

# Defektkemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand – Teil II: Kinetik\*\*

Von Joachim Maier\*

Professor Hermann Schmalzried zum 60. Geburtstag gewidmet

Immer noch fast unbemerkt von den klassischen chemischen Disziplinen hat sich – zurückgehend auf die Anfänge vor nun schon über 60 Jahren – im Laufe der letzten Jahrzehnte eine Forschungsrichtung herausgebildet, die es ermöglicht, eine Chemie im Festkörper zu beschreiben, wie sie dem Chemiker in flüssigen Medien wohlvertraut ist. Sie gründet auf den thermodynamisch notwendigen Abweichungen von der Idealstruktur, den Punktfehlern, und wird Fehler- oder Defektkemie genannt. Sie schließt die Beschreibung von ionischen und elektronischen Effekten ebenso ein, wie sie die Diffusion in die Reaktionskinetik einfügt. Vordergründig so verschiedene Phänomene wie Ionenleitung in Kristallen, Dotiereffekte und p-n-Übergänge in Halbleitern, Farbzentren in Alkalimetallhalogeniden, Entwicklung des latenten Bildes bei der Photographie, Passivierung und Korrosion von Metallen, Synthesekinetik und Sinterkinetik von Festkörpern, Probleme der Gesteinsbildung und Morphogenese, Wirkungsweise von Abgassensoren und von Hochtemperaturbrennstoffzellen, Funktion von Photoelektroden, Variation des Elektronenhaushaltes in Hochtemperatursupraleitern, heterogen-katalytische Effekte, Nichtgleichgewichtsübergänge und Oszillation in Halbleitern unter Einwirkung elektrischer Felder und viele mehr lassen sich phänomenologisch vereinheitlichend beschreiben. Die Gleichgewichtskonzentration an Fehlern spielt hierbei eine wichtige Doppelrolle: Sie bestimmt die Chemie und die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung im Gleichgewicht, aber auch näherungsweise zusammen mit der Beweglichkeit als kinetischer Größe die Geschwindigkeit physikalisch-chemischer Prozesse, von denen hier vornehmlich die Rede sein soll. Nachdem im ersten Teil die thermodynamischen Grundlagen gelegt wurden, soll in diesem Teil das Nichtgleichgewichtsverhalten besprochen werden. Darunter versteht man im wesentlichen die Ausgleichsvorgänge unter Wirkung chemischer und elektrischer Triebkräfte (Diffusion, Elektrizitätsleitung, chemische Diffusion und Reaktion). Der schon im ersten Teil betonte allgemeine Charakter der Defektkemie, die im Festkörper eine gleichzeitige Existenz ionischer und elektronischer Ladungsträger einschließt wie auch die Wichtigkeit der Ortskoordinate (heterogene Phase) betont, wird auch in diesem Teil deutlich. In einem letzten Abschnitt werden Besonderheiten nichtlinearer Prozesse angesprochen, die bei Festkörperprozessen viel zu selten beachtet werden.

## 1. Einleitung

Im ersten Teil des Aufsatzes<sup>[1]</sup> wurde ausführlich dargelegt, daß im thermodynamischen Gleichgewicht jedem Festkörper in Abhängigkeit von Temperatur, hydrostatischem Druck und Chemie der Umgebung – damit ist zum Beispiel bei einem binären Oxid der Sauerstoffpartialdruck der Nachbarphase gemeint – eine mehr oder weniger große Konzentration an Fehlern eigen ist. Solche Defekte sind zusätzliche Teilchen, fehlende Teilchen oder Fremdteilchen. Exakt wie die H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen oder die gelösten Fremdteilchen im Wasser bestimmen diese nicht nur die genaue Zusammensetzung, sondern auch Transport und Chemie in der Phase. Schon in diesem ersten Teil, der sich konzeptionell auf die Gleichgewichtsthermodynamik beschränkte, wurde die ionische oder elektronische Leitfähigkeit, die sich als Folge überschüssiger Teilchen (Ionen, Elektronen), fehlender Teilchen oder Fremdteilchen ergibt, zur Messung der Fehlerkonzentration herangezogen<sup>[2]</sup>. Diese Größe reagiert deswegen

so außerordentlich empfindlich auf die Fehler, weil reguläre Bausteine nicht beitragen, wohl aber die beweglichen Defekte. Überdies ist, wie gezeigt wird, die Leitfähigkeit die für die physikalisch-chemischer Prozesse im Festkörper grundlegende Größe. In diesem Sinne wird im nächsten Abschnitt zunächst der kinetische Anteil der spezifischen Leitfähigkeit betrachtet, also die Beweglichkeit oder in der Sprache der Chemie die Geschwindigkeitskonstante der „Hüpfsreaktion“. Danach werden zunächst die Selbstdiffusion der Teilchen, hierauf „echte“ chemische Umsetzungen behandelt: zuerst als einfaches Beispiel die Sauerstofflöslichkeit in Oxiden, danach als Beispiel einer Phasenbildung die Korrosion eines Metalles und schließlich eine Fest-Fest-Reaktion. Sofern solche Prozesse diffusionskontrolliert verlaufen, sind die Diffusionskoeffizienten die relevanten kinetischen Parameter, die eng mit ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten verbunden sind. Die Punktdefektkonzentrationen sind aber auch für die Geschwindigkeit echter lokaler chemischer Reaktionen relevant, wie sie insbesondere an Oberflächen auftreten (Grenzflächenreaktion, heterogene Katalyse). Zuletzt werden die für das Verhalten weit weg vom Gleichgewicht typischen nichtlinearen Phänomene diskutiert.

[\*] Prof. Dr. J. Maier

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Teil I: Thermodynamik erschien im Märzheft der *Angewandten Chemie* [1].

## 2. Allgemeine Festkörperkinetik

Im Unterschied zur Flüssigkeit sind im Festkörper die regulären Bausteine, von Schwingungen und Rotationen um die Gleichgewichtsposition abgesehen, unbeweglich. Erreicht wird eine innere Beweglichkeit jedoch durch Punktdefekte. Dies ist in Abbildung 1 am Beispiel der Leerstelle illustriert. Bei genügend hoher Temperatur kann ein Nachbar-

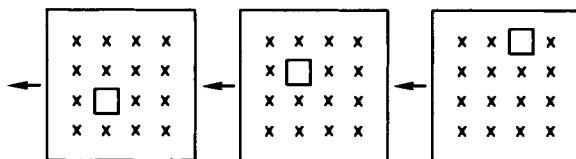


Abb. 1. Schematische Darstellung der Leerstellenwanderung im Kristall. Sie ist dem Massentransport entgegengerichtet.

atom den freien Platz einnehmen; die neugebildete Leerstelle dient dann als Sprungziel für die neuen Nachbarn. Wenn auch energetisch gesehen sich die jeweils neue Situation von der alten nicht unterscheidet, d.h. genauer, global kein Unterschied in der freien Standardenthalpie auftritt, ist dennoch eine Aktivierungsenergie nötig, die durch den „Flaschenhals“ (genauer: Sattelpunkt) des Sprungprozesses gegeben ist. (Eine Erweiterung dieser Vorstellung im Falle stärker fehlgeordneter Materialien wird in Lit.<sup>[1]</sup> beschrieben.) Der erfolgte Massentransport lässt sich offensichtlich viel einfacher als Wanderung einer Leerstelle beschreiben denn als komplexe Überlagerung aller involvierten Teilchenbewegungen. In ähnlicher Weise sorgt ein Teilchen in einer Zwischengitterposition für Beweglichkeit, wobei das direkte Hüpfen von einem solchen interstitiellen Platz zum nächsten äquivalenten in aller Regel energetisch weniger günstig ist als etwa das Hineindringen eines regulären Nachbar teilchens in einen Zwischengitterplatz.

Es ist ein Charakteristikum des Festkörpers, daß stets die Ortskoordinate im Auge zu behalten ist. Strenggenommen ist jede Reaktion im Feststoff eine Heterogenreaktion, d.h. verbunden mit einem Transportanteil. Um der chemischen Denkweise Rechnung zu tragen, behandeln wir im folgenden auch den Teilchentransport formal als chemische Reaktion. Geben wir eine solch allgemeine Reaktion durch Gleichung (1) wieder, so haben wir neben dem Fall der konven-



tionellen homogenen chemischen Reaktion (d.h.  $x \equiv x'$ ) gleichzeitig den Fall eines reinen Transports (von  $x$  nach  $x'$ ) erfaßt, dann nämlich, wenn A mit B identisch ist. Für den Gleichgewichtsfall bedeutet dies, daß keine Unterschiede in den elektrochemischen Potentialen  $\tilde{\mu}$  links und rechts der Reaktionsgleichung (1) auftreten, im Falle des Teilchentransportes insbesondere, daß keine Gradienten in den elektrochemischen Potentialen auftreten. (Zur Erinnerung an den ersten Teil: Das elektrochemische Potential ist die Summe aus einem chemischen und einem elektrischen Potentialterm.) Umgekehrt bedeuten Gradienten in den elektrochemischen Potentialen Triebkräfte für Teilchenflüsse  $J$ , die bei Abwesenheit von außen aufrechterhaltener Zwangsbedingungen wieder ins Gleichgewicht zurückführen. Dies ist in

Abbildung 2 dargelegt. Entwickeln wir folgerichtig  $J$  in  $(\partial/\partial x)\tilde{\mu}$  und brechen nach dem linearen Glied ab, so beschreiben wir mit Gleichung (2) das kinetische Verhalten in

$$J_k = -\beta_k (\partial/\partial x)\tilde{\mu}_k \quad (2)$$

Gleichgewichtsnähe. Der Koeffizient  $\beta$  bezeichnet dabei den entsprechenden kinetischen Koeffizienten. Diese Beziehung<sup>[4]</sup> der linearen irreversiblen Thermodynamik<sup>[5, 6]</sup> ist erfahrungsgemäß für das Transportverhalten gut erfüllt, während im Falle einer chemischen Reaktion nur in extrem gleichgewichtsnahen Situationen von einem solchen linearen Ansatz Gebrauch gemacht werden kann (Abb. 2). Bevor wir dies näher untersuchen, betrachten wir die Fälle der reinen elektrischen Leitung (Abb. 2, rechts) und der reinen Diffusion (Abb. 2, Mitte). Eine reine Diffusion tritt trivialerweise auf, wenn die betrachteten Teilchen oder Defekte keine Ladung tragen. Hier bleibt als Triebkraft der Gradient im chemischen Potential  $\mu$  und – bei hinreichender Verdünnung – wegen  $(\partial/\partial x)\mu = (RT/c)(\partial/\partial x)c$ <sup>[7]</sup> der Konzentrationsgradient als Triebkraft. Dies ist offensichtlich das Ficksche Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten  $D \propto \beta/c$ . Der andere Extremfall einer reinen Leitung tritt auf bei sehr hohen Defektkonzentrationen, dann verschwindet der Gradient im chemischen Potential und es resultiert eine Proportionalität zum Gradienten im elektrischen Potential  $\phi$ , offensichtlich

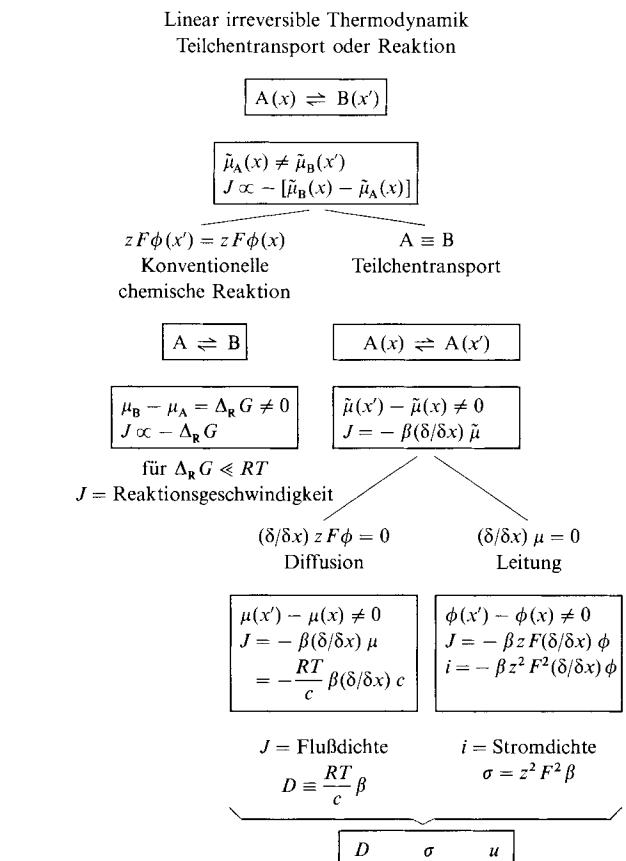


Abb. 2. Schaubild zum Nichtgleichgewichtsverhalten im Festkörper in Gleichgewichtsnähe. Konventionelle chemische Reaktion ( $x \equiv x'$ ) und Teilchentransport ( $A \equiv B$ ) werden verallgemeinernd erfaßt. Ebenso umschließt der Teilchentransport die Fälle der reinen Diffusion ( $z\Delta\phi = 0$ ) und der reinen Elektrizitätsleitung ( $\Delta\mu = 0$ ).

das Ohmsche Gesetz, mit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma \propto \beta$ . Folglich sind  $D$  und  $\sigma$  verwandte Größen und bei Teilchen der Ladungszahl  $z$  über die Nernst-Einstein-Beziehung über den Koeffizienten  $\beta$  gekoppelt nach Gleichung (3) (siehe Abb. 2, unten). In Gleichung (3) ist  $u$  die Beweglich-

$$\frac{\beta}{c} = \frac{D}{RT} = \frac{\sigma}{cz^2 F^2} = \frac{u}{zF} \quad (3)$$

keit, die in elektrischen Einheiten offensichtlich die gleiche Aussagekraft hat wie der Diffusionskoeffizient in thermischen Einheiten. Eine detailliertere Aussage über den Gültigkeitsrahmen der kinetischen Behandlung wird möglich, wenn wir die Kinetik näher in Augenschein nehmen. Hier ist man nicht auf Gleichgewichtsnähe angewiesen. Übliche einfache, dem Chemiker wohlvertraute Geschwindigkeitsgesetze, wie sie im folgenden angesetzt werden, beziehen sich allerdings von vornherein auf den verdünnten Zustand (Abb. 3). Wiederum behandeln wir Reaktion und Transport einheitlich und wie in der chemischen Kinetik üblich mit Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion. Im allgemeinen Fall modifiziert ein elektrisches Potential das Freie-Energie-Profil des Prozesses (Abb. 3). Nimmt man den elektrischen Potentialverlauf zwischen Anfangs- und Endzustand als linear an, wird die Übergangsschwelle um  $\pm zF\Delta\phi/2$  modifiziert, und die üblichen chemischen Geschwindigkeitskonstanten müssen mit  $\exp(\pm zF\Delta\phi/2RT)$  multipliziert werden.

Im Falle der chemischen Reaktion ergibt sich die Linearität zwischen „Fluß“ (d.h. Reaktionsgeschwindigkeit) und Triebkraft ( $\Delta_R G$ ) nur für  $\Delta_R G/RT \ll 1$  (linke Seite in Abb. 3), was lediglich in extremer Gleichgewichtsnähe erfüllt ist (man beachte die Größenordnung typischer Reaktionsenthalpien!). Im Falle des Teilchentransportes (rechte Seite in Abb. 3) sind A und B identisch und damit das Profil (bis auf den überlagerten elektrischen Feldeffekt) symmetrisch (d.h.  $\Delta_R G^0 = 0$ ), denn es gilt, den Defekt von einem Gitterplatz zum nächsten äquivalenten zu befördern; dabei muß ein Sattelpunkt überschritten werden, der in der freien Energie höher liegt als der Ausgangs- und Endzustand. Die Differenzen zwischen dem Ausgangs- (oder Endzustand) und dem Übergangszustand entsprechen der freien Migrationsenthalpie. Die Reaktionskoordinate ist die Ortskoordinate. In diesem Sinne ist der Transport die vielleicht einfachste chemische Reaktion, nämlich eine örtliche Umlagerung mit verschwindender Standardaffinität. Man beachte, daß das entsprechende  $G^0$ -Profil hierbei nicht durch eine Momentaufnahme entsteht, sondern durch das Abtasten der freien Enthalpie beim sukzessiven Besetzen aller Ortspositionen.

Im Falle der reinen Diffusion ( $\Delta\phi = 0$ ) resultiert unmittelbar das erste Ficksche Gesetz, wobei  $D$  durch die chemische Geschwindigkeitskonstante, d.h. über  $\exp(-\Delta G^*/RT)$ , gegeben ist. Der lineare Ansatz (in Abb. 2) war also völlig gerechtfertigt. Im Fall der reinen Leitung ergibt sich zunächst eine nichtlineare Relation ( $\sin h zF\Delta\phi/RT$ -Gesetz). Üblicherweise sind angelegte Potentialunterschiede in der Größenordnung von (oder eher kleiner als) 1 V. Beachtet man, daß die in Frage kommenden Sprungdistanzen  $\Delta x$  typischerweise  $10^{-7}$  cm betragen, die gesamte Probe jedoch  $\geq 10^{-1}$  cm dick ist, so ergeben sich relevante Potentialunterschiede von  $\Delta\phi \lesssim 1 \mu\text{V}$ . Dagegen ist  $F/RT$  selbst bei 1000 K noch in der Größenordnung von 10 V, also  $F\Delta\phi/RT \ll 1$ .

Lediglich bei sehr hohen Spannungen, sehr kleinen Schichtdicken oder an Randschichten, über welche Spannungsabfälle von typischerweise 0.5 V über die Debye-Länge (typischerweise  $10^{-6}$  cm) auftreten, muß das Hochfeldgesetz benutzt werden<sup>[8]</sup>. Insbesondere bei elektrochemischen

### Kinetik Teilchentransport oder Reaktion

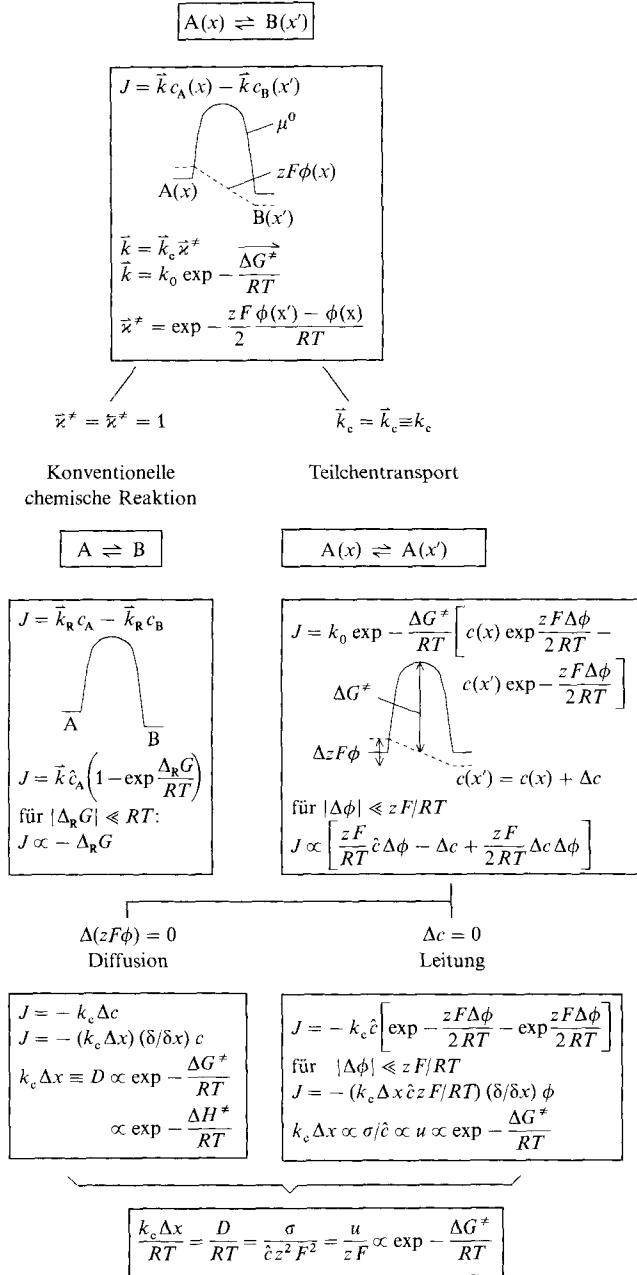


Abb. 3. Schaubild zur kinetischen Behandlung des Nichtgleichgewichtsverhaltens bei verdünnten Zuständen. Reaktion, Diffusion und Elektrizitätsleitung ergeben sich als Spezialfälle ( $\hat{c}$  = Gleichgewichtskonzentration).  $k$  beinhaltet im Transportfalle  $\Delta x$ .

Durchtrittsreaktionen folgt die Strom-Spannungs-Beziehung der Butler-Volmer-Beziehung<sup>[9]</sup> und nicht dem Ohmschen Gesetz (siehe Abschnitt 4.7). Letzteres erhält man in Gleichgewichtsnähe durch Abbrechen nach dem linearen Glied in der Entwicklung der Exponentialfunktion. Für  $c$

(das ja als näherungsweise konstant angesehen wird) kann dann die Gleichgewichtskonzentration benutzt werden (Abb. 3). Über die Nernst-Einstein-Beziehung hinaus ergibt sich, daß die Beweglichkeit letztlich der Geschwindigkeitskonstanten der Hüpfreaktion entspricht (siehe Abb. 1) und daß insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit über die Migrationsenthalpie ( $\Delta H^\ddagger/RT = \Delta G^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$ ) gegeben ist. In obiger Näherung ist das Anlegen einer äußeren Spannung (d. h.  $\Delta\phi \neq 0$ ) wichtig, um überhaupt einen Meßeffekt zu erreichen, dennoch ist  $\Delta\phi$  für die Schwelle vernachlässigbar.

### 3. Chemische Diffusion

Wegen der Ladung der involvierten Defekte sind chemisch relevante Diffusionsvorgänge, die sich ja in aller Regel in der örtlichen Veränderung neutraler Bausteine äußern, stets ladungsneutral gekoppelte Diffusionsvorgänge (ambipolare Diffusion). So bedeutet das Eindiffundieren von Sauerstoff in ein Oxid (Änderung des Sauerstoffgehaltes) normalerweise eine gekoppelte Diffusion von  $O^{2-}$ -Ionen und Elektronen, und zwar muß der Elektronenstrom doppelt so groß wie der Ionenstrom, diesem aber entgegengerichtet sein<sup>[10, 11]</sup>. Es wandert formal also tatsächlich „O“. Man erkennt die Parallelität der Behandlung der chemischen Diffusion mit dem chemischen Gleichgewicht<sup>[11]</sup>. Den Gleichgewichtsbedingungen ( $(\partial/\partial x)\tilde{\mu}_k = 0$ ) entsprechen hier die Flußgleichungen ( $J_k \propto (\partial/\partial x)\tilde{\mu}_k$ ). Der Elektroneutralitätsbedingung entspricht die Flußkopplung. Wie dort die Potentiale müssen hier die Gradienten mit den Kontrollparametern verknüpft werden. Letztlich ergibt sich der aus der Kopplung resultierende O-Strom als eine über einen gemischten Transportkoeffizienten ( $\propto \tilde{D}$ ) der äußeren Triebkraft proportionale Größe<sup>[10, 11]</sup> [Gl. (4)]. Solche gemischte Transportkoeffizienten

$$J_O = J_{O^{2-}} = -\frac{1}{2} J_c = -\frac{\sigma_{e^-} \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{O^{2-}}} \frac{\partial \mu_O}{\partial x} \\ = -\left( \frac{\sigma_{e^-} \sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{O^{2-}}} \frac{\partial \mu_O}{\partial c_O} \right) \frac{\partial c_O}{\partial x} \quad (4)$$

und chemische Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  [im wesentlichen der Klammerausdruck der rechten Seite in Gl. (4)], die in den Fällen, in denen keine Redoxeffekte auftreten, in der Regel aus der ladungsneutral gekoppelten Wanderung verschiedener Ionen resultieren, spielen für die chemische Festkörperkinetik eine überragende Rolle<sup>[2, 12]</sup>. Wird ein äußerer Strom  $i$  angelegt, müssen sich die inneren Ströme nicht mehr aufheben. Es kann dann auch reiner Ladungstransport (wie im Metall oder im Festelektrolyten üblich) stattfinden. Im allgemeinen Fall setzt sich der Strom einer Komponente  $k$  aus einem Leitungs- und Diffusionsterm (Stöchiometrieterm) zusammen; der Leitungsanteil ist bestimmt durch den äußeren Strom, gewichtet mit dem Anteil der Leitfähigkeit  $\sigma_k$  an der Gesamtleitfähigkeit ( $(\sigma_k/\sigma)i$ ), der Diffusionsanteil bestimmt durch Konzentrationsgradienten und den ambipolaren Diffusionsterm. Hierzu wie auch zum vorhergehenden Abschnitt einige Beispiele zur Veranschaulichung.

### 4. Beispiele

#### 4.1. Beispiel 1: die Beweglichkeit bei leitfähigen Substanzen

Beispiele zur spezifischen Leitfähigkeit, wenn es letztlich um die Detektion der Gleichgewichtskonzentration ging, wurden im ersten Teil des Übersichtsartikels in großer Zahl behandelt. Bei der üblichen Leitfähigkeitsmessung werden Diffusionsterme ausgeschaltet, es tritt reiner Leitungsstrom auf. Die zur Messung nötigen Felder werden hierbei so klein gehalten, daß nach dem konventionellen Ohmschen Gesetz ausgewertet werden kann (siehe Abb. 3). Zur Trennung der Leitfähigkeit in verschiedene Komponenten, elektronisch (p, n), ionisch (Leerstellen-, Zwischengitteranteil) stehen eine Reihe ausfeilterter Gleichstrom- und Wechselstromtechniken zur Verfügung<sup>[12, 11, 13, 14]</sup>. Eine Methode, die der selektiv blockierenden Elektroden, wurde in Teil I<sup>[11]</sup> erwähnt, von ihr wird noch kurz in Beispiel 3 (Abschnitt 4.3) die Rede sein. Eine weitere Methode, die ohne äußeren Strom auskommt, ist das Konzentrationszellenexperiment. Sie eignet sich zur Trennung von ionischer und elektronischer Leitfähigkeit, wenn diese in ähnlichen Anteilen vorliegen<sup>[15]</sup>. Ist generell in einer galvanischen Zelle der Festelektrolyt teilweise auch elektronisch leitend, ist die gemessene Spannung wegen des inneren Kurzschlusses dem elektronischen Anteil entsprechend geringer als der Nernst-Wert<sup>[16]</sup>.

Der entscheidende kinetische Parameter in der spezifischen Leitfähigkeit, den wir hier diskutieren wollen, ist die Beweglichkeit ( $u \propto \sigma/c$ ). Man beachte noch einmal, daß sich der Bezug zur chemischen Kinetik dadurch ergibt, daß dieselbe Größe bis auf hier nicht wichtige Faktoren der Geschwindigkeitskonstanten der Hüpfreaktion entspricht. Sie läßt sich isolieren, wenn die Ladungsträgerkonzentration über den Hall-Effekt oder die Thermokraft bestimmt oder einfach über Dotierung festgelegt ist. Abbildung 4 zeigt Werte für die Beweglichkeit von Zwischengitter-Ionen und Leerstellen in AgCl, ermittelt aus Leitfähigkeitsexperimenten an AgCl-Proben mit verschiedener Cd-Dotierung. Wie man er-

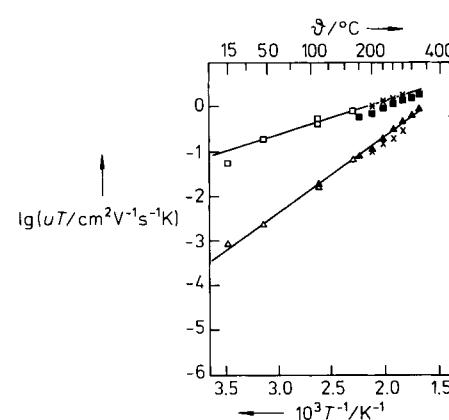


Abb. 4. Beweglichkeiten der Frenkel-Defekte in AgBr als Funktion der Temperatur; Zwischengittermechanismus: obere Gerade, Leerstellenmechanismus: untere Gerade, nach Lit. [18].

kennt, ergeben sich, wie dies Abbildung 3 nahelegt, in der Arrhenius-Auftragung Geraden. Ihre Steigungen liefern die entsprechenden Migrationsenthalpien, die für den Leerstellentransport deutlich höher sind als für den Zwischengitter-

transport. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Computersimulationen. Bei elektronischen Ladungsträgern ist die Temperaturabhängigkeit im Falle eines Bandmechanismus naturgemäß sehr klein. Eine Temperaturerhöhung resultiert hier in verstärkter Streuung und einer leichten Abnahme der Beweglichkeit. Eine typische Temperaturabhängigkeit ist

$$u \propto T^{-3/2} \quad (5)$$

für die akustische Phonenstreuung. Abbildung 5 zeigt ein solches Gesetz für  $\text{SnO}_2$  bei genügend hohen Temperaturen.

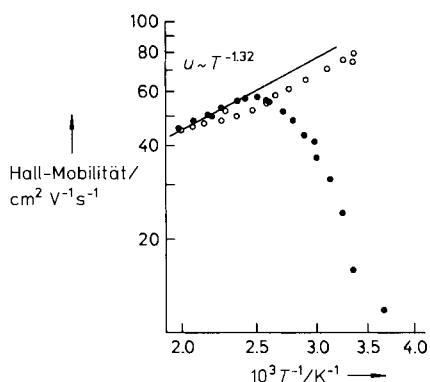


Abb. 5. Beweglichkeit der Überschuselektronen für verschiedene  $\text{SnO}_2$ -Proben als Funktion der Temperatur, bestimmt durch Hall-Effekt [19].

Bei tieferen limitiert vermutlich Polaronentransport die Beweglichkeit. Hier führt die Polarisation der Umgebung zu einem thermisch aktivierten Ladungstransport, der in etwa einem lokalisierten Hüpfprozess entspricht. Im Falle von Supraleitern letztendlich ist natürlich  $u = \infty$ .

## 4.2. Beispiel 2: Tracerdiffusion in Oxiden

Wie zuvor gezeigt, ist normalerweise eine Defektsorte für die Ionenleitung verantwortlich. Die ionische Leitfähigkeit ist der Konzentration dieser Defektsorte und deren Beweglichkeit bzw. deren Diffusionskoeffizienten  $D_k$  proportional. Kann man keine näheren Aussagen über die Defektchemie machen, und behandelt man alle Ionen, in unserem Beispiel Sauerstoff-Ionen, ob unbeweglich oder beweglich, d. h. regulär bzw. defekt, gleich, so gelangt man über  $\sigma_{\text{ion}}$  zu einer mittleren, natürlich sehr viel kleineren Durchschnittsbeweglichkeit bzw. einem Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen<sup>[21]</sup>. Er ergibt nach Gleichung (6) und ist somit mit

$$D_{\text{O}^{2-}} = \frac{\sigma_{\text{ion}} RT}{c_{\text{O}^{2-}} 4F^2} \quad (6)$$

$D_k$ , dem Diffusionskoeffizienten der schnellen Defekte, einfach über  $D_{\text{O}^{2-}} = (c_k/c_{\text{O}^{2-}}) D_k$  verknüpft. Im Gegensatz zum Defektdiffusionskoeffizienten  $D_k$ , welcher der Beweglichkeit der Defekte proportional ist, ist  $D_{\text{O}^{2-}}$  also direkt der Ioneneleitfähigkeit, d. h. dem Produkt  $u_k c_k$ , proportional. Experimentell ist die näherungsweise Bestimmung von  $D_{\text{O}^{2-}}$  über eine Tracerdiffusion möglich. Hier wird die Vermischung zweier Isotope, z.B.  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ , in Form eines ineinanderdiffundierens der entsprechenden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen beobachtet. Ist

der Gasausstausch schnell genug, so ist es am bequemsten, einen Teil des natürlichen  $\text{O}_2$ -Gases mit  $^{18}\text{O}_2$  anzureichern, nach einer gewissen Zeit das Experiment abzubrechen und die Massenänderung in der Gasphase zu messen oder besser bei tiefen Temperaturen die eingefrorenen Profile z.B. mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) oder anderen Techniken zu analysieren. Idealerweise würde man das Oxid mit einem zweiten Oxid mit verschiedenem Isotopengehalt in Kontakt bringen; dies ist aber in aller Regel nicht durchführbar. Die zeitliche Konzentrationsänderung in einem vorgegebenen Volumen ergibt sich aus dem örtlichen Unterschied zwischen Aus- und Einfluß ( $\partial c/\partial t = -\partial j/\partial x$ ) und somit wegen Gültigkeit des ersten Fickschen Gesetzes zu

$$\partial c/\partial t = D^{\text{Tr}} \partial^2 c/\partial x^2. \quad (7)$$

Mit den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen lässt sich mit dem zweiten Fickschen Gesetz  $D^{\text{Tr}}$  ermitteln<sup>[22]</sup>. Bis auf kleine Korrekturen (Korrelationsfaktoren) ist  $D^{\text{Tr}}$  mit dem zuvor erwähnten Selbstdiffusionskoeffizienten identisch und kann in  $D_{\text{O}^{2-}}$  und in eine ionische Leitfähigkeit umgerechnet werden. Abbildung 6 zeigt Resultate von Tracer-SIMS-Diffusionsmessungen an  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ , die mit der im ersten Teil des Übersichtsartikels<sup>[11]</sup> dargelegten Defektchemie (Abb. 14 in Teil I) verstanden werden können.

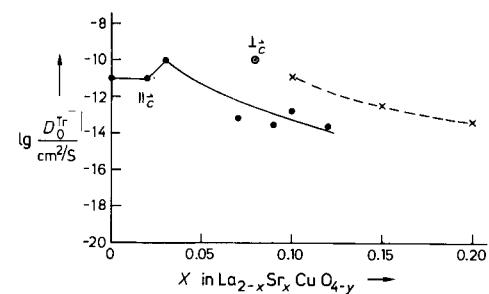


Abb. 6. Tracerdiffusion in einkristallinem (durchgezogene Linie) [20] und polykristallinem  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$  (gestrichelte Linie) [21] bei  $T = 600^\circ\text{C}$ ; nach Lit. [20].

Viel komplizierter ist der Zusammenhang zwischen  $D^{\text{Tr}}$  und  $\sigma_{\text{ion}}$  bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Dies beruht auf dem Auftreten verschiedener Ladungsträger (siehe Abschnitt 4.4). Abbildung 7 zeigt die Ergebnisse von Tracermessungen in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit Hilfe von isotopenmarkiertem Eisen als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes (genauer der Sauerstoffaktivität).

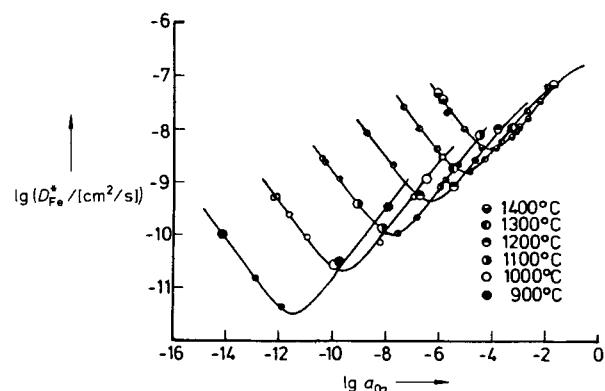
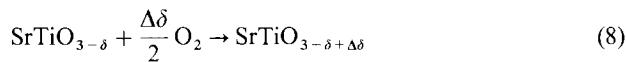


Abb. 7. Tracerdiffusion von  $^{59}\text{Fe}$  in Magnetit  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ; nach Lit. [23].  $D^{\text{Tr}}$  bezeichnet hier den Tracer-Diffusionskoeffizienten.

Man erkennt sehr schön den Übergang vom Kationenzwischengitter- zum Kationenleerstellen-Mechanismus<sup>[23]</sup>.

### 4.3. Beispiel 3: Sauerstoffein- oder -ausbau in Oxiden: chemische Diffusion und Oberflächenreaktion

Im zuvor diskutierten Beispiel treten überhaupt keine chemischen Effekte, d.h. keine chemischen Gradienten auf. Dies ist grundlegend anders, wenn man den Sauerstoffein- oder -ausbau betrachtet. Hier handelt es sich, abgesehen von der Oberflächenreaktion, auch um eine Diffusion, aber um eine Diffusion unter Veränderung der Zusammensetzung, nämlich der lokalen O-Konzentration. Betrachten wir  $\text{SrTiO}_3$ , das schon im ersten Teil des Übersichtsartikels<sup>[11]</sup> in Hinsicht auf die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektronischen Defektkonzentration und somit der Leitfähigkeit untersucht wurde. Aus den geschilderten Messungen (siehe Abb. 15 in Lit.<sup>[11]</sup>) lassen sich bei Änderung des  $\text{O}_2$ -Partialdruckes von, sagen wir  $P_1$  auf  $P_2$ , zwar Anfangs- und Endkonzentrationen und damit die entsprechenden Werte für die Leitfähigkeiten ablesen, über die Geschwindigkeit, mit der der Endzustand erreicht wird, kann jedoch nur die Kinetik Auskunft geben [Gl. (8)]. Dies ist etwa wesentlich,



wenn die empfindliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffgehalt als für Sauerstoffsensoren vorteilhafte Eigenschaft ausgenutzt werden soll. Im Unterschied zu Beispiel 2 (Abschnitt 4.2) erfaßt die Diffusion hier nur die Defekte. Der relevante Diffusionskoeffizient bezieht sich unmittelbar auf die beweglichen Teilchen und ist sehr viel größer als  $D_{\text{O}_2^-}$ . Wie man leicht einsieht, erfolgt das Eindiffundieren von „O“ ladungsneutral durch gekoppeltes Wandern von  $\text{O}_2^-$ -Ionen und Elektronen; mechanistisch gesehen von Sauerstoffleerstellen  $\text{V}_\text{o}^\bullet$  und Leitungselektronen  $e'$ , oder Löchern  $h^\bullet$  (zur Notation siehe auch Teil I<sup>[11]</sup>, Abschnitt 2) für große Partialdrücke. Dieser chemische Diffusionskoeffizient ergibt sich aus der Äquivalenz der Ionen- und Elektronenströme zu (9) [siehe Gl. (4)], wie erwartet als

$$\tilde{D} = \frac{RT}{4F^2} \frac{\sigma_{\text{eon}} \sigma_{\text{ion}}}{\sigma c_{\text{O}_2^-}} \frac{\partial \ln a_\text{o}}{\partial \ln c_\text{o}} \quad (9)$$

Mischung von elektronischen und ionischen Transportgrößen. Man erkennt, daß für sehr gute Elektronenleiter ( $\sigma \approx \sigma_{\text{eon}}$ ) sich  $D^{\text{Tr}}$  [siehe Gl. (6)] und  $\tilde{D}$  gerade durch den thermodynamischen Faktor  $\partial \ln a_\text{o} / \partial \ln c_\text{o}$  unterscheiden, der wegen der hohen O-Konzentration (im Unterschied zu den Defekten) und der ausgeprägten ionischen Bindung natürlich sehr stark von 1 abweicht ( $a_\text{o}$  = Aktivität des Sauerstoffs). Für eine einfache Defektkemie läßt sich dieser thermodynamische Faktor auswerten zu

$$\left( \frac{\partial \ln a_\text{o}}{\partial \ln c_\text{o}} \right) \simeq c_{\text{O}_2^-} \left( \frac{1}{c_\text{v}} + \frac{4}{c_\text{n}} \right), \quad (10)$$

mit  $c_\text{v}$  und  $c_\text{n}$  als Konzentrationen der Sauerstoffleerstelle und der Leitungselektronen. Wie sich unmittelbar nachrechnen läßt, ergibt sich nun für einen reinen Ionenleiter, bei dem

die ionische Leitfähigkeit und demnach auch die ionische Defektkonzentration die entsprechenden elektronischen Größen überwiegen, das plausible Resultat, daß  $\tilde{D}$  mit dem Diffusionskoeffizienten des elektronischen Defektes (hier:  $D_\text{n}$ ) identisch wird, d.h. der Elektronenfluß begrenzt die Geschwindigkeit. Der entgegengesetzte Fall, daß  $\tilde{D}$  durch den ionischen Defektkoeffizienten ( $D_\text{v}$ ) limitiert ist, ist beim elektronenreichen Elektronenleiter realisiert. Bei vielen elektronischen Leitern überwiegen aber häufig die ionischen Defekte. Hier ergibt sich der Mischfall

$$\tilde{D} = \left( \frac{\sigma_\text{v}}{\sigma_\text{n}} \right) D_\text{n} = 4 \frac{c_\text{v}}{c_\text{n}} D_\text{v}. \quad (11)$$

Im allgemeinen Fall liegt  $\tilde{D}$  bei einfacher Defektkemie zwischen  $D_\text{n}$  und  $D_\text{v}$ <sup>[24]</sup>

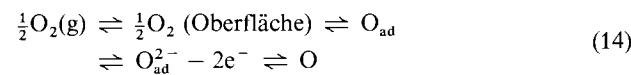
$$\tilde{D} = \left( \frac{\sigma_\text{n}}{\sigma} \right) D_\text{v} + \left( \frac{\sigma_\text{v}}{\sigma} \right) D_\text{n}, \quad (12)$$

wobei in den Gleichungen (10)–(12) n und v stellvertretend für die entscheidende elektronische und ionische Defektspezies stehen. Der chemische Diffusionskoeffizient läßt sich in einfacher Weise aus dem Zeitverhalten der Stöchiometrieänderung abschätzen, beschreibt also die Kinetik der chemischen Reaktion im Festkörper (sofern Diffusionskontrolle vorliegt). Einfache Möglichkeiten, diese Größen zu messen, beruhen auf gravimetrischen oder konduktometrischen Methoden. Im folgenden sollen zwei weitere Verfahren angegeben werden<sup>[11, 25]</sup>.

Die Defektkemie von nominell reinem  $\text{SrTiO}_3$  wird sehr häufig von Eisenverunreinigungen dominiert. In Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und gekoppelt mit der übrigen Defektkemie ist ein mehr oder minder großer Teil der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vierwertig, der Übergang eines Elektrons vom Valenzband zum Fe-Niveau in der Bandlücke kann mit



beschrieben werden. Die  $\text{Fe}^{4+}$ -Ionen verleihen dem Oxid eine rötliche Farbe, und ihre Konzentration kann mit optischer Absorptionsspektroskopie *in situ* vermessen werden<sup>[27]</sup>. Wie man zeigen kann, gilt auch hier in erster Näherung ein zweites Ficksches Gesetz für die chemische Diffusion. Die Kurzzeitlösung unter den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen führt zu einem  $\sqrt{t}$ -Gesetz, aus dem  $\tilde{D}$  berechnet werden kann (Abb. 8, linke Spalte). In Wirklichkeit ist der gesamte Prozeß des Ein- und Ausbaues sehr viel komplizierter: Nach dem Andiffundieren des Sauerstoffes muß dieser adsorbiert, gespalten, ionisiert werden, durch die Phasengrenze hindurchtreten, durch die Raumladungszonen wandern, bevor überhaupt die eigentliche chemische Diffusion im Inneren einsetzt [Gl. (14)].



Nach Gleichung (14), und dies ist nur eine Möglichkeit für den Ablauf der Reaktion, bei welchem noch nicht einmal alle Elementarprozesse aufgeführt sind und keine weiteren Parallelreaktionen berücksichtigt wurden, treten in Serie Migrationen und Reaktionen auf, die je nach Bereich der Zu-

standsparameter mehr oder weniger limitierend wirken können. In der Tat findet man bei tieferen Temperaturen, daß die (reduzierte) optische Absorption für kleine Zeiten direkt proportional  $t$  ist, was mit einem Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes von der Diffusion zur Grenzflächenreaktion gedeutet werden kann (Abb. 8, rechte Spalte). In der Tat sind, wie die Photos zeigen, in diesem Falle die Kristalle homogen gefärbt, im Gegensatz zu hohen Temperaturen, bei welchen deutlich räumliche Farbabstufungen zu erkennen sind (Diffusionskontrolle). Aus solchen Messungen lassen sich die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten quantitativ bestimmen<sup>[25]</sup>.

Am gelben PbO<sup>[14]</sup> sei die Anwendung einer anderen Methode illustriert, deren Prinzip, fußend auf den Arbeiten von

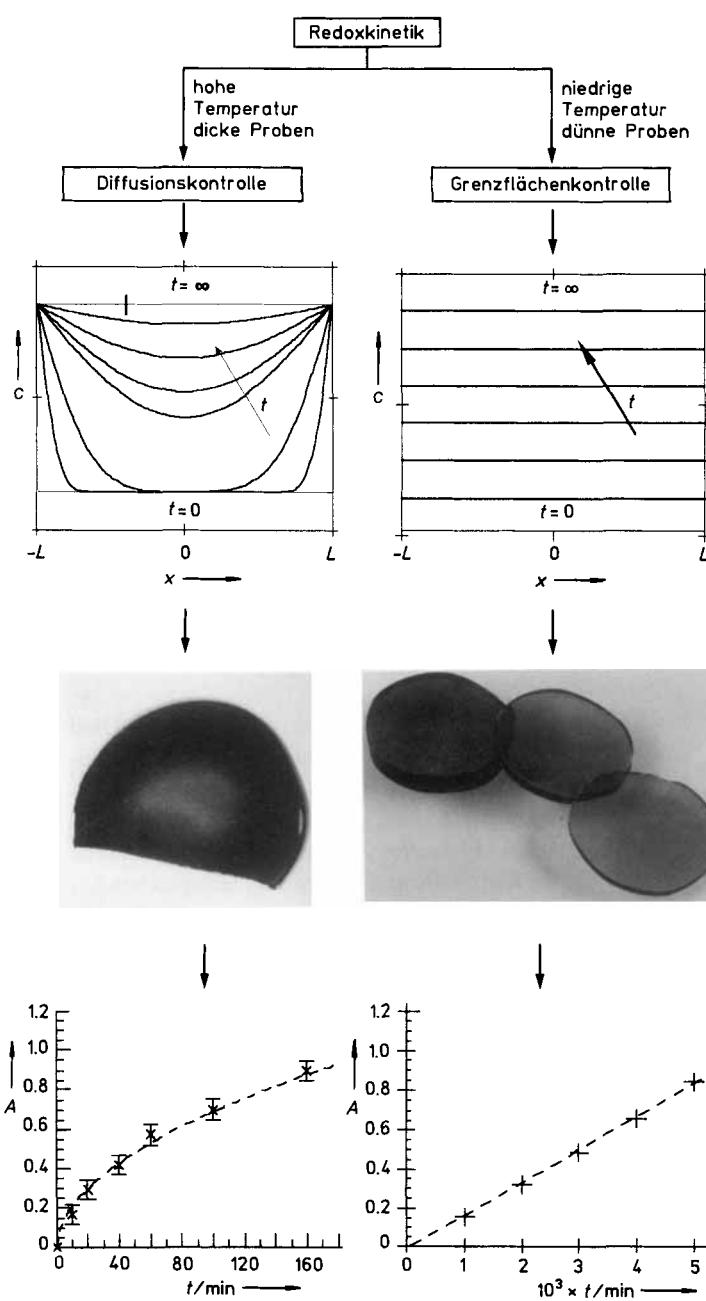


Abb. 8. Kinetik des Sauerstoffein- und -ausbaus in  $\text{SrTiO}_3$ : erwartete Profile, gesamte Konzentration als Funktion der Zeit, experimentelle Daten der optischen Untersuchungsmethode (siehe Text); nach Lit. [25].  $c$  = Defekt-Konzentration,  $x$  = Raumkoordinate,  $A$  = reduzierte Absorption (willkürliche Einheiten).

Wagner<sup>[13]</sup>, von Yokota beschrieben wurde<sup>[11]</sup>. Hier wird das Oxid mit vorgegebener Zusammensetzung (entsprechend dem herrschenden äußeren Druck  $P_{\text{O}_2}$ ) zwischen zwei reine Ionenleiter eingepreßt, mit einem Glas gegen die äußere Atmosphäre abgedichtet und mit einem konstanten Strom (oder konstanter Spannung) polarisiert. Im Unterschied zu obigem Beispiel, bei dem stromlos gearbeitet wird, ist der chemischen Diffusion noch ein reiner Elektrizitätsterm überlagert (wie ausgeführt). Ionen- und Elektronenströme heben sich nur noch bis auf den äußeren Strom  $i$  in der lokalen Bilanz heraus. Dennoch gilt für die Entwicklung des Konzentrationsprofils in erster Näherung ein zweites Ficksches Gesetz. Entsprechend den Randbedingungen ist die Profilentwicklung punktsymmetrisch<sup>[28]</sup>. Die treibende Kraft für die Änderung der Zusammensetzung im Inneren ist die Tatsache, daß nur die Sauerstoff-Ionen die Phasengrenze zum reinen Ionenleiter überqueren können; Elektronen aber können weder auf der einen Seite (Minuspol) nachgeliefert noch auf der anderen Seite (Pluspol) die Phasengrenze überqueren. Aus Elektroneutralitätsgründen wird das verursachte elektronische Konzentrationsprofil durch ein ionisches bezüglich der Ladung kompensiert. Im stationären Zustand fließen auch lokal nur noch Ionenströme, und es kann damit die ionische Leitfähigkeit von der gesamten Leitfähigkeit (bestimmt die Spannung zu Beginn des Experiments) abgetrennt und aus dem zeitlichen Verlauf der chemischen Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Es läßt sich zeigen, daß hier die Spannungsdifferenzen sich für kleine Zeiten linear in  $\sqrt{t/\tau}$  und für große Zeiten linear in  $\exp(-t/\tau)$  verhalten, wobei  $\tilde{\Delta}$  der Zeitkonstanten  $\tau$  umgekehrt proportional ist (die Zeitkonstante ist ihrerseits dem Quadrat der Probedicke  $L$  proportional). Analoges gilt für die Depolarisation nach Abschalten des Stromes (Abb. 9)<sup>[10, 11, 14]</sup>. Mit der

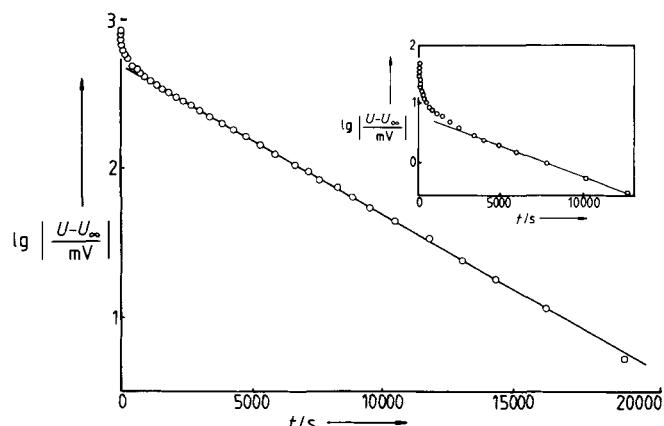


Abb. 9. Die Spannung der elektrochemischen Polarisationszelle zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{\Delta}$  von PbO. Der Elektronenstrom wird durch Verwendung von CuO-dotiertem  $\text{ZrO}_2$  als reinem Sauerstoff-Ionenleiter unterdrückt. Die Abbildung zeigt den Spannungsverlauf während der Polarisation sowie nach Abschalten des Stroms (Depolarisation, siehe Einschub). Für längere Zeiten ergibt sich ein exponentieller Verlauf, aus dem  $\tilde{\Delta}$  berechenbar ist.  $T = 503^\circ\text{C}$ ,  $i = 21.83 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\tilde{\Delta}$  (Polarisation) =  $2.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $\tilde{\Delta}$  (Depolarisation) =  $2.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

gleichen Methode lassen sich auch ionische Leitfähigkeiten und chemische Diffusionskoeffizienten in sehr guten Elektronenleitern wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  bestimmen (Abb. 10).

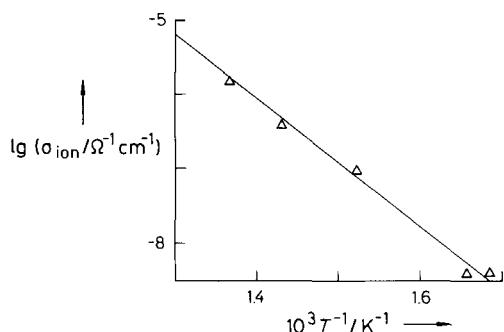


Abb. 10. Die Spannung im stationären Zustand der elektrochemischen Polarisationszelle (mit  $\text{ZrO}_2$ -Elektroden) liefert die Ionenleitfähigkeit in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ; nach Lit. [26].

#### 4.4. Beispiel 4: Einfluß von Trappingeffekten auf die chemische Diffusion

Die klassischen Beziehungen müssen jedoch grundsätzlich verändert werden, wenn zur eigentlichen Diffusion noch Prozesse hinzukommen, wie sie insbesondere beim Einfangen elektronischer Ladungsträger durch ionische Zentren eine Rolle spielen<sup>[29]</sup>. Es treten als weitere Möglichkeit der zeitlichen lokalen Konzentrationsänderung noch die Quellen- und Senkenterme aufgrund innerer Gleichgewichtsverschiebungen der Trappingreaktionen auf, wie in Abbildung 11 angedeutet. Nicht nur die Flußgleichungen für die gemessenen Diffusionskoeffizienten müssen geändert werden, sondern es werden auch schon die Auswerteformalismen der meisten Methoden zur Bestimmung derselben davon betroffen. Auf die Details kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden, und es sei auf Lit.<sup>[14, 17]</sup> verwiesen.

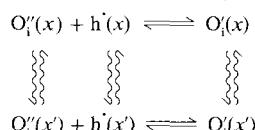


Abb. 11. Die Festkörperdiffusion bei gleichzeitiger Möglichkeit von Valenzwechsel wird durch ein Reaktions-Diffusions-Geschehen beschrieben.

Eine vergleichsweise einfache Anwendung bietet schon das im letzten Abschnitt diskutierte Fe-dotierte  $\text{SrTiO}_3$ . Versucht man, den Temperaturverlauf durch die klassische chemische Diffusionsbeziehung [Gl. (12)] zu erklären, erzielt man gute Übereinstimmung bei hohen Temperaturen, erleidet aber um Größenordnungen Schiffbruch bei tieferen Temperaturen. Nun ist die Einfang-Reaktion [Gl. (13)] genau eine innere Reaktion, die selbst bei lokalem Gleichgewicht unter dem Einfluß der Diffusion zu lokaler Teilchenproduktion führt. Es läßt sich zeigen, daß Gleichung (12) durch einen Trappingfaktor ergänzt werden muß<sup>[17]</sup>, der mit Hilfe der Defektchemie berechnet werden kann. Die Absolutberechnung von  $\tilde{D}$  gestattet nun eine hervorragende quantitative Beschreibung des Temperaturverlaufes (Abb. 12). Der tiefere Grund liegt in der Bereitstellung von elektronischen Ladungsträgern [Gl. (13)], also etwa von Löchern aus  $\text{Fe}^{4+}$  heraus, die beim reinen Leitfähigkeitsprozeß mit veränderter Leitfähigkeit ( $\sigma_h \gg \sigma_{\text{Fe}^{4+}} \approx 0$ ) eingehen.

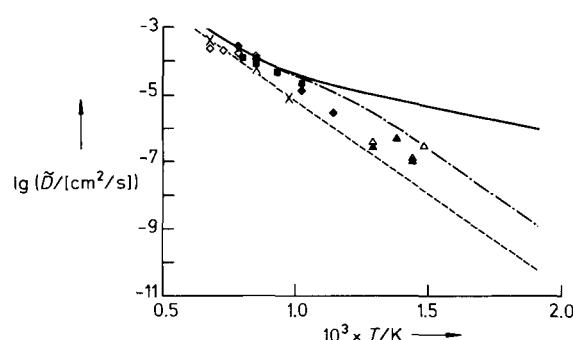


Abb. 12. Die Einbeziehung dynamischer Trappingeffekte ermöglicht eine quantitative Beschreibung der chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  des Sauerstoffs in  $\text{SrTiO}_3$  ohne Anpassungsparameter. —  $\tilde{D}$  ohne Trapping, - - -  $\tilde{D}$  mit Trapping, --- Selbstdiffusionskoeffizient von  $\text{V}_o$ ; diese Kurven wurden berechnet; Symbole sind Meßwerte; nach Lit. [25].

Eine allgemeinere Diskussion erfordert ein Festkörper wie  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , bei dem nach Abschnitt 3.1.3 von Teil I des Übersichtsartikels Defekte mit variablen Ladungen, nämlich  $\text{O}_i^{\prime\prime}$ ,  $\text{O}_i'$  und  $\text{O}_i^{\times}$  diskutiert werden, die ebenfalls über Redoxreaktionen miteinander verbunden sind, aber auch selber zur Migration beitragen können<sup>[14, 17]</sup>. In diesem allgemeinen Fall ergibt sich an Stelle von Gleichung (9)

$$\tilde{D} = \frac{RT}{8F^2} \left[ \frac{(\sigma_2 + 2\sigma_1)(\sigma_e - \sigma_1)}{\sigma} + 2\sigma_1 + 4s \right] \frac{d_{\text{O}_2}}{dc_{\text{O}}} \quad (15)$$

In Gleichung (15) bedeuten  $\sigma_2$  und  $\sigma_1$  die spezifische Leitfähigkeit von  $\text{O}_i^{\prime\prime}$  und  $\text{O}_i'$ , und analog ist  $s$  dem Diffusionskoeffizienten von  $\text{O}_i^{\times}$  proportional. Gleichung (15) läßt sich auf beliebige Ladungsträger verallgemeinern<sup>[14, 17]</sup>.

Auch für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  lassen sich ähnlich durch Wagner-Hebb-Polarisation die ionische Leitfähigkeit und der chemische Diffusionskoeffizient<sup>[26]</sup> sowie durch Tracerexperimente der Selbstdiffusionskoeffizient der Sauerstoff-Ionen bestimmen<sup>[21]</sup>. Die Bedeutung der vermessenen Größen und ihre Beziehung zueinander erfordern jedoch eine eingehendere Diskussion im Lichte der Redoxwechselwirkung<sup>[14, 17]</sup>. So ist der Tracer-Diffusionskoeffizient nicht mehr der Ionenleitfähigkeit proportional, die Ionenleitfähigkeit im polarisierten Zustand nicht mehr notwendigerweise identisch mit der ionischen Leitfähigkeit (wegen der Dissoziationsprozesse); überdies spielen neutrale Defekte eine große Rolle für das Verhalten von Tracer- und chemischen Diffusionskoeffizienten. Ein einfaches statisches Modell, das auf dem Defektmodell in Teil I (Abschnitt 3.1.3) aufbaut, sagt für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  einen thermodynamischen Faktor voraus, der gut mit den Experimenten übereinstimmt<sup>[26]</sup>.

#### 4.5. Beispiel 5: Metallkorrosion und Festkörperreaktionen

Sind Festkörperreaktionen diffusionskontrolliert, und dies ist in Anbetracht der normalerweise makroskopischen Probendimensionen (wegen  $J \propto L^{-1}$ ) sehr häufig der Fall, ist in aller Regel auch der chemische Diffusionskoeffizient der relevanten kinetischen Parameter. Ein einfaches Beispiel bietet die Oxidation eines Metalls M zum Oxid, wie sie sehr früh von Carl Wagner behandelt wurde<sup>[31]</sup>. Die Reaktion

beginnt an der Kontaktfläche Gas/Metall unter Bildung einer dünnen Oxidschicht. Unterscheidet sich das Molvolumen dieser Schicht stark von dem des Metalls<sup>[32]</sup>, bilden sich in der Regel Inseln oder Risse, und die Reaktion schreitet problemlos voran (Gasdiffusion) (Abb. 13). Bildet sich

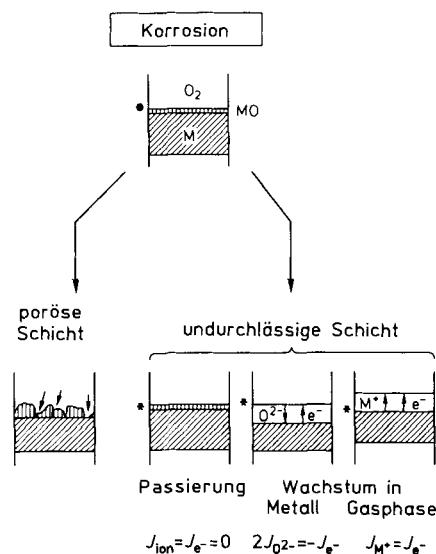


Abb. 13. Korrosionsmechanismen bei der Oxidation eines Metalls.

jedoch eine dichte Schicht aus, ist ein Fortgang nur dann möglich, wenn entweder eine chemische Diffusion des Metalles (d. h. gleichsinnige Wanderung von  $M^+$  und  $e^-$ ) oder des Sauerstoffs (d. h. gegensinnige Wanderung von  $O^{2-}$  und  $2e^-$ ) im Oxid auftreten kann (Abb. 13). Im ersten Fall wächst das Oxid in die Gasphase, im letzteren Fall in das Metall hinein. Ist bei gegebener Temperatur die Ionen- oder die Elektronenleitung vernachlässigbar, wirkt die Defektschicht passivierend, wie dies bei  $Al_2O_3$  bei Raumtemperatur der Fall ist<sup>[33]</sup>. Eine Korrosion in obigem Sinne setzt also die Existenz einer gemischtleitenden Oxidphase voraus. Mechanistisch gesehen würde im Falle von  $SnO_2$  etwa die Korrosion durch gleichsinnige Wanderung von Sauerstoffleerstellen und Leitungselektronen vonstatten gehen, während bei  $ZnO$  eine gleichsinnige Wanderung von Zink-Ionen (im Zwischengitter) und Leitungselektronen wahrscheinlich ist<sup>[34]</sup>. Der effektive Fluß des Metalles M durch das Oxid, der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, ergibt sich nach Gleichung (4) zu

$$J_M = J_{M^+} = J_{e^-} \propto \frac{\sigma_{M^+} \sigma_{e^-}}{\sigma} \frac{\partial \mu_M}{\partial x} \quad (16)$$

$$\propto \left\langle \frac{\sigma_{M^+} \sigma_{e^-}}{\sigma} \right\rangle \frac{\Delta \mu_M}{L}.$$

Da der Fluß örtlich bekannt ist, läßt sich auch die integrierte Form anschreiben [zweiter Teil von Gl. (16)]. Die Klammern deuten an, daß es sich um Mittelwerte handelt, denn schließlich ist die Variation der Zusammensetzung und damit der Leitfähigkeiten über die Oxidschicht der Dicke L hinweg in der Regel beachtlich (mit Kenntnis der Abhängigkeit der Leitfähigkeiten von der Zusammensetzung<sup>[1]</sup> ist natürlich auch eine genaue Auswertung möglich). Das chemische Potential des Metalles (des Sauerstoffes) hat sei-

nen oberen (unteren) Wert „metallseitig“, und zwar den maximal (minimal) möglichen, und seinen unteren (oberen) Wert „gasseite“.

Gleichung (16) läßt deutlich die vier wesentlichen Einflußgrößen erkennen. Eine hohe Geschwindigkeit erfordert, daß die Triebkraft, nämlich der (mittlere) Gradient im thermodynamischen Komponentenpotential ( $\Delta \mu_M/L$ ), möglichst hoch ist (man beachte die lineare Verknüpfung zwischen Fluß und Triebkraft); dies ist wegen der metallseitigen Invarianz erfüllt, wenn 1) der Sauerstoffpartialdruck möglichst hoch und wenn 2) die Schichtdicke möglichst klein ist. Eine hohe Geschwindigkeit erfordert aber auch einen genügend großen Wert des spezifischen kinetischen Koeffizienten (Klammerausdruck), d. h. sowohl 3) elektronische als auch 4) ionische spezifische Leitfähigkeiten müssen hinreichend hoch sein. (Sind neutrale O-Atome wanderungsfähig, wie dies möglicherweise bei  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  der Fall ist, ist natürlich  $D_{O^2}$ , d. h. s in Gleichung (15), wichtig.) Da die Geschwindigkeit, d. h.  $J$ , und damit letztlich auch die zeitliche Schichtdickenänderung  $\dot{L}$ , der Schichtdicke umgekehrt proportional sind ( $\dot{L} \propto L^{-1}$ ), ergibt sich das bekannte Wurzelgesetz  $L \propto \sqrt{t}$ <sup>[31]</sup>.

Abbildung 14 zeigt, daß dies für den Fall der Oxidation von Zink sehr gut erfüllt ist. Die Steigung ist ein Maß für die effektive Geschwindigkeitskonstante, die  $\left\langle \frac{\sigma_{ion} \sigma_{e^-}}{\sigma} \right\rangle$  proportional ist. Da bei  $ZnO$  die elektronische Leitfähigkeit überwiegt, reduziert sich letztere Größe auf  $\langle \sigma_{ion} \rangle$ . Der experi-

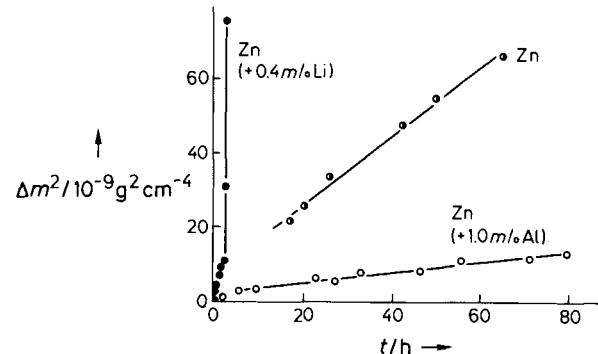


Abb. 14. Das Fortschreiten der Korrosion ( $\Delta m$  = Massezuwachs  $\propto$  Schichtdicke) von Zink ( $Zn + 1/2 O_2 \rightarrow ZnO$ ) in Abhängigkeit der Dotierung nach Lit. [35] (eindimensionale Geometrie).  $k_d \propto \langle \sigma_{Zn^+} \rangle$ ,  $\sigma_{Zn^+} \propto [Zn^{ii}]$ ;  $T = 390^\circ C$ . (m% Al: Mol-% Al).

mentell beobachtete enorme Einfluß der Temperatur auf das Schichtdickenwachstum ist über die steile Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit leicht erklärl. Deutlich wird in Abbildung 14 der Einfluß der homogenen Dotierung. In  $ZnO$  ist die ionische Leitfähigkeit vermutlich durch Zink-Ionen im Zwischengitter gegeben, eventuell aber auch durch Sauerstoffleerstellen, auf alle Fälle jedoch durch einen positiv geladenen ionischen Defekt. In beiden Fällen nimmt dann, wie in Teil I<sup>[1]</sup> ausführlich dargelegt, bei einer Dotierung des Metalls mit Lithium und damit auch des Oxides ( $Li_{Zn}^{ii}$ ) die Ladungsträgerkonzentration zu. Man erkennt in Abbildung 14 deutlich die schnellere Korrosion. Die Aktivitätsänderung des Metalles ist nicht für den Effekt verantwortlich. Umgekehrt bewirkt die Dotierung mit Aluminium unter Bildung von  $Al_{Zn}^{ii}$  (oder  $Al_i^{ii}$ ) einen weitgehenden Korrosionsschutz.

In ähnlicher Weise sind Fest-Fest-Reaktionen anzugehen, wie etwa die Spinellbildungsreaktion<sup>[2a]</sup> aus zwei Elementoxiden (hier kann auch eine ambipolare Diffusion der verschiedenen Kationen der für die Diffusion relevante Mechanismus sein). Abbildung 15 zeigt, daß für große Schichtdicken ein  $\sqrt{t}$ -Gesetz erfüllt ist, während bei kleinen Schichtdicken ein linearer Verlauf resultiert. Die Erklärung

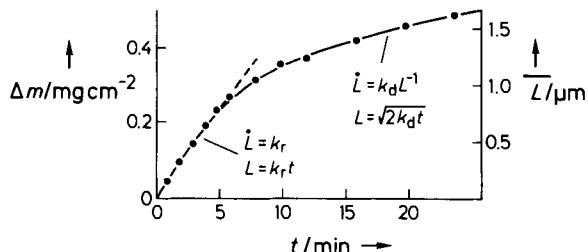


Abb. 15. Das Wachstum der Spinellschicht ( $ZnAl_2O_4$ ) bei Reaktion der Oxide  $ZnO$  und  $Al_2O_3$  (eindimensionale Geometrie); nach Lit. [2b].  $T = 1350^\circ C$ .

hierfür ist einfach: Bei kleinem  $L$  ist die Diffusion so schnell, daß die Grenzflächenreaktion die Geschwindigkeit bestimmt; die Schichtdickenänderung  $\dot{L}$  ist in diesem Fall unabhängig von  $L$ , woraus eine lineare  $L(t)$ -Beziehung resultiert. Die bisherige Diskussion macht deutlich, daß ein  $\sqrt{t}$ -Gesetz auch im rein diffusionskontrollierten Fall auf vielen Idealisierungen beruht wie Unwichtigkeit von Raumladungseffekten, ebene Grenzfläche, eindimensionale Geometrie etc. Eine allgemeine und akkurate Behandlung im realen Fall einer Reaktion, die vollständig im festen Zustand abläuft (mehrere Phasen, komplexe, unter Umständen fraktale Kornverteilung und -geometrie, Auftreten neuer Grenzflächen etc.) in der obigen Weise ist illusorisch. Aber immerhin lassen sich wichtige Parameter zumindest qualitativ gut charakterisieren, z.B. enger Kontakt, kleine Korngröße, hohe Triebkraft, hohe Temperatur.

#### 4.6. Beispiel 6: Katalyse am und im Festkörper

Ein Katalysator (kat) ist dadurch ausgezeichnet, daß seine Anwesenheit nicht die Gleichgewichtslage, wohl aber die freien Aktivierungsenergien beeinflußt:  $d\Delta_R G^0/d[\text{kat}] = 0 \pm d\Delta G^+ / d[\text{kat}]$ . Ein häufiges Beispiel für heterogene Katalyse ist die Beeinflussung von Gasreaktionen durch Feststoffe. Ein üblicher Mechanismus beruht auf der Adsorption von Gasteilchen an der Oberfläche und dem Ermöglichen der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche. Hier ist es zunächst die Erhöhung der effektiven Teilchendichte, die den beschleunigenden Effekt ausmachen kann. Notwendig ist aber auch neben der Anwesenheit von Adsorptionszentren die Möglichkeit einer schnellen Oberflächendiffusion. Es ist deswegen nicht verwunderlich, daß gemischte Leiter, wie es viele Übergangsmetalloxide sind, häufig sehr gute katalytische Eigenschaften aufweisen.

Oberflächen und Grenzflächen können einerseits als flächenhaft ausgedehnte Defekte, gekennzeichnet durch eine Grenzflächenspannung, diskutiert werden, sind andererseits aber auch als Ansammlung von wechselwirkenden Punktdefekten mit gegenüber dem Volumen veränderten chemischem Standardpotential aufzufassen<sup>[36]</sup>.

In dieser Weise läßt sich etwa nach Langmuir die Adsorption eines Gasteilchens G auf dem Katalysator nach Gleichung (17) beschreiben mit  $V_{ad}$  und  $G_{ad}$  als Oberflächen-



defekten (z.B. Adsorption von  $N_2$  auf dem Fe-Katalysator bei der Haber-Bosch-Synthese). Eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (17) ergibt die bekannte Langmuir-Beziehung  $P_G(1 - \theta) = \theta/K_{ad}$ , wobei  $\theta$  den Bruchteil der besetzten Oberflächenplätze angibt<sup>[37]</sup>. Häufig beschleunigt der Katalysator die Reaktion derart, daß Adsorptionsschritte geschwindigkeitsbestimmend werden. Da es sich hierbei, wie bei einer nachfolgenden Dissoziation, Rekombination und Desorption, um eine typische chemische Reaktion handelt, wird im Nichtgleichgewicht ihre Geschwindigkeit durch kinetische Ansätze (z.B. Vorwärtsgeschwindigkeit  $\propto P_G \theta$ ) hinreichend gut beschrieben. Lediglich in unmittelbarer Gleichgewichtsnähe reduziert sich dieser Ansatz zu einer Proportionalität zur freien Reaktionsenthalpie, wie es die irreversible Thermodynamik fordert (siehe Abb. 2, 3).

Ein schönes Beispiel der Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Defektkemie ist von Simkovich und Wagner untersucht worden, nämlich die Eliminierung von HCl aus *tert*-Butylchlorid<sup>[38]</sup>. Säure- und Base-katalysierte Homogeneliminierungen sind wohlbekannt in der Organischen Chemie. Eine Dotierung von  $AgCl$  mit  $CdCl_2$  bewirkt, wie in Teil I beschrieben, eine erhöhte Konzentration von basisch wirkenden Leerstellen. Eine verbesserte Ablösung des Protons (mit nachfolgender oder gleichzeitiger Eliminierung der Chlorid-Ions) ist vorstellbar. Die Experimente zeigen in der Tat, daß die effektive Geschwindigkeitskonstante proportional zur Cd-Konzentration ist.

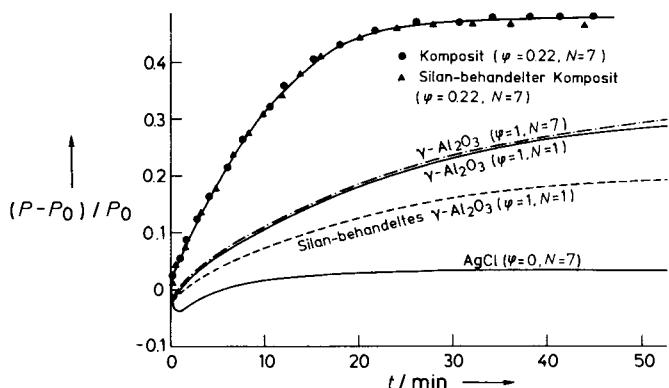


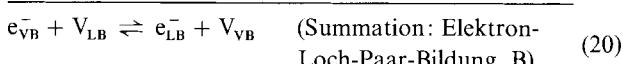
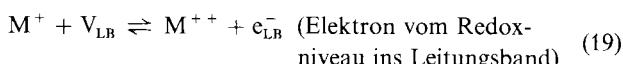
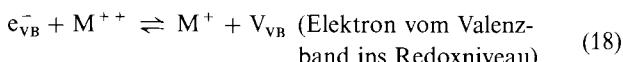
Abb. 16. Der relative Druckanstieg bei der Eliminierung von HCl aus *tert*-Butylchlorid zeigt als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit den stark katalytischen Einfluß heterogen ( $Al_2O_3$ ) dotierten Silberchlorids ( $\varphi$  = Volumenanteil an  $Al_2O_3$  im Katalysator,  $N$  = Zahl der Katalysatorpreßlinge). Die Wirkung von jeweils reinen  $Al_2O_3$ - (trotz der sehr viel höheren spezifischen Oberfläche) und  $AgCl$ -Proben ist sehr viel geringer; nach Lit. [39].  $T = 423 K$ , Korngröße =  $0.06 \mu m$ .

Weitere Aufschlüsse geben jüngere Untersuchungen mit heterogen dotiertem  $AgCl$  ( $AgCl:Al_2O_3$ )<sup>[39]</sup>. Wie die in Teil I dargelegte Analogie von heterogenem mit homogenem Dotieren erwarten läßt, wird die Eliminierung von HCl aus *tert*-Butylchlorid tatsächlich erheblich durch  $AgCl:Al_2O_3$ -Dispersionen beschleunigt. Abbildung 16 illustriert den

Druckanstieg während der Reaktion. Die erhöhte  $V'_{Ag}$ -Konzentration erleichtert offenbar im Sinne einer Basenkatalyse die Adsorption von *tert*-Butylchlorid und die Ablösung des Protons. Wie bei der Behandlung der Leitfähigkeitseffekte die spezifische Leitfähigkeit dieser Kompositelektrolyte<sup>[11]</sup>, so lassen sich hier Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von Volumenanteil, Korngröße, Temperatur und Grenzflächeneffekt quantitativ diskutieren und auswerten. Auf Einzelheiten kann nicht eingegangen werden.

Die Volumendefektkemie ist von ganz besonderem Interesse bei der Elektrokatalyse. Betrachten wir eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle. Hier werden im Vergleich zur direkten Verbrennung zu Wasser erhöhte Wirkungsgrade erhalten, da die chemische Energie ohne Umweg über die Wärmeenergie direkt in elektrische Energie umgesetzt werden kann. Dabei spielen nicht nur der Elektrolyt (z.B. homogen dotiertes  $ZrO_2$  als  $O^{2-}$ -Festelektrolyt (s. Abb. 12 in Teil I<sup>[11]</sup>), sondern auch die Elektroden eine wichtige Rolle. Bei Verwendung klassischer Elektroden ist man, was die Elektrodenreaktion angeht, auf den Dreiphasenkontakt Elektrode (Elektronenquelle oder -senke)/Elektrolyt ( $O^{2-}$ - oder  $H^+$ -Leiter)/Gasphase ( $O_2$ -H<sub>2</sub>-Reservoir) angewiesen (siehe Abb. 17 oben). Benutzt man jedoch Materialien, die gemischte Leitung für beispielsweise  $O^{2-}$  und  $e^-$  aufweisen, wie etwa  $(La, Sr)CoO_3$ , und damit also durch chemische Diffusion eine Wanderung von Sauerstoff durch den Festkörper ermöglichen, so kann der Einbau von  $O_2$  (oder auch  $H_2$ ) an jeder Position stattfinden (Abb. 17 unten).

Zuletzt soll noch erwähnt werden, daß im Festkörper selbst auch Homogenkatalyse beobachtet wird: Ein Beispiel ist etwa der beschleunigte Übergang von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband, d. h. die Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares (oder des umgekehrten Vorganges, der Rekombination) unter Mitwirkung von Zuständen innerhalb der Bandlücke (Rekombinationszentren). In Strukturelementnotation und absoluter Ladung lautet dies



In Bauelementschreibweise ergibt sich als Summenreaktion die aus Teil I wohlbekannte Bildungsreaktion



#### 4.7. Beispiel 7: die elektrochemische Durchtrittsreaktion

Der Durchtritt eines Ladungsträgers von der Grenzfläche ins Volumen läßt sich weder als konventionelle Reaktion ( $A \neq B$ ) noch als reiner Transport ( $x \neq x'$ ) beschreiben. Es treten über die Reaktionsdistanz hohe elektrische Felder auf wie auch ein Wechsel im Standardpotential. Hier ist also der in Abbildung 3 gegebene Ansatz einer elektrochemischen Reaktion in voller Allgemeinheit zu verwenden [Gl. (1)]. Ist der Strom durch diesen Durchtrittsschritt begrenzt, wie es

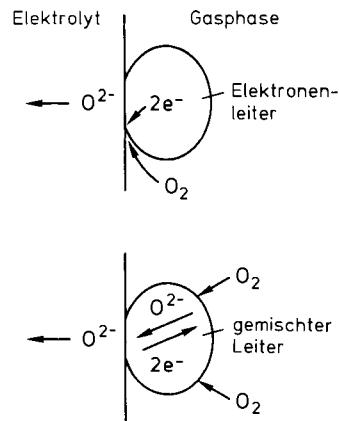


Abb. 17. Der Gaseinbau bei konventionellen metallischen Elektroden ist auf die Dreiphasenkontakte angewiesen. Bei gemischtleitenden Oxiden kann der Sauerstoff an jeder Oberflächenposition der Elektrode eintreten.

sehr häufig bei genügend schneller Volumendiffusion und geeignet schneller Sorption der Fall ist, folgt die Strom-Spannungs-Charakteristik der Butler-Volmer-Beziehung<sup>[19]</sup>. Abbildung 18 zeigt Messungen an CaO-dotiertem  $CeO_2$ <sup>[40]</sup>.

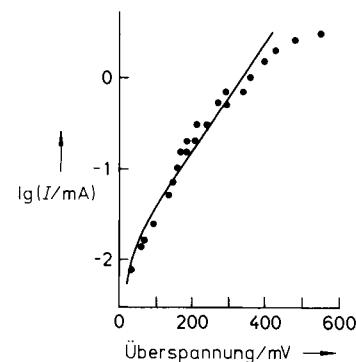


Abb. 18. Stationäre Strom-Spannungs-Kennlinie bei CaO-dotiertem  $CeO_2$ . Die Durchtrittsreaktion bestimmt die Gesamtkinetik und sorgt für ein stark nichtlineares Verhalten; nach Lit. [40].

Die Spannung ist bei hohen Überspannungen eher dem Logarithmus des Stromes (Tafel-Limit) als dem Strom selber proportional. Lediglich für  $U \rightarrow 0$  ergibt sich wieder ein Proportionalgesetz. Der dann resultierende Durchtrittswiderstand ist der Austauschstromdichte proportional, die ein Maß für die Reversibilität der Elektrodenreaktion ist und sich ebenfalls defektkemisch interpretieren läßt.

#### 4.8. Beispiel 8: nichtlineare Effekte

Ausgiebig gezeigt wurde, daß Transportvorgänge in der Regel durch lineare Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Triebkraft gekennzeichnet sind (siehe Abb. 2). Bei großen Triebkräften, dies gilt vor allem für den Feldeffekt, aber erst recht für chemische Reaktionen, ist dies nicht mehr erfüllt, wie zuvor mehrmals erwähnt (etwa in Abschnitt 4.7). Nun soll jedoch vor allem von denjenigen nichtlinearen Effekten die Rede sein, die charakteristisch für komplexe Systeme in Gleichgewichtsferne sind<sup>[41]</sup>. Solche Bedingungen sind sehr schnell bei eigentlich noch recht einfachen Reak-

tionsschemata, wie sie auch in der Defektkemie auftreten, erfüllt.

Ein notwendiges Kriterium des Gleichgewichtszustandes ist, daß die im System produzierte Entropie Null ist. Im Nichtgleichgewichtsfall ist nach dem zweiten Hauptsatz die Entropieproduktion stets positiv. Infolgedessen herrscht eine rücktreibende Kraft, die den Gleichgewichtszustand wiederherstellt; eine Auslenkung wird im Sinne einer negativen Rückkopplung ausgeglichen. Vielfach hindern äußere Bedingungen ein System am Erreichen des Gleichgewichtszustandes; ein Beispiel ist der zuvor angeführte Fall einer stromdurchflossenen Probe bei Blockade des Elektronenstromes durch Ionenleiter-Kontakte. Gibt man hier eine konstante Spannung vor, so stellt sich ein stationärer Zustand ein, in dem nur noch ein (geringer) Ionenstrom durch die Kette fließt (vgl. Messung des Ionenleitungsanteiles bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , Abschnitt 4.3). Hier ist ein Versiegen der Entropieproduktion nicht möglich. Wenn nun noch die angelegte Spannung hinreichend klein und damit also Gleichgewichtsnähe gewährleistet ist, dann ist – und dies ist das Prinzip von Prigogine und Glansdorff<sup>[41]</sup> – die Entropieproduktion, wenn schon nicht Null, dann doch minimal. Ebenso läßt sich zeigen, daß ein stationärer Zustand in Gleichgewichtsnähe stabil ist. Interessant wird es bei starken Abweichungen vom Gleichgewicht, hier ist ein stationärer Zustand nicht mehr notwendigerweise stabil, und es können sich Zustände in vielfältiger Weise abwechseln, wie dies am

eindrucksvollsten lebende Organismen zeigen (vorwiegend bestimmt durch chemische Reaktionen).

Ein Mechanismus, nach dem ein System sehr schnell nichtlinear und interessant wird, ist die Autokatalyse (siehe Abb. 19 oben). Allgemein beschreibt der obere Prozeß (erste Reihe) eine Wachstumsreaktion – man kann sie genauso gut auf die Vermehrung von Bakterien, auf das Städewachstum wie auf die Stoßionisation im Festkörper (Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares durch Energieverlust eines schon vorhandenen Elektrons) beziehen<sup>[41]</sup>. Hier bewirkt eine Erhöhung der Produktkonzentration eine Beschleunigung der Reaktion, das System explodiert, reagiert allergisch. Es liegt eine positive Rückkopplung vor, die das System vom Gleichgewicht wegtreibt. Sehr leicht lässt sich zeigen, daß  $\delta[\text{A}]^*/\delta[\text{A}] > 0$  gilt; wird die Rückreaktion wichtig, so überwiegt wegen der Proportionalität zu  $[\text{A}]^2$  in Gleichgewichtsnähe die negative Rückkopplung ( $\delta[\text{A}]^*/\delta[\text{A}] < 0$ ), wie es sein soll. Eine solche destabilisierende Beziehung zwischen Fluß und Triebkraft (d.h. beispielsweise Strom und Spannung) tritt beim Festkörper sehr häufig dann auf, wenn die Stromdichte im System mit steigender Spannung abnimmt (negative differentielle Leitfähigkeit), wie es beispielsweise durch die schon erwähnte Stoßionisation bewirkt wird<sup>[43]</sup>. Zeile 2 in Abbildung 19 fügt zu der Wachstumsreaktion noch eine Zerfallsreaktion in Konkurrenz. Ob die Spezies X „überlebt“, um im biologischen Jargon zu bleiben, hängt von den Geschwindigkeitskonstanten, aber auch vom „Futtervorrat“

Kinetik fern vom Gleichgewicht			
autokatalytische Reaktion	$\text{A} + \text{X} \longrightarrow 2\text{X}$		Wachstum, positive Rückkopplung
autokatalytische + Zerfallsreaktion	$\text{A} + \text{X} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2\text{X}$ $\text{X} \xrightarrow{k_2} \text{Z}$		Wachstum oder Tod
kein Selektionsdruck	$[\text{A}] = \text{const}$ $W_c = k_1[\text{A}] - k_2$		Nichtgleichgewicht, Phasenumwandlung Bifurkation
autokatalytische Reaktion + Zerfall + Selektionsdruck (+ Störung)	$\text{A} + \text{X} \longrightarrow 2\text{X}$ $\text{X} \longrightarrow \text{Z}$ $[\text{A}] \neq \text{const}$ $W_c = f(t)$		Wettbewerb Auswahl Mutation
Lotka-Volterra-Reaktionsschema	$\text{A} + \text{X} \longrightarrow 2\text{X}$ $\text{X} + \text{Y} \longrightarrow 2\text{Y}$ $\text{Y} \longrightarrow \text{Z}$		strukturell instabile Oszillation
Brusselator-Reaktionsschema	$\text{A} \longrightarrow \text{X}$ $2\text{X} + \text{Y} \longrightarrow 3\text{X}$ $\text{B} + \text{X} \longrightarrow \text{Y} + \text{D}$ $\text{X} \longrightarrow \text{Y}$		Grenzzyklus Oszillation
oder			
katalytische CO-Oxidation	$(\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2; \text{Pt}_{\text{hex}} \rightleftharpoons \text{Pt}_{\text{sq}})$		Symmetriebruch deterministisches Chaos
obiges Reaktionsschema + Diffusion	(z. B. $\text{X} \rightleftharpoons \text{X}$ )		Kompartimentierung, dissipative Struktur im Raum

Abb. 19. Schon einfache kinetische Reaktionsschemata sorgen für typische nichtlineare Phänomene wie kinetische Phasenübergänge, dissipative Strukturen und Chaos (siehe Text).  $B$  = Bifurkationsparameter,  $x$  = Ort.

[A] ab. Trägt man die stationäre Lösung (null oder endlich) als Funktion von [A] auf, so erkennt man ein charakteristisches Umschlagen, einen Nichtgleichgewichtsübergang. Bei mehreren Spezies X bestimmen allein die Geschwindigkeitskonstanten und die Futterkonzentration, die konstant vorgegeben und damit unerschöpflich sei, ob eine Spezies überlebt oder nicht. Ist [A] jedoch unerschöpflich, tritt ein Wettbewerb auf, die Meßlatte wird, wie Eigen es formulierte<sup>[44]</sup>, während des Prozesses immer höher gesetzt. Wird die überlebende Spezies z.B. durch Strahlungseinfluß modifiziert, kann diese neue Variante entweder die alte verdrängen oder sie stirbt aus. Man erkennt, wie sehr einfache Reaktionschemata in der nichtlinearen Welt sehr schnell die „biologischen“ Phänomene Vermehrung, Selektion und Mutation auftreten lassen. Ein unwesentlich komplizierteres Reaktionsschema ist in der Lage, zeitlich oszillierende Reaktionen hervorzurufen, wie sie z.B. als Lotka-Volterra- oder Belousov-Zhabutinski-Reaktion bekannt sind<sup>[45]</sup>. Auch das Auftreten räumlicher Effekte, insbesondere räumlich periodischer Muster, wie dissipativer Strukturen bei der Belousov-Zhabutinski-Reaktion oder periodischer Muster in der Biologie, lassen sich begründen<sup>[46]</sup>. Die Ortskoordinate kommt hierbei dadurch ins Spiel, daß zu der Reaktion noch die Diffusion wichtig wird. Hier können Instabilitäten zu räumlicher Symmetriebrechung führen. So kann zu guter Letzt bei weiterführender Abweichung vom Gleichgewicht wegen des sequentiellen Durchlaufens vieler Bifurkationspunkte ein fraktales Muster entstehen, welches ein deterministisches Chaos (eine praktische Unvorhersagbarkeit des Endergebnisses) charakterisiert.

Die Bedeutung für die Defektchemie liegt auf der Hand. Hinreichend komplexe Defektreaktionen sind schnell erreicht. Überdies sind zumeist die bei diesen Reaktionen ablaufenden Vorgänge mit Diffusionsprozessen gekoppelt. Vor allem in der Halbleiterphysik hat man derartige Erscheinungen beobachtet<sup>[43]</sup>. Eine typische autokatalytische Reaktion ist die erwähnte Stoßionisation, bei der z.B. ein im Leitungsband energetisch fallendes Elektron die Bildung eines Elektron-Loch-Paares bewirkt (umgekehrte Auger-Rekombination) und somit summarisch nach



ein durch Elektronen katalysiertes Wachstum der Elektronenkonzentration stattfindet. Die Abweichung vom Gleichgewicht kann zudem häufig durch eine äußere Spannung (Überspannung) vorgegeben werden. Abbildung 20 zeigt einen Nichtgleichgewichtsphasenübergang bei Au-dotiertem Silicium, bewirkt durch Erhöhung der angelegten Spannung über einen kritischen Wert hinaus, der völlig dem dritten Bild

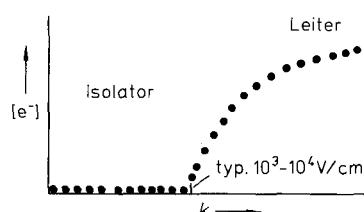


Abb. 20. Nichtgleichgewichtsphasenübergang (Isolator-Leiter-Übergang) in Au-dotiertem Silicium bei Spannungsvariation im nichtlinearen Bereich; nach Ref. [43].  $[e^-]$  = stationäre Elektronenkonzentration,  $k'$  = Geschwindigkeitskonstante der Stoßionisation.

in Abbildung 19 entspricht. Die relevanten Vermehrungs- und Zerfallsmechanismen sind Stoßionisation [Gl. (22)] und Band-Band-Rekombination ( $e^- + h^+ \rightleftharpoons 0$ ). Da hier als abhängige Variable die stationäre Elektronenkonzentration auftritt, handelt es sich um einen spannungsinduzierten Isolator-Leiter-Übergang. Abbildung 21 veranschaulicht das zeitliche Oszillieren des Stromes mit der Spannung in dotiertem Germanium bei Bestrahlen mit Fern-IR-Licht bei hohen Feldstärken. Bei weiterer Erhöhung tritt Periodenverdop-

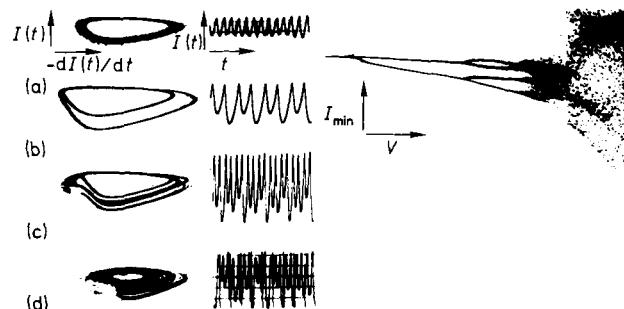


Abb. 21. Periodische Strukturen und chaotisches Verhalten in Ge durch Spannungsvariation im nichtlinearen Bereich; nach Lit. [2].

lung und schließlich deterministisches Chaos auf. Dies ist sowohl ersichtlich aus den Phasenporträts ( $I$  vs.  $\dot{I}$ ), aus der Zeitentwicklung  $I(t)$  sowie aus der Auftragung der Stromminima gegen die Spannung<sup>[45]</sup>. Abbildung 22 schließlich zeigt EBIC-Aufnahmen (EBIC = Rasterelektronenmikroskopie mit elektronenstrahlinduzierten Strömen) einer Nichtgleichgewichtsstruktur in p-Ge<sup>[46]</sup>. Die erhabenen Zonen

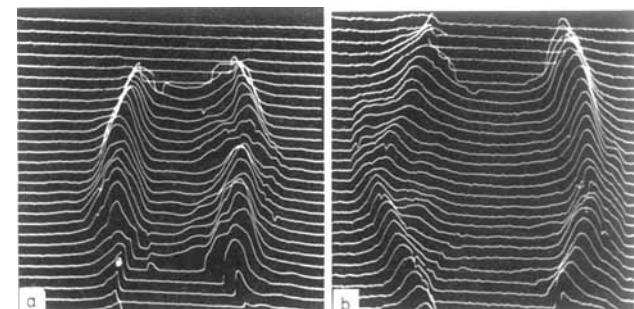


Abb. 22. Stromfilamente in p-Ge bei verschiedenen Spannungen, sichtbar gemacht durch EBIC-Technik; nach Lit. [3].

(Stromfilamente) stellen Zonen veränderter Elektronenkonzentration dar, wie sie nur unter Nichtgleichgewichtsbedingungen beobachtbar sind und welche demgemäß auch nach Abschalten des Stromes verschwinden. Räumlich (wie auch zeitlich) periodische Strukturen sowie deterministisches Chaos werden unter geeigneten Bedingungen auch bei der katalytischen CO-Oxidation auf Pt-Oberflächen gefunden<sup>[47]</sup>. Es ist zu erwarten, daß das Gebiet der nichtlinearen Effekte beim Festkörper, vor allem in Hinblick auf Ionenleitungsphänomene und Fragen der Morphologie noch viele Überraschungen parat hält.

## 5. Zusammenfassung

Inhaltlich sollte in beiden Teilen des Aufsatzes, dem thermodynamischen wie dem kinetischen, betont werden:

1) Jeder geordnete Festkörper weist im thermodynamischen Gleichgewicht eine endliche Konzentration an Punktdefekten auf, die für manche Eigenschaften belanglos, für eine ganze Reihe von gerade für die Chemie wichtigen Erscheinungen wie insbesondere Transport und Reaktivität jedoch substantiell sind. Ein Festkörper ist in bezug auf solche Eigenschaften nicht definiert, solange die Feinzusammensetzung und damit die maßgeblichen Zustandsparameter, wie etwa der Sauerstoffpartialdruck bei einem Oxid, nicht festgelegt sind.

2) Die Defektchemie, d. h. die quantitative Beschreibung der Art und Menge dieser Fehler, sowie ihrer Wechselwirkungen, ist die konsequente Fortsetzung der Chemie der reaktiven Teilchen im Lösungsmittel, wie sie am besten aus der wäßrigen Chemie bekannt ist. Analog gründet auf ihr die thermodynamische und kinetische Behandlung der Chemie im Festkörper.

3) Der defektchemische Ansatz führt nicht nur zu einer universellen Betrachtungsweise der Ionenchemie im kondensierten Zustand, sondern vereinheitlicht auch die Beschreibung des Verhaltens von ionischen und elektronischen Ladungsträgern, ermöglicht die Einbeziehung von Randschichteffekten in die Gesamtbehandlung und lässt die Diffusion als Sonderfall eines chemischen Elementarschrittes verstehen. In aller Regel startet eine chemische Festkörperreaktion an Grenzflächen und setzt sich über chemischen Transport ins Innere fort.

4) In diesem Sinne ist die Defektchemie als Chemie im Festkörper ein wesentliches Standbein moderner Materialforschung, wofür dieser Übersichtsartikel ein Plädoyer und die eingestreuten Beispiele Zeuge haben sein sollen.

Eingegangen am 1. April 1992 [A 896 B]

- [1] Teil I: J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 313.
- [2] Für das Studium der Thematik geeignete Lehrbücher sind: a) H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**; b) H. Schmalzried, N. Navrotsky, *Festkörperthermodynamik*, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**; c) K. Hauffe, *Reaktion in und an festen Stoffen*, Springer, Berlin, **1986**; d) F. A. Kröger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland, Amsterdam, **1964**; e) H. Rickert, *Electrochemistry of Solids. An Introduction*, Springer, Berlin **1988**; f) sehr zu empfehlen auch der Übersichtsartikel von A. B. Lidiard, *Handbuch der Physik* **1957**, *20*, 246.
- [3] K. Funke, *Solid State Ionics* **1986**, *18/19*, 183.
- [4] Genaugenommen müssen in Gleichung (2) in besserer Näherung auch noch die Gradienten der elektrochemischen Potentiale anderer Teilchen mitberücksichtigt werden (siehe Lit. auch [5]).
- [5] L. Onsager, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 405; *ibid.* **1932**, *38*, 2265.
- [6] S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North Holland, Amsterdam, **1951**; I. Prigogine, *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod, Paris, **1947**.
- [7] Wie in Teil I [1] dargelegt, ist für verdünnte Zustände das chemische Potential  $\mu$  eine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration.
- [8] J. J. O'Dwyer, *The Theory of Electrical Conduction and Breakdown*, Clarendon, Oxford, **1973**.
- [9] J. O. M. Bockris, A. K. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, **1970**.
- [10] C. Wagner, *Atom Movements*, American Society for Metals, Cleveland, **1951**, S. 153; *Prog. Solid. State Chem.* **1971**, *6*, 1.
- [11] I. Yokota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1961**, *16*, 2213.
- [12] H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1962**, *33*, 111.
- [13] C. Wagner, *Int. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinet. Proc. Meet.*, **7th**, **1955**, 301.
- [14] J. Maier, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1984**, *140*, 191.
- [15] H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1963**, *38*, 87.
- [16] In welcher Weise Interpretation und Auswertung dieser Techniken modifiziert werden muß, wenn interne Valenzwechsel der ionischen Defekte vorliegen, ist in Lit. [14,17] beschrieben.
- [17] J. Maier, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *210*, 499; J. Maier, G. Schwitzgebel, *Phys. Status Solidi B* **1982**, *113*, 535.
- [18] D. Müller, *Phys. Status Solidi* **1965**, *13*, 775.
- [19] C. G. Fonstadt, R. H. Rediker, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 2911.
- [20] E. J. Opila, G. Pfundtner, J. Maier, H. L. Tuller, B. J. Wuensch, *Mater. Sci. Eng. B*, im Druck.
- [21] S. J. Rothman, J. L. Routbart, J. E. Baker, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 8852.
- [22] Lösungen für die unterschiedlichen Diffusionsprobleme finden sich in J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, University Press, London, **1987**. Noch ausführlicher ist das Werk von H. S. Carslaw und J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, **1959**, das die isomorphe Wärmeleitfähigkeitsgleichung zugrunde legt.
- [23] R. Dieckmann, H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 344.
- [24] Siehe beispielsweise L. Heyne in *Solid Electrolytes*, (Hrsg.: S. Geller), Springer, Berlin, **1977**.
- [25] T. Bieger, J. Maier, R. Waser, *Solid State Ionics* **1992**, *53–56*, 578; T. Bieger, J. Maier, R. Waser, *Sensors Actuators* **1991**, *7*, 763.
- [26] G. Pfundtner, J. Maier, *Proc. Bilateral German-Soviet Symp. HTSC*, Karlsruhe, Sept. **1990**, 598.
- [27] H.-J. Hagemann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1980**; K. A. Müller, W. Berlinger, R. S. Rubin, *Phys. Rev.* **1969**, *186*, 361; K. A. Müller, T. von Waldkirch, W. Berlinger, B. W. Faughnan, *Solid State Commun.* **1971**, *9*, 1071.
- [28] J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, *46*, 197.
- [29] Trappingeffekte lassen sich durch Einbeziehen von Trappingreaktionen ins Diffusionsgeschehen behandeln [14,17] sowie durch Onsager-Kopplungssterme erfassen [30].
- [30] M. Martin, H. Schmalzried, *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 75; H. D. Wiemhofer, *ibid.* **1990**, *40/41*, 530.
- [31] C. Wagner, *Z. Angew. Chem.* **1936**, *49*, 735.
- [32] N. B. Pilling, R. E. Bedorth, *J. Inst. Med.* **1923**, *29*, 529.
- [33] Ein anderes extremes Beispiel bietet die Herzschrittmacherbatterie, bei der sich durch den Kontakt Lithium/Iod der Festelektrolyt LiI bildet. Auf diese Weise entsteht eine (selbstheilende) elektrochemische Zelle. Voraussetzung für eine lange Betriebsdauer ist eine vernachlässigbare elektronische Teilleitfähigkeit, andernfalls würde schnelle Selbstentladung auftreten.
- [34] M. H. Sukhar, H. L. Tuller, *Adv. Ceram.* **1984**, *7*, 71.
- [35] C. Gensch, K. Hauffe, *Z. Phys. Chem.* **1951**, *196*, 427.
- [36] Oberflächen und Grenzflächen sind nicht das eigentliche Thema dieses Übersichtsartikels. Eine eingehendere Behandlung kann hier nicht gegeben werden.
- [37] Die statistische Auswertung zeigt, daß die Aktivität des Oberflächenplatzes durch  $\theta/(1-\theta)$  angenähert werden kann, naiv entspricht dies der Idealität der Stukturelemente  $V_{ad}$  und  $G_{ad}$  (entsprechend den Termen  $(1-\theta)$  und  $\theta$ ).
- [38] G. Simkovich, C. Wagner, *J. Catal.* **1962**, *1*, 521.
- [39] P. Murugaraj, J. Maier, *Solid State Ionics* **1989**, *32/33*, 993; J. Maier, P. Murugaraj, **1990**, *40/41*, 463.
- [40] D. Y. Wang, A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 1155; *ibid.* **1979**, *126*, 1166.
- [41] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*, Wiley, New York, **1972**; W. Ebeling, *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen*, Teubner, Leipzig, **1976**; H. Haken, *Synergetik*, Springer, Berlin, **1983**.
- [42] A. Gierer, M. Meinhardt, *Lect. Math. Life Sci.* **1974**, *7*, 163.
- [43] E. Schöll, *Non-Equilibrium Phase Transitions in Semiconductors*, Springer, Berlin, **1987**.
- [44] M. Eigen, *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 465.
- [45] S. W. Teitsworth, R. M. Westervelt, E. E. Haller, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 825.
- [46] K. M. Mayer, R. Gross, J. Parisi, J. Peinke, R. P. Huebener, *Solid State Commun.* **1987**, *63*, 55.
- [47] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1725; *Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft* **1991**, S. 364.