgt der betrachtete Reduktionsvorgang zu dem gegenüber ξ_i und t_{i3} späteren Moment $t_{(i+1)3}$, so daß trotz geringerer Sauerstoffübersättigung und Keimbildungsrate der in der Magnesiowüstitmatrix verbleibende Resteisengehalt möglicherweise bis dahin auf einen ebenso niedrigen Wert abgesunken ist, wie er beim früheren Zeitpunkt t_{i3} kurz hinter dem vorhergehenden, anodennäheren Ausscheidungsband bestanden hat. D.h. die jeweils zu Beginn eines neuen Reduktionsvorgangs bei ξ_i vorhandene Stufe im Verlaufprofil des Eisengehalts der Magnesiowüstitphase ist stets ungefähr gleich hoch. Damit ist auch die Divergenz der defektelektronischen Teilstromdichte an diesen Unstetigkeitsstellen immer gleich groß und die Geschwindigkeit der einsetzenden Reduktion von Mal zu Mal konstant.
 3. Die wiederholt mit den Zeitpunkten t_{i3} auftretende Differenz im Resteisengehalt erhöht sich mit jedem Zyklus, wenn man anders als unter 2. annimmt, daß neben dem Profil des Sauerstoffpotentials zugleich auch der Verlauf der Eisenkonzentration der Magnesiowüstitmatrixphase in dem Kristallvolumen, in dem noch keine periodische Ausscheidungsbildung stattgefunden hat, unverändert der Anfangssituation bei t_0 entspricht. Die Reduktionsgeschwindigkeit steigt jeweils an. Andererseits wird der Abfall im Resteisengehalt, der an den Stellen ξ_i'' den Oxidationsprozeß bedingt, in diesem Fall bei jedem neuen Durchgang entsprechend kleiner, so daß sich die beiden Reaktionsvorgänge unter Umständen zu einer konstant bleibenden Gesamtperiode ergänzen.

Auch die folgende Frage erfordert zusätzliche Diskussion. Weshalb löst sich ein vor dem elektrochemischen Experiment durch Temperung des Kristalls in Luftatmosphäre eingebrachter, heterogener Randstreifen - anders als in der Modellvorstellung zur Entstehung der periodischen Struktur die Ausscheidungsbänder an den Übergängen ξ_i - hinter der Anode zunächst wieder vollständig auf und setzt sich nicht unmittelbar in das regelmäßige Muster fort?

Man kann vermuten, daß im Polarisationsexperiment mit im Randbereich oxidierten Proben die Ausgangssituation eine andere ist. In diesem Fall wird der durch die Voroxidation von der Außenseite ins Kristallinnere eingestellte Abfall des Sauerstoffpotentials sehr viel steiler verlaufen. An der in den Abbildungen 4.2b und 4.5b mit ξ'' bezeichneten Stelle bzw. bei der Position ξ_3 in Abb. 8.10 a grenzt der oxidierte, äußere Saum an ein noch vollständig einphasiges und ausscheidungsfreies Probenvolumen. An diesem inneren Übergang wird die Stufe im örtlichen Verlauf der in der Magnesiowüstitphase verbliebenen Eisenkonzentration wesentlich stärker ausgeprägt sein als verglichen mit der Stelle ξ_0 in Abb. 9.1, an der sie durch den Wechsel von spontaner zu zeitlich kontinuierlicher Keim- und Ausscheidungsbildung entsteht. Unter ähnlich hoher Gesamtstrombelastung läuft daher die elektrochemisch erzwungene Reduktion bei teilweise voroxidierten Proben mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit ab. Demgegenüber bleibt der über die Ionenflüsse (deren diffusive Anteile im Verhältnis zum Driftbeitrag bei den hohen angelegten Feldern vernachlässigbar sind) vermittelte Entmischungsprozeß von diesen veränderten Anfangsbedingungen unbeeinflusst und erfolgt jeweils gleich schnell. Die beiden kinetischen Vorgänge Reduktion und Entmischung finden während des elektrochemischen Experiments mit voroxidierten Ausgangskristallen auf zwei verschiedenen Zeitskalen statt, so daß sich in der Umgebung der Unstetigkeitsstelle (ξ'' in Abb. 4.2 b und 4.5 b, ξ_3 in Abb. 8.10 a) kein eisenarmer Streifen ausbilden und ein stetiges Fortschreiten der elektrochemisch getriebenen Reduktion in anodischer Richtung unterbinden bzw. blockieren kann. Somit werden die vorab eingebrachten Spinelleinschlüsse des heterogenen Saums auf der anodischen Probenseite zunächst vollständig wieder aufgelöst. Es bleibt ein einphasiger, nahezu homogener Kristallbereich zurück, aus dem heraus die periodische Struktur entsteht (vgl. Bildsequenz in Abb. 6.11) – und zwar gemäß der entwickelten Modellvorstellung, nachdem sich durch die Elektrodenprozesse und deren Kinetik ein in das Kristallvolumen flacher abfallendes Profil der Sauerstoff- bzw. der Defektelektronenaktivität eingestellt hat.

9.2 Formaler Ansatz

Für die formale Beschreibung der Transport- und Reaktionserscheinungen im ternären System $(\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}$ unter Gleichstrombelastung soll davon ausgegangen werden, daß ein stationärer Zustand, bei dem sich die vier Variablen $(\varphi, x_{\text{h}^{\bullet}}, x_{\text{Fe}(\text{w})}, x_{\text{Fe}^{3+}})$ nicht mehr mit der Zeit

ändern, sondern nur noch vom Ort z abhängen, grundsätzlich existiert und daß er zudem auch eingestellt sei. In diesem Fall stellen alle auftretenden Teilchenflüsse Konstanten dar (die im weiteren mit c_1 bis c_4 bezeichnet werden sollen), und das Problem vereinfacht sich bei eindimensionaler Betrachtung auf die Untersuchung eines Systems aus gewöhnlichen Differentialgleichungen.

In den nachstehenden Formulierungen werden folgende Abkürzungen für die verschiedenen Molenbrüche der Bauelemente und der Sauerstoffaktivität verwendet.

$$x_{h^\bullet} =: h \quad \text{Defektelektronen; } \frac{dx_{h^\bullet}}{dz} =: h'$$

$$x_{\text{Fe}^{2+}} =: Z \quad \text{zweiwertige Eisenkationen in der Magnesiowüstitphase; } \frac{dx_{\text{Fe}^{2+}}}{dz} =: Z'$$

$$x_{\text{Fe}^{3+}} =: D \quad \text{dreiwertige Eisenkationen in der Magnesiowüstitphase; } \frac{dx_{\text{Fe}^{3+}}}{dz} =: D'$$

$$x_{\text{Fe}(w)} =: B \quad \text{Gesamtmolenbruch der Eisenkationen in der Magnesiowüstitmatrix; } \frac{dx_{\text{Fe}(w)}}{dz} =: B'$$

$$a_{\text{O}_2} =: a \quad \text{Sauerstoffaktivität}$$

Wohingegen bei der isolierten Behandlung des Entmischungsverhaltens ein Ansatz ausreichend ist, der nur die drei kationischen Flüsse j_A , j_Z und j_D berücksichtigt (vgl. Kap. 7.5), müssen nun auch elektrochemisch induzierte Reaktionen miteinbezogen werden, so daß der Defektelektronenfluß als relevante Transportgleichung hinzukommt. Die verschiedenen Kreuzkoeffizienten zwischen Kationen und Defektelektronen L_{hA} , L_{hZ} und L_{hD} werden vernachlässigt, da sich die Transportmechanismen dieser beiden Teilchenklassen grundlegend unterscheiden, d.h. sich nicht über dieselben, mobilen (Defekt-)Spezies vermitteln. Allerdings soll in die übrigen Transportkoeffizienten eine Sauerstoffaktivitäts- und damit Defektelektronenkonzentrationsabhängigkeit eingehen (vgl. Kap. 7.5 und A 7.8).

Mit der Annahme, daß Korrelationseffekte zwischen den einzelnen Kationenflüssen ausschließlich auf elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungen zurückgehen, kann der gemischte Transportkoeffizient zwischen Magnesium- und zweifach positiven Eisenionen unberück-

sichtigt bleiben ($L_{AZ}=0$). Zudem ist aufgrund der großen Verdünnung, in der die Dotierungsionen überhaupt vorliegen, die Vereinfachung gerechtfertigt, daß zwischen dem Fluß zwei- und dreifach positiven Eisens keine gegenseitige Einflußnahme stattfindet. Die Wahrscheinlichkeit ist sehr gering, daß sie beide gleichzeitig als nächste Nachbarn zu einer Kationenleerstelle auftreten, um die sie infolge ihres Transportmechanismus konkurrieren. Damit entfallen in den Flußgleichungen auch die zu L_{ZD} proportionalen Glieder, so daß insgesamt Korrelationseffekte nur zwischen Magnesium- und den dreiwertigen Eisenkationen einbezogen werden müssen und man folgendes Gleichungssystem erhält

$$\begin{aligned}
 j_h &= -\frac{L_{hh} \cdot RT}{h} \cdot h' - L_{hh} F \cdot \varphi' = c_1 \\
 j_A &= \frac{L_{AA} \cdot RT}{1-B} \cdot B' - \frac{L_{AD} \cdot RT}{D} \cdot D' - (2L_{AA} + 3L_{AD}) F \cdot \varphi' = c_2 \\
 j_Z &= -\frac{L_{ZZ} \cdot RT}{B-D} \cdot B' + \frac{L_{ZZ} \cdot RT}{B-D} \cdot D' - 2L_{ZZ} F \cdot \varphi' = c_3 \\
 j_D &= -\frac{L_{AD} \cdot RT}{1-B} \cdot B' - \frac{L_{DD} \cdot RT}{D} \cdot D' - (2L_{AD} + 3L_{DD}) F \cdot \varphi' = c_4 \quad (9-1)
 \end{aligned}$$

Nach der im vorherigen Abschnitt (Kap. 9.1) entwickelten Modellvorstellung zur Entstehung der periodischen Ausscheidungsstruktur zeichnet sich der stationäre Zustand nicht nur durch zeitlich unveränderliche, sondern auch örtlich konstante Konzentrationsverläufe für die Sauerstoffaktivität und für den Gesamteisengehalt in der transportwirksamen Magnesiowüstitmatrix aus (vgl. Abb. 9.1b und c bei t_3 bzw. t_6). Sind diese beiden thermodynamischen Variablen also vorgegeben, so ist (bei p und T) zudem das Verhältnis von zwei- zu dreifach positiven Eisenkationen in der Magnesiowüstitphase eindeutig festgelegt und damit ebenfalls unabhängig von der Stelle im Kristall konstant. Bei gleichbleibendem Dotierungsgehalt ändern sich die Transporteigenschaften nicht, wodurch auch der Potentialabfall φ' im stationären Zustand eine Konstante darstellt. Demzufolge ergibt sich für keine der im Gleichungssystem (9-1) auftretenden Veränderliche ein periodischer Verlauf. Lediglich die über $MgFe_2O_4$ -Spinell- und Magnesiowüstitphase gemittelte Eisen(gesamt)konzentration weist nach der Modellvorstellung für den stationären Zustand ein periodisches Profil auf. Diese wird in dem Ansatz (9-1) jedoch nicht erfaßt, da sich alle vier Gleichungen nur auf die Magnesiowüstitphase beziehen. Durch Konstruktion einer hypothetischen Matrixphase soll der gemittelte Eisengehalt dennoch

mit $x_{\text{Fe}(w)}$ bzw. B identifiziert werden. Zunächst sei dazu angenommen, daß alles im Spinell gebundene Eisen bei jedem Sauerstoffpotential im dreiwertigen Valenzzustand vorliegt. Die Koexistenz beider Phasen bzw. das Vorliegen der Spinelleinschlüsse soll ferner ignoriert und ihr Eisengehalt der Magnesiowüstitmatrix zugeschlagen werden. Die Konzentration dreifach positiver Fe-Kationen in dieser gedachten Einheitsphase setzt sich dann aus zwei Beiträgen zusammen: 1. dem tatsächlich im Magnesiowüstit vorhandenen Resteisengehalt mit einer mobilen, eventuell an eine Kationenleerstelle assoziierten Fe^{3+} -Spezies und 2. dem aus den MgFe_2O_4 -Partikeln stammenden Anteil, wobei hier die Fe-Ionen faktisch unbeweglich sind, da sie sich eigentlich fixiert in den Spinellausscheidungen befinden. Die Kapazität der Magnesiowüstitphase für dreiwertiges Eisen ist sehr gering (vgl. Kap. 3). Daher lassen sich die beweglichen gegenüber den immobilen Fe^{3+} -Ionen vernachlässigen und damit im Gleichungssystem (9-1) wegen $L_{\text{DD}}=0$ und $L_{\text{AD}}=0$ $j_{\text{D}}=c_4=0$ setzen. Man erhält den modifizierten Ansatz

$$\begin{aligned} j_{\text{h}} &= -\frac{L_{\text{hh}} \cdot \text{RT}}{h} \cdot h' - L_{\text{hh}} F \cdot \varphi' = c_1 \\ j_{\text{A}} &= \frac{L_{\text{AA}} \cdot \text{RT}}{1 - B} \cdot B' - 2L_{\text{AA}} F \cdot \varphi' = c_2 \\ j_{\text{Z}} &= -\frac{L_{\text{ZZ}} \cdot \text{RT}}{B - D} \cdot B' + \frac{L_{\text{ZZ}} \cdot \text{RT}}{B - D} \cdot D' - 2L_{\text{ZZ}} F \cdot \varphi' = c_3 \end{aligned} \quad (9-2)$$

Da die beiden Koeffizienten L_{DD} und L_{AD} gleich Null sind, entfällt die Flußgleichung der dreifach positiven Eisenkationen für die Bestimmung der vier Variablen (φ , x_{h} , $x_{\text{Fe}(w)}$, $x_{\text{Fe}^{3+}}$).

Andererseits steht der Massenwirkungsbruch der Reaktion



zur Verfügung, für den mit der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K_3 näherungsweise

$$a^{1/2} \cdot Z^2 = \frac{1}{K_3} \quad \text{bzw.} \quad a^{1/2} \cdot (B - D)^2 = \frac{1}{K_3} \quad (9-4)$$

geschrieben werden kann. Der Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaktivität und dem Molenbruch der Defektelektronen ergibt sich mit K_4 über das Massenwirkungsgesetz der Reaktion



so daß sich die dreiwertigen Eisenkationen D durch

$$D = B - \sqrt{\frac{K_4}{K_3}} \cdot \frac{1}{h} \quad (9-6)$$

ersetzen lassen (da $D < B$ gelten muß, ist die zweite Lösung der quadratischen Gleichung aus (9-4) mit dem positiven Vorzeichen vor der Wurzel physikalisch nicht sinnvoll). Für die Ortsableitung der Fe^{3+} -Konzentration ergibt sich damit

$$D' = B' + \sqrt{\frac{K_4}{K_3}} \cdot \frac{1}{h^2} \cdot h' \quad (9-7)$$

und das Differentialgleichungssystem läßt sich folgendermaßen schreiben

$$j_h = -\frac{L_{hh} \cdot RT}{h} \cdot h' - L_{hh} F \cdot \varphi' = c_1$$

$$j_A = \frac{L_{AA} \cdot RT}{1 - B} \cdot B' - 2L_{AA} F \cdot \varphi' = c_2$$

$$j_Z = \frac{L_{ZZ} \cdot RT}{h} \cdot h' - 2L_{ZZ} F \cdot \varphi' = c_3 \quad (9-8)$$

Für den Transport der Defektelektronen soll ein Hopping-Mechanismus angenommen werden. Nach Kap. 8.1 könnte der Koeffizient L_{hh} dann über den in der Magnesiowüstitphase vorhandenen Gesamteisengehalt sowie den darin vorliegenden Molenbrüchen zwei- und dreiwertiger

Eisenkationen formuliert werden (vgl. Gl. 8-9). Allerdings wird in dem modifizierten Gleichungssystem Gl.(9-2) bzw. Gl.(9-8) mit $x_{\text{Fe}^{3+}} =: (D)$ der über Spinellausscheidungen und Matrixphase gemittelte Gehalt dreifach positiver Eisenionen bzw. mit $x_{\text{Fe}(w)} =: (B)$ die gemittelte Gesamtkonzentration bezeichnet und der Anteil der tatsächlich nur im Magnesiowüstit befindlichen Fe^{3+} -Ionen dabei vernachlässigt. Dadurch läßt sich in L_{hh} für die Beweglichkeit der kleinen Polaronen nur noch die exponentielle Abhängigkeit von der Sprungweite berücksichtigen. Die Sprungweite wird von dem Dotierungsgehalt der Matrixphase bestimmt, der bei den getroffenen Vereinfachungen allein dem Molenbruch der zweiwertigen Eisenkationen entspricht. Die übrigen Einflußfaktoren werden zu einem unbekanntem Parameter κ zusammengefaßt

$$L_{\text{hh}} = \kappa \cdot \exp[0.05 \cdot (B - D)]^{-1/3} \quad (9-9)$$

In Kapitel 7.5 und A 7.8 ist die Sauerstoffabhängigkeit der beiden Transportkoeffizienten L_{AA} und L_{ZZ} unter dem Gesichtspunkt von Korrelationseffekten diskutiert worden, die auf mögliche Assoziatbildung zurückgehen. Um Konsistenz mit den vorgenommenen Vereinfachungen zu wahren ($j_{\text{D}}=0$, Projektion der in den Spinellausscheidungen fixierten Fe^{3+} -Ionen auf die Magnesiowüstitphase und kein aus der Matrixphase selbst stammendes, dreiwertiges Eisen), können diese gefundenen Ausdrücke hier nicht verwendet werden, da sie sich aus der Überlegung herleiten, daß im Magnesiowüstit vorliegende, dreiwertige Eisenionen Wechselwirkungen zu Kationenleerstellen eingehen. Die beiden Koeffizienten werden daher wie gewohnt über

$$\begin{aligned} L_{\text{AA}} &= \frac{D_{\text{A}} \cdot V_{\text{M}} \cdot A}{RT} = \frac{D_{\text{A}} \cdot V_{\text{M}} \cdot (1 - B)}{RT} \\ L_{\text{ZZ}} &= \frac{D_{\text{Z}} \cdot V_{\text{M}} \cdot Z}{RT} = \frac{D_{\text{Z}} \cdot V_{\text{M}} \cdot (B - D)}{RT} \end{aligned} \quad (9-10)$$

ersetzt, wobei D_{A} bzw. D_{Z} näherungsweise konzentrations- und sauerstoffunabhängige Diffusionskoeffizienten darstellen, die als Anpassungsparameter im Bereich der Spannweite der Literaturwerte (vgl. Kap. 7.3.3) variiert werden sollen.

Das angestrebte Ziel wäre, mit Hilfe numerischer Methoden zeigen zu können, daß nach Substitution der Konstanten R, T, V_M und K_3 bei geeigneter Wahl der Fitparameter $K_4, \kappa, D_A, D_Z, c_1, c_2$ und c_3 mindestens eine periodische Lösung für B existiert. Für die numerische Integration ist es zunächst nötig, das aufgestellte Differentialgleichungssystem (Gl. 9-8) in die Standardform

$$\begin{pmatrix} \phi' \\ h' \\ B' \end{pmatrix} = A^{-1} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \text{ zu überführen, d.h. die Inverse der Koeffizientenmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} -L_{hh}F & -\frac{L_{hh}RT}{h} & 0 \\ -2L_{AA}F & 0 & \frac{L_{AA}RT}{1-B} \\ -2L_{ZZ}F & \frac{L_{ZZ}RT}{h} & 0 \end{pmatrix} \quad (9-11)$$

zu bestimmen. Sie lautet

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3L_{hh}F} & 0 & -\frac{1}{3L_{ZZ}F} \\ \frac{2 \cdot h}{3L_{hh}RT} & 0 & \frac{h}{3L_{ZZ}RT} \\ -\frac{2(1-B)}{3L_{hh}RT} & \frac{1-B}{L_{AA}RT} & -\frac{2(1-B)}{3L_{ZZ}RT} \end{pmatrix} \quad (9-12)$$

Es zeigt sich jedoch, daß aufgrund der mathematischen Dreidimensionalität des Problems das System nicht global in der Phasenebene visualisiert werden kann, und daß es wegen der Größe des Parameterraumes (sieben Faktoren müssen sinnvoll angepaßt werden) nicht ohne weiteres möglich ist, spontan periodische Lösungen zu finden.

Als Rückblick über dieses abschließende Kapitel soll deshalb noch einmal betont werden, daß der Akzent des entworfenen Erklärungsansatzes zum Entstehungsvorgang der periodischen Ausscheidungsstruktur im Polarisationsversuch bei den mechanistischen Vorstellungen liegt. Diese lassen sich nur durch weitere, verfeinerte Experimente überprüfen. Eine Entmischung eines zuvor homogenen Kristalls ist die Voraussetzung für das Zustandekommen einer elektrochemisch getriebenen, inneren Reaktion. Eine solche Reaktion führt in jedem Fall zur partiellen Zersetzung des Festkörpers und zu einer Ausscheidungsbildung. Zwangsläufig erhöht

sich damit rückwirkend der Inhomogenitätsgrad, wodurch andererseits die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion wiederum zunimmt. Will man auf der Grundlage dieser Selbstverstärkung der beiden Prozesse Entmischung und innere Elektrolyse ein generelleres Verständnis für die Entstehung periodischer Ausscheidungsmuster im elektrochemischen Transportexperiment herauskristallisieren, so ist eine weiterreichende Analyse und Diskussion des Phänomens ebenso nötig wie auch an anderen Festkörpersystemen experimentell gewonnene Hinweise.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Überlegungen sollen nur als Deutungsvorschlag verstanden werden und als solcher die Untersuchungen und Argumentationen der vorliegenden Arbeit abrunden. Alles in allem zeigen die Ergebnisse, daß die auf Kristalle und Steine übertragene lyrische Sehnsucht nach Dauer und Statik von diesen unter bestimmten Umständen enttäuscht wird und daß ein Titel wie „Lebender Kristall“ [91] keinesfalls zwei gegensätzliche und unvereinbare Begriffe miteinander kombiniert.

Anhang

A1 Potentialverläufe ($\nabla\mu_{h^{\cdot}}, \nabla\mu_{v^{2-}}$) bei reversiblen Gas/Pt-Elektroden in einem halbleitenden Oxid

Die betrachteten Flußgleichungen lauten

$$\begin{aligned} j_{h^{\cdot}} &= -L_{h^{\cdot}} \nabla\eta_{h^{\cdot}} \\ j_{v^{2-}} &= -L_{v^{2-}} \nabla\eta_{v^{2-}} \end{aligned} \quad (\text{A-1})$$

Ersetzt man die phänomenologischen Transportkoeffizienten durch $L_i = \frac{\sigma_i}{z_i^2 F^2}$ mit σ_i der elektrischen Teilleitfähigkeit und z_i der Ladungszahl des jeweiligen Bauelements, so ergibt sich

$$\begin{aligned} j_{h^{\cdot}} &= -\frac{\sigma_{h^{\cdot}}}{F^2} \nabla\eta_{h^{\cdot}} = \frac{t_{h^{\cdot}}}{F} \cdot i_{\text{ges}} = \frac{\sigma_{h^{\cdot}}}{\sigma_{\text{ges}} F} \cdot i_{\text{ges}} \\ j_{v^{2-}} &= -\frac{\sigma_{v^{2-}}}{4F^2} \nabla\eta_{v^{2-}} = -\frac{t_{v^{2-}}}{2F} \cdot i_{\text{ges}} = -\frac{\sigma_{v^{2-}}}{2\sigma_{\text{ges}} F} \cdot i_{\text{ges}} \end{aligned} \quad (\text{A-2})$$

Dabei bezeichnet t_i die betreffende Überführungszahl, die sich mit der elektrischen Gesamtleitfähigkeit σ_{ges} über $t_i = \sigma_i / \sigma_{\text{ges}}$ formulieren läßt, und i_{ges} die Gesamtstromdichte, wobei $-\nabla\varphi \cdot \sigma_{\text{ges}} = i_{\text{ges}} = F(j_{h^{\cdot}} - 2j_{v^{2-}})$ gilt. Mit diesen Zusammenhängen resultiert aus (A-2) für die Gradienten der elektrochemischen Potentiale

$$\begin{aligned} \nabla\eta_{h^{\cdot}} &= F\nabla\varphi \\ \nabla\eta_{v^{2-}} &= -2F\nabla\varphi \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

und weiter, da $\nabla\eta_i = \mu_i + z_i F\nabla\varphi$

$$\begin{aligned} \nabla\mu_{h^{\cdot}} + F\nabla\varphi &= F\nabla\varphi \\ \nabla\mu_{v^{2-}} - 2F\nabla\varphi &= -2F\nabla\varphi \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

so daß $\nabla\mu_{h^{\cdot}} = 0$ und $\nabla\mu_{v^{2-}} = 0$ gelten muß.

A2 Berechnung der Gleichgewichtsmolenbrüche der Dimer- und Trimerassoziate in Abb. 7.3

Die beiden Assoziationsreaktionen, die Dimerbildung

$$B_A^\bullet + V_A'' = P'$$

$$K_D = \frac{[P']}{[B_A^\bullet] \cdot [V_A'']} \quad (\text{A-5})$$

und die Trimerbildung

$$2B_A^\bullet + V_A'' = P^x$$

$$K_T = \frac{[P^x]}{[B_A^\bullet]^2 [V_A'']} \quad (\text{A-6})$$

wobei zwischen den beiden Gleichgewichtskonstanten der Zusammenhang $K_T = \frac{K_D^{3/2}}{12}$ besteht, ergeben gemeinsam mit der Massenbilanz

$$x_B = [B_A^\bullet] + [P'] + 2[P^x] \quad (\text{A-7})$$

und der Elektroneutralitätsbedingung

$$0 = [B_A^\bullet] - [P'] - 2[V_A''] \quad (\text{A-8})$$

ein Gleichungssystem mit den zwei Unbekannten $[P']$ und $[P^x]$

$$K_D = \frac{[P']}{\left(\frac{1}{2}x_B - [P'] - [P^x]\right) \left(x_B - [P'] - [P^x]\right)}$$

$$K_D^{3/2} = \sqrt{12} \cdot \frac{[P^x]}{\left(x_B - [P'] - 2 \cdot [P^x]\right)^2 \left(\frac{1}{2}x_B - [P'] - 2 \cdot [P^x]\right)} \quad (\text{A-9})$$

Dieses Gleichungssystem wird für eine Reihe vorgegebener Gesamtdotierungsmolenbrüche x_B auf analytischem Weg mit Hilfe des Computerprogramms „Maple V Release 5“ nach $[P'] = f(x_B, K_D)$ und $[P^x] = f(x_B, K_D)$ gelöst.

A3 Formulierung der phänomenologischen Transportkoeffizienten über das Fünf-Frequenzen-Modell

Das Fünf-Frequenzen-Modell für verdünnte Systeme berücksichtigt Wechselwirkungen zwischen Kationen-leerstellen und (heterovalenten) Dotierungionen, wobei sich der Einfluß eines Dotierungions auf seine nächste Nachbarschaft begrenzen soll. Die phänomenologischen Transportkoeffizienten erhalten durch die Theorie die folgende Form

$$\begin{aligned} L_{AA} &= \lambda_{A1} [V_A^{\bullet}] + \lambda_{A2} [P'] \\ L_{BB} &= \lambda_{BB} [P'] \\ L_{AB} &= \lambda_{AB} [P'] \end{aligned} \quad (\text{A-10})$$

Die molbruchunabhängigen, sogenannten normierten Transportkoeffizienten λ_{ik} lassen sich über die fünf Sprungfrequenzen (ω_0, ω_4) darstellen (vgl. Abb. 7.4). Mit der vereinfachenden Annahme, daß $\omega_0 = \omega_4$ ist, ergeben sich folgende Ausdrücke [44]

$$\begin{aligned} \lambda_{A1} &= \frac{2r^2}{RT} \cdot \omega_0 \\ \lambda_{A2} &= \frac{r^2 \omega_1}{6RT} \left(4 + 14t_1 - \frac{2(3e_1 - 2)^2}{2e_2 + e_1 \cdot Y} \right) \\ \lambda_{BB} &= \frac{r^2 \omega_2}{6RT} \cdot \frac{2 + 7e_1 \cdot Y}{2 + 2e_2 + 7e_1 \cdot Y} \\ \lambda_{AB} &= \frac{r^2 \omega_2}{6RT} \cdot \frac{6e_1 - 4}{2 + 2e_2 + 7e_1 \cdot Y} \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

Dabei bezeichnen $r = \frac{a_{AO}}{\sqrt{2}}$ die Sprungweite mit der Gitterkonstanten des Matrixoxids a_{AO} . e_1 steht für den Quotienten ω_3/ω_4 und e_2 für ω_2/ω_4 . Desweiteren stellt Y , da $\omega_0 = \omega_4$ angenommen wird, eine Konstante mit einem Wert ca. von $Y = 0.736$ dar.

A4 Entmischungsparameter bei starken Bindungskräften zwischen dreifach positiven B-Dotierungionen und Kationenleerstellen

Für den Fall starker Assoziationsneigung kann im Ausdruck für den phänomenologischen Transportkoeffizienten der Matrixkationen L_{AA} der zu dem Gleichgewichtsmolbruch der Kationenleerstellen $[V_A^{\bullet}]$ proportionale Term vernachlässigt werden. Eine Substitution von $L_{AA} = \lambda_{A2} [P']$, $L_{BB} = \lambda_{BB} [P']$ und $L_{AB} = \lambda_{AB} [P']$ in den Entmischungsparameter (A-12) ergibt (A-13).

$$\varepsilon = \frac{x_A x_B (3L_{BB} + 2L_{AB})}{x_A L_{BB} - 2x_B L_{AB}} \quad (\text{A-12})$$

$$\varepsilon = \frac{x_A^2 \cdot x_B (3 \cdot \lambda_{BB} + 2 \cdot \lambda_{AB}) - x_A \cdot x_B^2 (2 \cdot \lambda_{A2} - 3 \cdot \lambda_{AB})}{x_A^2 \cdot \lambda_{BB} + x_B^2 \cdot \lambda_{A2} - 2x_A x_B \cdot \lambda_{AB}} \quad (\text{A-13})$$

Das Ersetzen von $x_A = 1 - x_B$ führt zusammen mit der Formulierung der λ_{ik} über die Sprungfrequenzen (A-11) und unter Vernachlässigung aller zu Potenzen von x_B proportionalen Terme zu

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{1}{6} - \frac{7}{4} Y \frac{\omega_3}{\omega_4} - \frac{\omega_3}{\omega_4} \right) \cdot x_B}{\left(-\frac{1}{2} + \frac{7}{12} Y \frac{\omega_3}{\omega_4} + \frac{\omega_3}{\omega_4} \right) \cdot x_B - \frac{7Y}{12} \cdot \frac{\omega_3}{\omega_4} - \frac{1}{2}} \quad (\text{A-14})$$

Damit wird $\varepsilon < 0$, wenn

$$\frac{\omega_3}{\omega_4} \leq \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{7Y + 4} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\omega_4}{\omega_3} \geq \frac{3}{2} (7Y + 4) \quad (\text{A-15})$$

Da Y wegen $\omega = \omega_4$ den Wert 0.736 besitzt, zeigt ein Vergleich mit (A-11), daß, wenn die Bedingung (A-15) erfüllt ist, λ_{AB} und damit auch L_{AB} ein negatives Vorzeichen erhalten und daß zudem auch gilt $|L_{AB}| > 3/2 \cdot L_{BB}$, so wie es in Abschnitt 7.3, Gl. (7-21) für einen negativen Entmischungsparameter gefordert wird.

Aufgrund des Zusammenhangs der Gleichgewichtskonstanten der Dimerbildung K_2 mit dem Sprungfrequenzverhältnis $K_2 = 12 (\omega_3/\omega_4)$ läßt sich die Aussage auch auf die thermodynamische Stabilität der Dimere beziehen. Der Entmischungsparameter wird dann negativ, wenn

$$K_2 > 18(7 \cdot Y + 4) \quad \text{bzw.} \quad K_2 > 165 \quad (\text{A-16})$$

Da außerdem die Beziehung $K_2 \approx 12 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{RT}\right)$ besteht, muß für die freie Reaktionsenthalpie ΔG_2 bzw. für ΔH_2 (falls außer der Konfigurationsentropie ein zusätzlicher Entropiebeitrag keine Rolle spielt) gelten, daß $|\Delta G_2|$ bzw. $|\Delta H_2| > 22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T$ ist, damit ein negativer Entmischungsparameter auftreten kann.

A5 Entmischungsparameter bei schwachen Bindungskräften zwischen dreifach positiven B-Dotierungsionen und Kationenleerstellen.

Für den Fall schwacher Bindung zwischen heterovalentem Dotierungsion und Kationenleerstelle können in erster Näherung alle Austauschfrequenzen zwischen Matrixkation A_A^\times und Leerstelle V_A'' einander gleichgesetzt werden [68], d.h. daß

$$\omega_0 = \omega_1 = \omega_3 = \omega_4 \quad (\text{A-17})$$

Das Verhältnis der beiden normierten Transportkoeffizienten $\lambda_{AB}/\lambda_{BB}$ wird durch diese Annahme zu einer Konstanten mit dem Wert 0.28.

Unter Berücksichtigung, daß in dem Ausdruck für L_{AA} (A-10) für den Fall schwacher Assoziationsneigung der zu dem Gleichgewichtsmolenbruch der Dimere $[P']$ proportionale Term vernachlässigt werden kann, erhält man aus Gl. (7-19) nach Erweiterung mit $1/L_{BB}$ und Ersetzen der phänomenologischen Transportkoeffizienten durch die Beziehungen (A-10) für den Entmischungsparameter ε

$$\varepsilon = \frac{x_A^2 \cdot x_B (3 + 0.56) - x_A \cdot x_B^2 \left(2 \frac{\lambda_{A1}}{\lambda_{BB}} \cdot \frac{[V_A'']}{[P']} - 0.84 \right)}{x_A^2 - x_B^2 \left(\frac{\lambda_{A1}}{\lambda_{BB}} \cdot \frac{[V_A'']}{[P']} \right) - 0.56 \cdot x_A \cdot x_B} \quad (\text{A-18})$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierungsreaktion

$$B_A^\bullet + V_A'' = P' \\ K_2 = \frac{[P']}{[B_A^\bullet] \cdot [V_A'']} = 12 \cdot \frac{\omega_4}{\omega_3} \quad (\text{A-19})$$

folgt nun $K_2 = 12$, da $\omega_4 = \omega_3$ ist. Zusammen mit der Massenbilanz

$$x_B = [B_A^\bullet] + [P'] \quad (\text{A-20})$$

und der Elektroneutralitätsbedingung

$$0 = [B_A^\bullet] = 2 \cdot [V_A''] - [P'] \quad (\text{A-21})$$

ergeben sich damit für die Gleichgewichtsmolenbrüche der Strukturelemente folgende Verknüpfungen

$$\frac{[V_A^*]}{[P^*]} = \frac{1}{12} \frac{1}{[B_A^*]} \quad (\text{A-22})$$

$$[B_A^*] = \frac{1}{4} x_B - \frac{1}{24} + (-) \frac{1}{24} \sqrt{36 \cdot x_B^2 - 36 \cdot x_B + 1} \quad (\text{A-23})$$

Wenn lediglich schwache, assoziative Bindungskräfte zwischen B^{3+} -Dotierungionen und Kationenleerstellen herrschen, kann das Verhältnis von λ_{A1} zu λ_{BB} vereinfacht über

$$\frac{\lambda_{A1}}{\lambda_{BB}} = 12 \cdot \frac{D_A^*}{D_B^* \cdot f} \quad (\text{A-24})$$

ersetzt werden [68], wobei D_A^* den Tracerdiffusionskoeffizient der A^{2+} -Matrixionen und D_B^* den Tracerdiffusionskoeffizient von B^{3+} -Dotierungionen in AO sowie $f = 0.781$ den Korrelationsfaktor für das fcc-Gitter bezeichnen. Nach Substitution dieser Beziehungen in den Ausdruck des Entmischungsparameters folgt zunächst

$$\varepsilon = \frac{3.56 \cdot x_A^2 \cdot x_B - x_A \cdot x_B^2 \left(\frac{2}{0.781} \cdot \frac{D_A^*}{D_B^*} \cdot \frac{1}{[B_A^*]} - 0.84 \right)}{x_A^2 + \frac{x_B^2}{0.781} \left(\frac{D_A^*}{D_B^*} \cdot \frac{1}{[B_A^*]} \right) - 0.56 \cdot x_A \cdot x_B} \quad (\text{A-25})$$

Wird $[B_A^*]$ durch (A-23) ersetzt und die Ungleichung $\varepsilon < 0$ für das Verhältnis $\frac{D_A^*}{D_B^*}$ mit $\frac{D_A^*}{D_B^*} > 0$ gelöst, erhält man $\varepsilon < 0$ für

$$\frac{D_A^*}{D_B^*} > \frac{6.5 \cdot 10^{-4} \cdot (-89 + 602 \cdot x_B + 89 \sqrt{36 \cdot x_B^2 + 1} - 408 \cdot x_B^2 - 68 \cdot x_B \sqrt{36 \cdot x_B^2 + 36 \cdot x_B + 1})}{x_B} \quad (\text{A-26})$$

Hieraus läßt sich weiter ableiten, daß für einen Dotierungsmolenbruch x_B in dem Intervall

$$0 < x_B > 9 \cdot 10^{-2} \quad (\text{A-27})$$

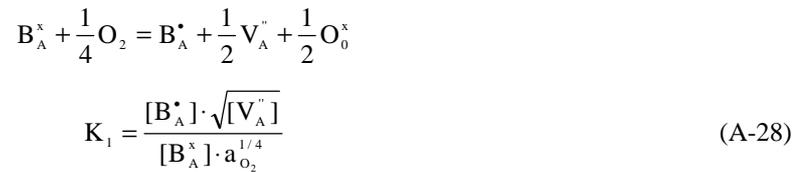
der Entmischungsparameter nur dann negativ werden kann, wenn das Verhältnis der Tracerdiffusionskoeffizien-

ten $\frac{D_A^*}{D_B^*} > 1$ ist, d.h. wenn die Matrixkationen gegenüber den Dotierungionen die schnellere Spezies darstellen.

A6 Vergleich der vier verschiedenen Defektmodelle mit den experimentellen Oxidationsgrad-Sauerstoffaktivität-Wertepaaren, die für das System (Mg,Fe)O von N. Hilbrand und M. Martin erhalten worden sind

Defektmodell 1

Das Defektmodell 1 geht davon aus, daß ausschließlich unassoziierte, dreiwertige B-Kationen und Kationen-leerstellen neben zweifach positiven B-Dotierungsionen vorliegen. Das Oxidationsgleichgewicht



ergibt zusammen mit der Massenbilanz

$$x_B = [B_A^x] + [B_A^\bullet] \quad (\text{A-29})$$

und der Elektroneutralitätsbedingung

$$[B_A^\bullet] - 2[V_A^{\prime\prime}] = 0 \quad (\text{A-30})$$

sowie dem Ausdruck für den Oxidationsgrad

$$\alpha = \frac{[B_A^\bullet]}{x_B} \quad (\text{A-31})$$

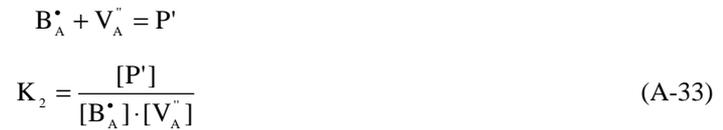
die Beziehung zwischen der Gleichgewichtssauerstoffaktivität und dem Oxidationsgrad zu

$$a_{O_2} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\alpha^6 \cdot x_B^2}{K_1^4 \cdot (\alpha - 1)^4} \quad (\text{A-32})$$

Die Gleichgewichtskonstante K_1 wird als Fitparameter so ausgesucht, daß die Gleichung eine möglichst gute Anpassung an die Meßpunkte ergibt. Für x_B wird stets der Wert $x_B = 0.01$ eingesetzt.

Defektmodell 2

Das zweite Modell sieht vor, daß zweifach positive B-Kationen im Gleichgewicht mit unassozierten, dreifach positiven B-Kationen und Kationenleerstellen sowie mit Dimerassoziaten vorliegen. Das Oxidationsgleichgewicht (A-28) und die Dimerbildungsreaktion



ergeben zusammen mit der Massenbilanz

$$x_B = [B_A^x] + [B_A^*] + [P'] \quad (\text{A-34})$$

und der Elektroneutralitätsbedingung

$$[B_A^*] - [P'] - 2 \cdot [V_A''] = 0 \quad (\text{A-35})$$

sowie dem Ausdruck für den Oxidationsgrad

$$\alpha = \frac{[B_A^*] + [P']}{x_B} \quad (\text{A-36})$$

den Zusammenhang für den Gleichgewichtsmolenbruch der Dimere zu

$$[P'] = \frac{3}{4} \alpha \cdot x_B + \frac{1}{2K_2} - \frac{1}{4 \cdot K_2} \sqrt{(\alpha \cdot x_B \cdot K_2)^2 + 12\alpha \cdot x_B \cdot K_2 + 4} \quad (\text{A-37})$$

Das positive Vorzeichen vor dem Wurzelterm ist physikalisch nicht sinnvoll. Um die Abhängigkeit des Oxidationsgrades von der Gleichgewichtssauerstoffaktivität allein über die Parameter K_1 , K_2 und x_B angeben zu können, muß dieser Ausdruck für $[P']$ in die folgende Beziehung substituiert werden

$$\log(\alpha \cdot x_B - [P']) + \frac{1}{2} \log\left(\frac{1}{2} \alpha \cdot x_B - [P']\right) = \log K_1 + \frac{1}{4} \log(a_{O_2}) + \log(x_B - \alpha \cdot x_B) \quad (\text{A-38})$$

Die Parameter K_1 und K_2 werden bei $x_B = 0.01$ wieder so gesucht, daß sich eine bestmögliche Anpassung des Modells an die experimentell ermittelten Datenpunkte ergibt.

Defektmodell 3

Dieses einfache Defektmodell ergibt sich durch die Annahme, daß alle dreifach positiven B-Kationen im neutralen Trimerkomplex assoziiert vorliegen. Das Oxidationsgleichgewicht



ergibt nun zusammen mit der Massenbilanz

$$x_B = [B_A^x] + 2 \cdot [P^x] \quad (\text{A-40})$$

und dem Ausdruck für den Oxidationsgrad

$$\alpha = \frac{2 \cdot [P^x]}{x_B} \quad (\text{A-41})$$

die Abhängigkeit zwischen Oxidationsgrad und Gleichgewichtssauerstoffaktivität zu

$$\alpha = \left(1 + \frac{1}{4 \cdot K_4 \cdot x_B \cdot a_{O_2}^{1/2}} \right) - \sqrt{\frac{8 \cdot K_4 \cdot a_{O_2}^{1/2} \cdot x_B + 1}{16 \cdot K_4^2 \cdot x_B \cdot a_{O_2}^{1/2}}} \quad (\text{A-42})$$

Das positive Vorzeichen vor dem Wurzelglied in dem Ausdruck für α ist physikalisch nicht sinnvoll. Wieder wird K_4 bei $x_B = 0.01$ so gewählt, daß der Zusammenhang möglichst gut an die über EXAFS-Messungen erhaltenen Werte angepaßt werden kann.

Defektmodell 4

Sowohl Dimere und Trimere als auch unassoziierte dreifach positive B-Kationen und Kationenleerstellen liegen neben zweifach positiven B-Ionen vor. Das Gleichungssystem besteht nun aus der Oxidationsreaktion (A-28), der Dimerbildung (A-33) und der Trimerbildung aus einem Dimer und einem weiteren B^{3+} -Kation



sowie der Massenbilanz

$$x_B = [B_A^x] + [B_A^\bullet] + [P'] + 2 \cdot [P^x] \quad (\text{A-44})$$

der Elektroneutralitätsbedingung (A-35) und dem Ausdruck für den Oxidationsgrad

$$\alpha = \frac{[B_A^\bullet] + [P'] + 2 \cdot [P^x]}{x_B} \quad (\text{A-45})$$

Die Lösung des Gleichungssystems, so daß sich die Abhängigkeit des Oxidationsgrades von der Gleichgewichtssauerstoffaktivität allein über die Parameter x_B , K_1 , K_2 und K_3 formulieren läßt, erfolgt mit dem Computerprogramm „Maple V Release 5“. Der resultierende Ausdruck ist sehr umfangreich, wird jedoch auf analytischem Weg erhalten. Bei $x_B = 0.01$ werden die drei verbleibenden Fitparameter K_1 , K_2 und K_3 so gewählt, daß sich wiederum eine möglichst gute Anpassung der Kurve ergibt.

A7 Entmischungsparameter unter Miteinbeziehung von Korrelationseffekten und einem Valenzwechsel des B-Dotierungsions von B^{2+} nach B^{3+}

Mit den Bezeichnungen A für A^{2+} -Matrixionen, Z für zweiwertige B-Dotierungsionen sowie D für dreifach ionisierte B-Kationen B^{3+} lautet das System der relevanten Flußgleichungen

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}} &= -L_{AA} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{AD} \nabla \eta_{D^{3+}} \\ j_{Z^{2+}} &= -L_{ZZ} \nabla \eta_{Z^{2+}} \\ j_{D^{3+}} &= -L_{AD} \nabla \eta_{A^{2+}} - L_{DD} \nabla \eta_{D^{3+}} \end{aligned} \quad (\text{A-46})$$

$L_{ZA} = 0$, da zwischen zwei zweiwertigen Kationen keine elektrostatischen Anziehungskräfte wirksam sind und deshalb angenommen werden soll, daß auch keine Korrelationseffekte auftreten. $L_{ZB} = 0$, da die beiden B-Kationen (Z^{2+} und D^{3+}) so verdünnt vorliegen, daß sie quasi nicht in die direkte Umgebung voneinander kommen (keine next-nearest neighbours). Durch Substitution der elektrochemischen Potentiale erhält man aus den Gleichungen (A-46)

$$\begin{aligned} j_{A^{2+}} &= -L_{AA} \left(\frac{RT}{x_A} \nabla x_A + 2F \nabla \varphi \right) - L_{AD} \left(\frac{RT}{x_D} \nabla x_D + 3F \nabla \varphi \right) \\ j_{Z^{2+}} &= -L_{ZZ} \left(\frac{RT}{x_Z} \nabla x_Z + 2F \nabla \varphi \right) \\ j_{D^{3+}} &= -L_{AD} \left(\frac{RT}{x_A} \nabla x_A + 2F \nabla \varphi \right) - L_{DD} \left(\frac{RT}{x_D} \nabla x_D + 3F \nabla \varphi \right) \end{aligned} \quad (\text{A-47})$$

Die Bedingung des stationären Zustandes weist die folgende Form auf

$$\frac{j_{A^{2+}}}{x_A} = \frac{j_{Z^{2+}} + j_{D^{3+}}}{x_Z + x_D} \quad (\text{A-48})$$

Einsetzen von (A-47) in (A-48) und Auflösung nach ∇_{x_A} ergibt

$$\begin{aligned} \nabla_{x_A} = & -2 \frac{L_{AA} \cdot x_A x_Z}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} & -2 \frac{L_{AA} \cdot x_A x_D}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} \\ & -3 \frac{L_{AD} \cdot x_A x_Z}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} & -3 \frac{L_{AD} \cdot x_A x_D}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} \\ & +2 \frac{L_{AD} \cdot x_A^2}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} & +2 \frac{L_{ZZ} \cdot x_A^2}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} \\ & +3 \frac{L_{DD} \cdot x_A^2}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} & \\ & - \frac{L_{AD} \cdot x_A}{L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \nabla_{x_D} & - \frac{L_{AD} \cdot x_A x_Z}{x_D (L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A)} \cdot \nabla_{x_D} \\ & + \frac{L_{ZZ} \cdot x_A^2}{x_Z (L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A)} \cdot \nabla_{x_Z} & + \frac{L_{DD} \cdot x_A^2}{x_D (L_{AA} \cdot x_Z + L_{AA} \cdot x_D - L_{AD} \cdot x_A)} \cdot \nabla_{x_D} \end{aligned} \quad (\text{A-49})$$

Gegenüber $F\nabla\varphi/RT$ sind die chemischen Potentialgradienten ∇_{x_Z} und ∇_{x_D} klein, so daß sich

$$\nabla_{x_A} = \frac{-2L_{AA}x_A(x_Z + x_D) - 3L_{AD}x_A(x_Z + x_D) + 2x_A^2(L_{ZZ} + L_{AD} + \frac{3}{2}L_{DD})}{L_{AA}(x_Z + x_D) - L_{AD} \cdot x_A} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} \quad (\text{A-50})$$

annähern läßt. Mit $x_B = x_Z + x_D$ und $x_A = 1 - x_B$ sowie bei Vernachlässigung aller zu x_B^2 proportionalen Terme folgt weiter

$$\nabla_{x_A} = \frac{-L_{AA}x_B + L_{AD}(2 - 7x_B) + L_{ZZ}(2 - 4x_B) + L_{DD}(3 - 6x_B)}{L_{AA} \cdot x_B - L_{AD}(1 - x_B)} \cdot \frac{F\nabla\varphi}{RT} \quad (\text{A-51})$$

Unter Vernachlässigung von x_B gegenüber den ganzzahligen Faktoren in den Klammern, d.h. $4x_B \ll 2$, $7x_B \ll 2$, $6x_B \ll 3$ und $x_B \ll 1$ ergibt sich nun

$$-\nabla_{x_A} = \nabla_{x_B} = \frac{-L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD})}{L_{AA} \cdot x_B - L_{AD}} \cdot \frac{F(-\nabla\varphi)}{RT} \quad (\text{A-52})$$

worüber sich der Entmischungsparameter ε gemäß

$$\varepsilon = \frac{-L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD})}{L_{AA} \cdot x_B - L_{AD}} \quad (\text{A-53})$$

formulieren läßt. Es gibt zwei Möglichkeiten, für die ε negative Werte annimmt

$$\begin{aligned} -L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD}) < 0 \wedge L_{AA} \cdot x_B - L_{AD} > 0 \\ |L_{AD}| > L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD} - \frac{1}{2}L_{AA}x_B \wedge L_{AD} < 0 \wedge L_{AA} \cdot x_B - L_{AD} > 0 \end{aligned} \quad (\text{A-54a})$$

oder

$$\begin{aligned} L_{AA} \cdot x_B - L_{AD} < 0 \wedge -L_{AA} \cdot x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD}) > 0 \\ L_{AD} > 0 \wedge L_{AD} > L_{AA} \cdot x_B \wedge -L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + \frac{3}{2}L_{DD}) > 0 \end{aligned} \quad (\text{A-54b})$$

Wenn $L_{AD} / L_{AA}x_B > 1$ werden könnte, so wäre implizit auch die Ungleichung $-L_{AA}x_B + 2(L_{AD} + L_{ZZ} + 3/2L_{DD}) > 0$ erfüllt, da die beiden Diagonaltransportkoeffizienten L_{ZZ} und L_{DD} stets positive Werte besitzen, und die zweite Möglichkeit (A-54b) würde einen negativen Entmischungsparameter prinzipiell zulassen. Andererseits kann sie ausgeschlossen werden, wenn sich zeigen ließe, daß unter den getroffenen Annahmen das Verhältnis von L_{AD} zu $L_{AA}x_B$ immer kleiner als eins bleibt. Dazu die folgende Überlegung: Der Kreuzkoeffizient L_{AD} wird seinen größten Wert haben, wenn alle B-Kationen im dreifach positiven Oxidationszustand vorliegen. Für diese Grenzwertbetrachtung ist es damit ausreichend, das System als AO mit B_2O_3 -Dotierung zu beschreiben, ohne einen möglichen Valenzwechsel der B-Kationen berücksichtigen zu müssen. Die Transportkoeffizienten können dann mit Hilfe des Fünf-Frequenzen-Modells formuliert werden (vgl. A-11). Da in dieser zweiten Möglichkeit, die zu einem negativen Entmischungsparameter führt (A-54b), zudem die Bedingung enthalten ist, daß der Kreuzkoeffizient L_{AD} positive Werte besitzt, kann das zu dem Gleichgewichtsmolenbruch der Dimerassoziate [P'] proportionale Glied in dem Ausdruck für L_{AA} (A-10) vernachlässigt werden – denn größer null kann L_{AD} nur werden, wenn lediglich schwache, anziehende Wechselwirkungen zwischen den Strukturelementen B_A^* und V_A'' bestehen. Unter diesen Umständen besitzt K_2 – die Reaktionskonstante der Dimerbildung – den Wert 12 (vgl. Abschnitt A5), und die Gleichgewichtsmolenbrüche der freien Kationenleerstellen $[V_A'']$ und der Defektpaare [P'] ergeben sich zu

$$\begin{aligned} [V_A''] &= -\frac{1}{4}x_B - \frac{1}{24} + \frac{1}{24}\sqrt{36 \cdot x_B^2 + 36 \cdot x_B + 1} \\ [P'] &= \frac{3}{4}x_B - \frac{1}{24} - \frac{1}{24}\sqrt{36 \cdot x_B^2 + 36 \cdot x_B + 1} \end{aligned} \quad (\text{A-55})$$

Neben dem von der Ortskoordinate abhängigen Gesamtmolenbruch der B^{3+} -Ionen x_B (mit der Näherung $[B_A^x] \approx 0$, $x_B = [B_A^*] + [P']$) hängt das Verhältnis

$$\frac{L_{AD}}{L_{AA} \cdot x_B} = \frac{1}{6} \frac{\omega_2 \left(\frac{3}{4} x_B + \frac{1}{24} - \frac{1}{24} \sqrt{36 \cdot x_B^2 + 36 \cdot x_B + 1} \right)}{\omega_0 \left(7.15 + 2 \frac{\omega_2}{\omega_0} \right) \left(-\frac{1}{4} x_B + \frac{1}{24} + \frac{1}{24} \sqrt{36 \cdot x_B^2 + 36 \cdot x_B + 1} \right) x_B} \quad (\text{A-56})$$

damit lediglich von den beiden Sprungfrequenzen ω_0 und ω_2 als unbekannte Parameter ab. Nimmt man wiederum vereinfacht an, daß das Ausmaß der Entmischung gering sein wird und setzt x_B an jeder Stelle im Kristall konstant mit dem ursprünglichen Dotierungsgehalt gleich ($x_B = 0.01$), so erhält man aus (A-56)

$$\frac{L_{AD}}{L_{AA} \cdot x_B} = \frac{1}{6} \frac{1.9 \cdot \omega_2}{\omega_0 \left(7.15 + 2 \frac{\omega_2}{\omega_0} \right)}, \text{ und der Zusammenhang } \frac{L_{AD}}{L_{AA} \cdot x_B} = f(\omega_0, \omega_2) \text{ läßt sich in einer dreidi-}$$

mensionalen Graphik darstellen, die deutlich zeigt, daß bei $x_B = 0.01$ für beliebig große, positive Beträge der Sprungfrequenzen der Wert 1 nicht erreicht wird. Die Einheiten der Achsen sind willkürlich gewählt.

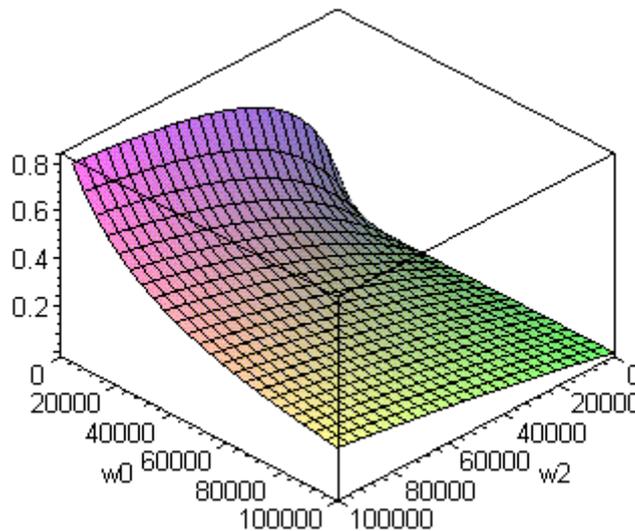
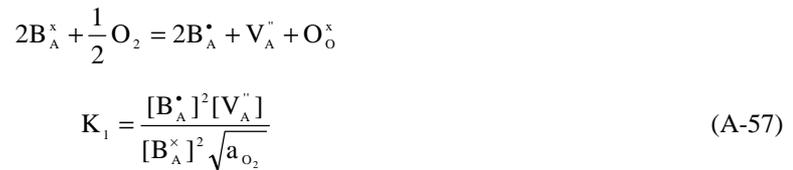


Abb. A.1 Das Verhältnis $\frac{L_{AD}}{L_{AA} \cdot x_B}$ in Abhängigkeit der beiden Sprungfrequenzen ω_0 und ω_2

A8 Sauerstoffabhängigkeit des Entmischungsparameters

Die in die Transportkoeffizienten eingehenden Gleichgewichtsmolenbrüche der Strukturelemente werden in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität über das thermodynamische Defektmodell wie folgt berechnet.

Oxidation:



(Die Gleichgewichtskonstante der Oxidation K_1 entspricht dem Quadrat der ebenfalls mit K_1 bezeichneten Gleichgewichtskonstanten in Gleichung (A-28).)

Assoziatbildung:



Massenbilanz:

$$x_B = [B_A^x] + [B_A^\bullet] + [P'] \quad (\text{A-34})$$

Elektroneutralitätsbedingung:

$$[B_A^\bullet] - 2[V_A''] - [P'] = 0 \quad (\text{A-35})$$

Über das aus diesen vier Beziehungen aufgespannte Gleichungssystem lassen sich die Molenbrüche der zweifach positiven B-Kationen $[B_A^x]$ sowie der freien Kationenleerstellen $[V_A'']$ und der Dimere $[P']$ zunächst durch die Assoziationskonstante K_2 und den Gleichgewichtsmolenbruch der freien B^{3+} -Ionen $[B_A^\bullet]$ angeben.

$$[B_A^x] = x_B - [B_A^\bullet] - [P'] \quad (\text{A-58a})$$

$$[P'] = \frac{K_2 [B_A^\bullet]^2}{K_2 [B_A^\bullet] + 2} \quad (\text{A-58b})$$

$$[V_A''] = \frac{[B_A^\bullet]}{K_2 [B_A^\bullet] + 2} \quad (\text{A-58c})$$

Um schließlich sämtliche Gleichgewichtsmolenbrüche mit Hilfe der beiden Parameter K_1 und K_2 sowie der Sauerstoffaktivität als der unabhängigen Variablen beschreiben zu können, muß das Gleichungssystem (A-58a)-(A-58c) nach $[B_A^*]$ aufgelöst werden.

$$K_1 = \frac{(K_2[B_A^*] + 2)[B_A^*]^3}{\sqrt{a_{O_2}} (-x_B K_2[B_A^*] - 2x_B + 2K_2[B_A^*]^2 + 2[B_A^*]^2)} \quad (A-59)$$

Angenommen das Produkt $K_2 \cdot [B_A^*]$ ist groß gegen 2, dann läßt sich durch Kürzen von $[B_A^*]^2$ der Grad des Polynoms von vier auf zwei reduzieren. Zur Abschätzung des Wertes von $K_2 \cdot [B_A^*]$ wird auf die Formulierungen der beiden Strukturelementmolenbrüche $[B_A^*]$ und $[P']$ über den Assoziationsgrad α zurückgegriffen, wie sie unter A6 für das Defektmodell 2 abgeleitet worden sind (A-37). Durch Substitution von (A-60) in (A-61)

$$[P'] = \frac{3}{4} \alpha \cdot x_B + \frac{1}{2} \frac{1}{K_2} - \frac{1}{4K_2} \sqrt{\alpha^2 x_B K_2^2 + 12\alpha \cdot x_B K_2 + 4} \quad (A-60)$$

$$[B_A^*] = \alpha \cdot x_B - [P'] \quad (A-61)$$

und Auflösen der Gleichung $K_2 \cdot [B_A^*] \leq 2$ nach α ergibt sich mit $x_B = 0.01$ für den Oxidationsgrad

$$\alpha \leq \frac{300}{K_2} \quad (A-62)$$

Übertragen auf die Sauerstoffaktivität bedeutet dies, daß das Produkt $K_2 \cdot [B_A^*]$ erst bei

$$a_{O_2} \leq 4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{1}{K_1^2 K_2^2 (K_2^2 - 600 \cdot K_2 + 9 \cdot 10^4)^2} \quad (A-63)$$

kleiner als 2 wird. Für das System (Mg,Fe)O, wobei in Bezug auf die allgemeine Schreibweise Mg den Platz von A, Fe von B und das Dimer $(Fe_{Mg}^* V_{Mg}')$ die Stelle von P' einnehmen, lassen sich die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 mit Hilfe von Literaturergebnissen eingrenzen: $K_1 = 3.7 \cdot 10^{-5} \exp(32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$ bzw. $K_1(900^\circ\text{C}) = 1.07 \cdot 10^{-3}$ [20], $K_2(900^\circ\text{C}) = 65015$ [20], $K_2(900^\circ\text{C}) = 4587 - 855650$ [über $K_2 \approx 12 \exp(\Delta H' / RT)$, $\Delta H' = 58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $\Delta H' = 109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [Kapitel 7.4.2, Tabelle 7.1]. Mit $K_1(900^\circ\text{C}) = 10^{-3}$ und $K_2(900^\circ\text{C}) = 65015$ wird der Wert des Produktes $K_2 \cdot [B_A^*]$ ab einem Oxidationsgrad von ca. $1.5 \cdot 10^{-1}$ und einer zugehörigen Sauerstoffaktivität, die niedriger als $\log a_{O_2} = -10$ ist, kleiner als 50 und kommt damit in die Nähe des Wertes 2. Die Sauerstoffaktivität von $a_{O_2} = 10^{-10}$ soll entsprechend als untere Grenze dafür festgelegt werden, daß der Faktor 2 gegenüber $K_2 \cdot [B_A^*]$ vernachlässigt werden kann.

$$K_1 = \frac{K_2 [B_A^*]^2}{a_{O_2}^{1/2} (2K_2 [B_A^*] - x_B K_2 + 2)^2} \quad (A-64)$$

Die Auflösung nach $[B_A^*]$ führt zu

$$\left([B_A^*] = \frac{1}{2} \frac{(4K_1 K_2 a_{O_2}^{1/2} + \sqrt{K_1 K_2 a_{O_2}^{1/2}})(x_B K_2 - 2)}{4K_1 K_2^2 - K_2} \right)$$

oder

$$[B_A^*] = \frac{1}{2} \frac{(4K_1 K_2 a_{O_2}^{1/2} - \sqrt{K_1 K_2 a_{O_2}^{1/2}})(x_B K_2 - 2)}{4K_1 K_2^2 - K_2} \quad (A-65)$$

Mit $x_B = 0,01$ ergibt die zweite Lösung im Gegensatz zu der ersten ab $K_2 > 200$ über den gesamten Bereich von $K_1 > 0$ und $0 < \sqrt{a_{O_2}} < 1$ Werte für $[B_A^*]$ zwischen 0 und 0,01, so daß die erste Lösung im Hinblick auf die weiteren Überlegungen verworfen wird. Die Gleichgewichtsmolenbrüche der relevanten Strukturelemente sind damit als eindeutige Funktionen der Sauerstoffaktivität bestimmt, so daß über sie die O_2 -Abhängigkeit der Transportkoeffizienten und schließlich des Entmischungsparameters gegeben ist.

Der Transportkoeffizient der Matrixkationen L_{AA} soll proportional sowohl zum Molenbruch der A^{2+} -Ionen x_A selbst als auch zum Gleichgewichtsgehalt der unassozierten Leerstellen $[V_A^{\prime\prime}]$ formuliert werden. Der Parameter l_A ist dabei jedoch nicht mit der Konstanten λ_{A1} aus dem Fünf-Frequenzen-Modell gleichzusetzen, sondern entspricht $l_A \approx D_{V^{2-}} / RTV_M$, wobei $D_{V^{2-}}$ der Diffusionskoeffizient der Kationenleerstellen und V_M das Molvolumen des Matrixoxids sind.

$$L_{AA} = x_A [V_A^{\prime\prime}] \cdot l_A \quad (A-66)$$

Die Substitution von $[V_A^{\prime\prime}]$ durch (A-58c) und (A-61) in (A-66) führt zu

$$L_{AA} = -l_A \frac{(x_B - 1)(x_B K_2 - 2)(2K_1 K_2 \cdot a_{O_2}^{1/2} - Q)}{(4Q^2 + K_2 Q^2 + 2Q - Q \cdot x_B K_2 - 2)K_2} \quad (A-67a)$$

wobei die Abkürzung $Q = \sqrt{K_1 K_2 \cdot a_{O_2}^{1/2}}$ eingeführt wird. Durch Vernachlässigung der Zahl 2 im Nenner und mit $(x_B - 1) \approx -1$ sowie $x_B \cdot K_2 - 2 \approx x_B \cdot K_2$ läßt sich der Ausdruck vereinfachen.

$$L_{AA} = l_A \cdot \frac{x_B (2 \cdot Q - 1)}{(4 \cdot Q + 2 \cdot Q \cdot x_B K_2 - x_B K_2)} \quad (A-67b)$$

In gleicher Weise sei der Diagonaltransportkoeffizient zweifach positiver B-Dotierungskationen L_{ZZ} linear von dem Molenbruch der B^{2+} -Ionen selbst sowie der Kationenleerstellen abhängig. Dabei soll der Faktor l_z zu l_A dieselbe Größenordnung aufweisen $l_z \approx D_{v^{2-}} / RTV_M$.

$$L_{ZZ} = [B_A^x] \cdot [V_A^{\prime\prime}] \cdot l_z \quad (\text{A-68})$$

Einsetzen der Gleichungen (A-58a), (A58c) und (A-65) liefert

$$L_{ZZ} = -l_z \cdot \left(\begin{array}{c} -16Q^2 + x_B^2 K_2^2 Q - 4x_B K_2 Q + 4Q + 2x_B K_2 - 4x_B^2 K_2^2 Q^2 + 32x_B K_1 K_2^3 \cdot a_{O_2} \\ + 16Q^3 \cdot Q - 16x_B K_2 Q^3 + 4x_B^2 K_2^2 Q^3 \end{array} \right) \cdot \left(\frac{(-2Q^2 + Q)(x_B K_2 - 2)}{(-4Q^2 - 2x_B K_2 Q^2 - 2Q + x_B K_2 \cdot Q + 2)^2 (4Q^2 - 1) K_2^2} \right) \quad (\text{A-69a})$$

Der Transportkoeffizient L_{ZZ} lässt sich vereinfachen, wenn man die Terme $4 \cdot x_B \cdot Q$, $4 \cdot Q$ und $16 \cdot K_1 \sqrt{a_{O_2}}$ in der umfangreichen Summe des Zählers sowie die Zahl 2 im ersten Teil des Nenners vernachlässigt und zudem berücksichtigt, daß $K_2 \cdot x_B \gg 4 > 2$ ist.

$$L_{ZZ} = -l_z \cdot \frac{\left(\frac{x_B K_2}{Q} \right) + \frac{2}{Q^2} + 4K_2(-x_B + 32K_1 \cdot a_{O_2}^{1/2} + 4x_B K_2 Q)(-2Q^2 + Q)}{K_2^2(1 - 2 \cdot Q)^2(4Q^2 - 1)} \quad (\text{A-69b})$$

Der Diagonalkoeffizient der dreifach positiven B-Dotierungskationen L_{DD} und der Kreuzkoeffizient L_{AD} , der die Korrelationseffekte zwischen Matrix- und B^{3+} -Ionen beschreibt, mit den Proportionalitätsfaktoren λ_{DD} bzw. λ_{AD} entstammen dem Fünf-Frequenzen-Modell (A-11).

$$L_{DD} = \lambda_{DD} [P^{\prime}] \quad (\text{A-70})$$

$$L_{DD} = -\lambda_{DD} \cdot \frac{(-2Q^2 + Q)^2 (x_B K_2 - 2)^2}{K_2 (4Q^2 - 1) (-2x_B K_2 Q^2 - 4Q^2 + x_B K_2 \cdot Q - 2Q + 2)} \quad (\text{A-71a})$$

$$L_{DD} = -\lambda_{DD} \cdot \frac{x_B (-2 \cdot Q + 1)^2}{(4Q^2 - 1) \left(\frac{1}{Q} - 2 \right)} \quad (\text{A-71b})$$

$$L_{AD} = \lambda_{AD} [P^{\prime}] \quad (\text{A-72})$$

$$L_{AD} = -\lambda_{AD} \cdot \frac{(-2Q^2 + Q)^2 (x_B K_2 - 2)^2}{K_2 (4Q^2 - 1)(-2x_B K_2 Q^2 - 4Q^2 + x_B K_2 Q - 2Q + 2)} \quad (\text{A-73a})$$

$$L_{AD} = -\lambda_{AD} \cdot \frac{x_B (-2 \cdot Q + 1)^2}{(4Q^2 - 1) \left(\frac{1}{Q} - 2 \right)} \quad (\text{A-73b})$$

Läßt man wiederum die Zahl 2 im Zähler ebenso wie im Nenner entfallen und berücksichtigt nach dem Kürzen von Q , daß $K_2 \cdot x_B \gg 4$ ist, so ergeben sich aus (A-71a) bzw. aus (A-73a) die jeweiligen Näherungen (A-71b) und (A-73b) für die beiden Transportkoeffizienten.

Durch Einsetzen der vereinfachten Ausdrücke der vier Transportkoeffizienten in den Zusammenhang des Entmischungsparameters (A-12) erhält man

$$\varepsilon = \left(-\frac{I_A x_B^2 (2Q-1)}{4Q+2Q \cdot x_B K_2 - x_B K_2} - \frac{2\lambda_{AD} (1-2Q)^2 x_B}{(4Q^2-1)(1/Q-2)} \right. \\ \left. - \frac{2I_Z (x_B K_2 / Q + 2 / Q^2 + 4K_2 (32K_1 a_{O_2}^{1/2} - x_B) + 4x_B K_2 Q)(Q-2Q^2)}{K_2^2 (1-2Q)^2 (4Q^2-1)} - \frac{3\lambda_D (1-2Q)^2 x_B}{(4Q^2-1) \cdot (1/Q-2)} \right) / \\ \left(\frac{I_A x_B^2 (2Q-1)}{4Q+2Q \cdot x_B K_2 - x_B K_2} + \frac{\lambda_{AD} (1-2Q)^2 x_B}{(4Q^2-1) \cdot (1/Q-2)} \right) \quad (\text{A-74})$$

Es soll nun überprüft werden, ob ε bei geeigneter Kombination der kinetischen Konstanten I_A , I_Z , λ_D und λ_{AD} prinzipiell mit vorgegebenem K_1 , K_2 und x_B einen Vorzeichenwechsel in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität a_{O_2} erfährt – und zwar innerhalb des Intervalls von $-12 < \log a_{O_2} < 0$ von positiven zu negativen Werten mit zunehmender Sauerstoffaktivität. Die Faktoren werden dabei mit $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 65015$ und $x_B = 0.01$ festgelegt. Eine dreidimensionale Darstellung der Lösungsmenge ist jedoch erst möglich, wenn sich der Satz kinetischer Parameter um eins reduzieren läßt. Dazu wird auf den Zusammenhang zwischen λ_{AD} und λ_{DD} zurückgegriffen, der über das Fünf-Frequenzen-Modell gegeben ist (A-11)

$$\lambda_{AD} = \frac{6 \cdot t_1 - 4}{2 + 7 \cdot t_1 \cdot Y} \cdot \lambda_D \quad (\text{A-75})$$

Da $t_1 = \frac{\omega_3}{\omega_4} = \frac{12}{K_2}$ ist, gilt bei unendlich großem K_2 $\lambda_{AD} = -2 \lambda_D$. Auch mit $K_2 = 65015$ liegt das Verhältnis von $\lambda_{AD} / 2 \lambda_D$ bereits so nahe bei -2, daß im Ausdruck des Entmischungsparameters λ_{AD} durch $-2 \lambda_D$ ersetzt werden

kann. Das Aufsuchen derjenigen I_A - I_Z - λ_D -Tripel, für die ein +/- -Vorzeichenwechsel von ε in der gewünschten Weise (mit zunehmender Sauerstoffaktivität) durchlaufen wird, erfolgt in logarithmischen Intervallen. Die dreidimensional, logarithmische Auftragung zeigt, daß Kombinationsbereiche existieren, d.h. die Lösungsmenge stellt keine Fläche im Raum, sondern einen gefüllten Körper dar, der ungefähr die Gestalt eines Schiffsbugs besitzt, dessen einer Schenkel sich zum Koordinatenursprung hin immer weiter verkürzt.

A9 Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte

MgO-Einkristalle mit 11900 ppm Fe; Orientierung (100), Oberfläche as cut, as cleaved, MaTecK

Polarisationsmikroskop; Leitz, Wetzlar Germany; Orthoplan-Pol

Photoaufsatz; Vario-Orthomat; Leitz, Wetzlar Germany

Spannungsquelle; kepcos Flushing New York; ADC regulated DC Supply

Spannungsquelle; Heinzinger Netzteil; HNLC 6000-1 pos.

Multimeter; Keithley 2001

Poliermaschine; Buehler, Lake Bluff Illinois USA; Isomet, Low Speed Saw

Poliermaschine; Jean Wirtz; Phoenix 4000

Handpoliermaschine; Ernst Winter & Sohn Hamburg; PM 120

Spannungsquelle für die Widerstandsheizung über das Heizband; Leybold Heraeus; Netzteil für Verdampfer

Gasstromregler; MKS Instruments, Multi Gas Controller 647B

Rasterelektronenmikroskop; Cambridge Instruments Ltd, Stereoscan 360

EDX-Gerät; Oxford Instruments, Link ISIS 300, Detektor SiLi 102 ATW2

Mikrosonde; Camicas, Camicas Cambax

Heiztisch; Microscope Heating Stage 1750°C Leitz, Wetzlar Germany

CCD-Farbkamera;

Multimedialabor; RRZN Niedersachsen

Literaturverzeichnis

- [1] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen, Chemie des festen Zustandes*, Verlag Chemie, S. 1-198 (1971).
- [2] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH Weinheim, S. 220-229 (1995).
- [3] Th. Große, *Kinetische und morphologische Untersuchungen an der elektrochemischen Polarisationskette Ag/AgBr/Pt*, Ph.-D.-Thesis, Universität Hannover (1991).
- [4] U. Stilkenböhrer, *Elektrochemisch induzierte innere Reaktionen in Silberhalogeniden*, Ph.-D.-Thesis, Universität Hannover (1994).
- [5] R.E. Liesegang, *Über einige Eigenschaften von Gallerten*, Naturwissenschaftliche Wochenschrift **11**, S. 353 (1896).
- [6] C. Wagner, *Mathematical analysis of the formation of periodic precipitations*, J. Colloid Sci. **5**, S. 85-97 (1950).
- [7] D.L. Ricoult and H. Schmalzried, *Periodic precipitation during internal oxidation of iron-doped magnesium oxide crystals*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, S. 135-141 (1986).
- [8] H. Schmalzried, *Internal and external oxidation of nonmetallic compounds and solid solutions (I)*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, S. 551-558 (1983).
- [9] C. Wagner, *Reaktionstypen bei der Oxidation von Legierungen*, Z. Elektrochem. **63** (7), S. 772-782 (1959).
- [10] H. Schmalzried and M. Backhaus-Ricoult, *Internal solid state reactions*, Prog. Solid St. Chem., Hrsg. Rosenblatt, G.M., Worrell, W.L. **22**, S. 1-57 (1993).
- [11] B.J. Wuensch, W.C. Steele, and T. Vasilos, *Cation self-diffusion in single-crystal MgO*, J. Chem. Phys. **58**, S. 5258-5266 (1973).
- [12] **CRC 75th Edition** (1994).
- [13] E.A. Colbourn and W.C. Mackrodt, *The calculated defect structure of bulk and {001} surface cation dopants in MgO*, J. Mater. Sci. **17**, S. 3021-3038 (1982).
- [14] E.A. Colbourn and W.C. Mackrodt, *The influence of impurities on the migration energy of cation vacancies in MgO*, Ceram. Int. **8** (3), S. 90-92 (1982).
- [15] B.J. Wuensch, *On the interpretation of lattice diffusion in magnesium oxide*, S. 211-231.
- [16] W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2. Auflage, Wiley & Sons, New York (1976).
- [17] J.C.G. Carroll, J. Corish, B. Henderson *et al.*, *Theoretical study of the defect distribution of trivalent cation impurities in MgO*, J. Mater. Sci. **23**, S. 2824-2836 (1988).
- [18] W.H. Gourdin and W.D. Kingery, *The defect structure of MgO containing trivalent cation solutes: shell model calculations*, J. Mater. Sci. **14**, S. 2053-2073 (1979).
- [19] P.-M. Valet, W. Pluschkell, and H.-J. Engell, *Gleichgewichte von MgO-FeO-Fe₂O₃-Mischkristallen mit Sauerstoff*, Arch. Eisenhüttenwesen **46** (6), S. 383-388 (1975).

- [20] W.H. Gourdin, W.D. Kingery, and J. Driear, *The defect structure of MgO containing trivalent cation solutes: the oxidation-reduction behaviour of iron*, J. Mater. Sci. **14**, S. 2074-2082 (1979).
- [21] N. Hilbrandt and M. Martin, *High temperature point defect equilibria in iron-doped MgO: An in situ Fe-K XAFS study on the valence and site distribution of iron in $(Mg_{1-x}Fe_x)O$* , Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102** (12), S. 1747-1759 (1998).
- [22] T.A. Yager and W.D. Kingery, *The equilibrium defect structure of iron-doped MgO in the range 600-1200 °C*, J. Mater. Sci. **16**, S. 489-494 (1981).
- [23] S. Dreher, *Hochtemperatur Mössbauerspektroskopie an reagierenden Oxidsystemen*, Dissertation, Universität Hannover (1991).
- [24] H.St.C. O'Neill, H. Annersten, and D. Virgo, *The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite $(MgFe_2O_4)$ from power XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy*, Am. Mineral. **77**, S. 725-740 (1992).
- [25] H. Schmalzried and A. Navrotsky, *Festkörperthermodynamik, Chemie des festen Zustandes*, Verlag Chemie, GmbH Weinheim, ISBN 3-527-25605-9 (1975).
- [26] A.D. Pelton and H. Schmalzried, *On the geometrical representation of phase equilibria*, Metall. Trans. **4**, S. 1395-1404 (1973).
- [27] B. Philips, S. Somiya, and A. Muan, J. Am. Ceram. Soc. **44**, S. 167 (1961).
- [28] R. Dieckmann, *Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel*, Habilitationsschrift, Universität Hannover, 7 (Anhang) (1983).
- [29] R. Dieckmann, *Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel*, Habilitationsschrift, Universität Hannover, S. 99 (1983).
- [30] H. Schmalzried, *Reaktives Wachstum: Festkörper*, Nova Acta Leopoldina **NF 69** (285), 91-105 (1993).
- [31] R. E. Carter, *Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminium oxide and between magnesium oxide and ferric oxide*, J. Am. Ceram. Soc. **44** (3), S. 116-120 (1961).
- [32] K.M. Ostyn, C.B. Carter, M. Koehne *et al.*, *Internal reactions in oxide solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc. **67** (10), S. 679-685 (1984).
- [33] W. Luecke and D.L. Kohlstedt, *Kinetics of the internal oxidation of $(Mg,Fe)O$ solid solutions*, J. Am. Ceram. Soc. **71** (3), S. 189-196 (1988).
- [34] D.R. Sempolinski, W.D. Kingery, and H.L. Tuller, *Electronic conductivity of single crystalline magnesium oxide*, J. Am. Ceram. Soc. **63** (11-12), S. 669-675 (1980).
- [35] D.L. Ricoult and H. Schmalzried, *Internal reactions in the $(Mg,Me)O$ system*, J. Mater. Sci. **22**, S. 2257-2266 (1987).
- [36] S.P. Mitoff, *Electrical conductivity of single crystals of MgO*, J. Chem. Phys. **31** (5), S. 1261-1269 (1959).
- [37] T. W. Lewis and A. J. Wright, *The electrical conductivity of magnesium oxide at low temperatures*, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), Ser. 2 **1**, S. 441-447 (1968).
- [38] H. Schmalzried, W. Laqua, and P.L. Lin, *Crystalline oxide solid solutions in oxygen potential gradients*, Z. Naturforsch. **34a**, S. 192-199 (1979).

- [39] J.-O. Hong, O. Teller, and M. Martin, *Demixing of mixed oxide (A,B)O in an oxygen potential gradient: numerical solution of the time evolution of the demixing process*, Sol. Stat. Ionics **123**, S. 75-85 (1999).
- [40] H. Schmalzried, *Chemical kinetics of solids*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, S. 183-207 (1995).
- [41] H. Schmalzried and W. Laqua, *Multicomponent oxides in oxygen potential gradients*, Oxidation Of Metals **15**, S. 339-353 (1981).
- [42] D. Monceau, C. Petot, and G. Petot-Ervas, *Kinetic demixing profile calculation in oxide solid solutions under a chemical potential gradient*, Sol. Stat. Ionics **45**, S. 231-237 (1991).
- [43] O. Teller and M. Martin, *Kinetic demixing of heterovalently doped CoO in an electrical field*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **9**, S. 1377-1380 (1997).
- [44] M. Martin, Hrsg.: T.O. Mason and J.L. Routbert, *Demixing of oxides: Influence of cross-terms in the transport coefficients*, Ceram. Trans. **24** (1991).
- [45] O. Teller and M. Martin, *Kinetic demixing of (Co,Ni)O in an electric field*, Sol. Stat. Ionics **101-103**, S. 475-478 (1997).
- [46] D. Monceau, M. Filal, M. Tebtoub *et al.*, *Kinetic demixing of Ceramics in an electrical field*, Sol. Stat. Ionics **73**, S. 221-225 (1994).
- [47] C. Korte, *Nichtisotherme Transportprozesse in gemischtleitenden Ionenkristallen*, Dissertation, Hannover (1997).
- [48] J. Janek and C. Korte, *Mater transport in temperature gradients - The heat of transport of silver in β -Ag_{2+ δ} S*, Sol. Stat. Ionics **85**, S. 305 (1996).
- [49] **CRC 38th Edition** (1977).
- [50] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 2nd Edition Cornell University Press, Ithaca New York, S. 346 (1945).
- [51] G.B. Bokii and S.S. Batsanov, *Kristallografiya* **81** (1), (1956).
- [52] C.R.A. Catlow, J.D. Faux, and M.J. Norgett, *Pure and applied chemistry*, Proceedings of the XXIV IUPAC Congress, Hamburg August 1973 (1973).
- [53] W.C. Mackrodt and R.F. Steward, *J. Phys. Chem.* **10**, S. 1431-1445 (1977).
- [54] R. Lindner and G.D. Parfitt, *Diffusion of radioactive magnesium in magnesium oxide crystals*, *J. Chem. Phys.* **26**, S. 182-185 (1957).
- [55] B.C. Harding and D.M. Price, *Cation self-diffusion in single crystal MgO*, *Phil. Mag.* **23**, S. 399-408 (1971).
- [56] B.C. Harding and D.M. Price, *Cation self-diffusion in MgO up to 2350 °C*, *Phil. Mag.* **26**, S. 253-260 (1972).
- [57] B.J Wuensch, Hrsg. F. Bénérière and C.R.A. Catlow, *Diffusion in stoichiometric close-packed oxides*, Mass Transport in Solids, NATO advanced Science Institute Series, Series B, Physics 97, Plenum Publishing Corp., New York (1983).
- [58] J.R. Martinelli, E. Sonder, R.A. Weeks, Zuhr, R.A. *et al.*, *Measurement of cation diffusion in magnesium oxide by determining the Mg18O buildup produced by an electric field*, *Phys. Rev. B* **10** (32), S. 6756-6763 (1985).

- [59] J.M. Vierra, R.J. Brook, and W.D. (Hrsg.) Kingery, *Lattice-, grain-boundary, surface- and gas-diffusion constants in magnesium oxide*, Advances in Ceramics, American Ceramic Society, Columbus OH 10: Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics (1984).
- [60] D.R. Sempolinski and W.D. Kingery, *Ionic conductivity and magnesium vacancy mobility in magnesium oxide*, J. Am. Ceram. Soc. **63** (11-12), S. 664-669 (1980).
- [61] B.J. Wuensch and T. Vasilos, *Diffusion of transition metal ions in single-crystal MgO*, J. Chem Phys. **36** (11), S. 2917-2922 (1962).
- [62] B.J. Wuensch, T. Vasilos, *Impurity cation diffusion in magnesium oxide*, U.S. Nat. Bur. Stand. Special Publ. 296, Mass Transport in Oxides, S. 95-102 (1968).
- [63] H. Tagai, S. Iwai, and T. Iseki, *Diffusion of iron oxide into single crystal of magnesia in reducing atmosphere*, J. Ceram. Assoc. Japan **74** (12), S. 366 (1966).
- [64] S.L. Blank and J.A. Pask, *Diffusion of iron and nickel in magnesium oxide single crystals*, J. Am. Ceram Soc. **52** (12), S. 669-675 (1969).
- [65] S.L. Blank and J.A. Pask, *Diffusion of iron and nickel in magnesium single crystals*, U.S. Nat. Bur. Stand. Special Publ. 296, Mass Transports in Oxides, S. 89-93 (1968).
- [66] E.B. Rigby and I.B. Cutler, *Interdiffusion studies of the system FeO-MgO*, J. Am. Ceram. Soc. **48** (2), S. 95-99 (1965).
- [67] A.R. Allnatt and A.B. Lidiard, *Statistical theories of atomic transport in crystalline solids*, Rep. Prog. Phys. **50**, S. 373-472 (1987).
- [68] M. Martin, *Transport and degradation in transition metal oxide in chemical potential gradients*, Materials Science Reports **7**, S. 241 (1991).
- [69] T.A. Yager and W.D. Kingery, *The kinetics of clustering reactions in iron-doped MgO*, J. Mater. Sci. **16**, S. 483-488 (1981).
- [70] T.A. Yager and W.D. Kingery, *Kinetic reactions in quenched MgO:Fe³⁺ crystals*, J. Am. Ceram. Soc. **65** (1), S. 2-15 (1982).
- [71] J. Brynestad and H. Flood, *The redox equilibrium in wüstite and solid solutions of wüstite and magnesium oxide*, Zeitschrift für Elektrochemie **62** (9), S. 953-958 (1958).
- [72] R.W. Davidge, *The distribution of iron in single-crystal magnesium oxide and some effects on mechanical properties*, J. Mater. Sci. **2**, S. 339-346 (1967).
- [73] M.T. Johnson, H. Schmalzried, and C.B. Carter, *The effect of an applied electric field on a heterogeneous solid-state reaction*, Sol. Stat. Ionics **101-103**, S. 1327-1333 (1997).
- [74] N. Hilbrandt, *In situ Röntgenabsorptionsspektroskopie an dotierten Oxiden bei hohen Temperaturen (T > 1200 K) und definierten Sauerstoffaktivitäten*, Shaker Verlag, Aachen 1997 (Berichte aus der Chemie) (1997).
- [75] A.D. Inglis, G.J. Russell, and J.S. Thorp, *Magnesioferrite formation in low-concentration Fe/MgO single crystals*, J. Mater. Sci. **17**, S. 2939-2946 (1982).
- [76] J.E. Wertz, *Characterization of point defects in oxides*, U.S. Nat. Bur. Stand. Special Publ. 296, Mass Transport in Oxides, S. 11-23 (1968).
- [77] G.A. Waychunas, *Mössbauer, EXAFS, and X-ray diffraction study of Fe³⁺ clusters in MgO:Fe and magnesiowüstite (Mg,Fe)_{1-x}O - evidence for specific cluster geometries*, J. Mater. Sci. **18**, S. 195-207 (1983).

- [78] H. Schmalzried, *Electrical conduction in magnesium oxide*, J. Chem. Phys. **33**, S. 940- 941 (1960).
- [79] S.P. Mitoff, *Electronic and ionic conductivity in single crystals of MgO*, J. Chem. Phys. **36** (5), S. 1383-1389 (1962).
- [80] T. Parkin, *The electrical conductivity of synthetic forsterite and periclase*, Ph.D. thesis, Univ. of Newcastle upon Tyne, England (1972).
- [81] L.M.; Shankland Hirsch, T.J., *Equilibrium point defect concentrations in MgO: Understanding the mechanisms of conduction and diffusion and the role of Fe impurities*, J. Geophys. Res. **96** (B1), S. 385-403 (1991).
- [82] R.A.; Sonder Weeks, E., *Electrical conductivities at elevated temperatures of MgO single crystals doped with Fe, Cr, Ni and Li*, Rev. int. hautes Tempér. Réfract., Fr. **17**, S. 154-164 (1980).
- [83] G.N.K.; Alcock Iyengar, C.B., *A study of semiconduction in dilute magnesio-wüstites*, Phil. Mag. **21**, S. 293-304 (1970).
- [84] N. Valverde, *Oxygen sensors based on the electrical conductivity of the solid solutions (Mg_{1-x}Fe_x)O and (Mg_{1-x}Co_x)O*, J. Am. Ceram. Soc. **68** (12), S. 657-662 (1985).
- [85] B.J. Wood, Nell, J., *High-temperature electrical conductivity of the lower-mantle phas (Mg,Fe)O*, Nature **351**, S. 309-311 (1991).
- [86] J.S. Thorp, Enayati-Rad, N., *The dielectric behaviour of single-crystal MgO, Fe/MgO and Cr/MgO*, J. Mater. Sci. **16**, S. 255-260 (1981).
- [87] D.L. Ricoult, Schmalzried, H., *Electrical conductivity of iron-doped NiO single crystal at equilibrium and during internal oxidation*, J. Am. Ceram. Soc. **70** (9), S. 669-674 (1987).
- [88] U. Stilkenböhmer and H. Schmalzried, Phys. Stat. Sol. a 146 **31**, (1994).
- [89] Riess, *Ion transport and precipitation in heterogeneous systems of ionic crystals under applied electric field*, Final Report, S. 1-38 (1996).
- [90] M. Martin, T. Pfeiffer, and H. Schmalzried, *Kristallthermodynamik und diffusive Transportvorgänge in kristallinen Festkörpern*, Report, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover, S. 18 (1988).
- [91] J. E. Geguzin, *Lebender Kristall*, Verlag Harri Deutsch Thun, Frankfurt am Main, S. 1-200 (1984).

Lebenslauf

- 25.08.1970 geboren in Hannover
als Tochter der Eheleute Heidrun und Siegbert Smolin
- 1977-1981 Besuch der Grundschule Osterberg in Garbsen
1981-1983 Besuch der Orientierungsstufe in Garbsen
1983-1990 Besuch des Johannes-Kepler-Gymnasiums in Garbsen
Mai 1990 Abitur
- Oktober 1990 Immatrikulation im Studiengang Chemie und Biologie
für das Höhere Lehramt an der Universität Hannover
- April 1992 Zwischenprüfung im Fach Biologie
Dezember 1992 Zwischenprüfung im Fach Chemie
November 1996 Erste Staatsexamensprüfung
- Januar 1997 Beginn der Arbeiten zur Promotion als wissenschaftliche
Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie und
Elektrochemie der Universität Hannover unter der Leitung
von Prof. Dr. H. Schmalzried
- Dezember 2000 Geburt unserer Tochter Elisabeth Imbühl