

Definitionen für Fachbegriffe im Bereich der Diffusion im festen Zustand (IUPAC-Empfehlungen 1999)**

Die Übersetzung basiert auf den „Definitions of Terms for Diffusion in the Solid State“ der Commission on High Temperature Materials and Solid State Chemistry der International Union of Pure and Applied Chemistry, veröffentlicht in *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1307–1325. Das

Original wurde von M. Kizilyalli (Middle East Technical University, Ankara, Türkei), J. Corish (Trinity College, University of Dublin, Irland) und R. Metselaar (Technische Universiteit Eindhoven, Niederlande) für die Veröffentlichung vorbereitet.

Obmann: Prof. Dr. Rüdiger Kniep*, **Übersetzer:** Dr. Guido Kreiner, Dresden

In diese Empfehlungen sind Anregungen und Kommentare folgender Personen eingeflossen: M. Backhaus-Ricoult, H. Bakker, D. L. Beke, F. Bénieré, R. J. Borg, A. V. Chadwick, M. Dayananda, R. Dieckmann, R. Freer, P. J. Gellings, W. Gust, W. Hayes, J. P. Hirth, J. S. Kirkaldy, F. J. J. van Loo, M. Martin, H. Mehrer, J. Morral, G. E. Murch, J. Philibert, B. Pieraggi, R. A. Rapp, H. Schmalzried, C. A. Sholl, J. N. Sherwood, L. M. Slifkin und J. B. Wagner, Jr.

Der Commission on High Temperature Materials and Solid State Chemistry gehörten während der Vorbereitung des Berichts (1990–1999) folgende Personen an: Titularmitglieder: K. E. Spear (Vorsitzender 1998–1999), D. Kolar (Schriftführer 1996–1999), H. P. Boehm (1994–1999), J. O. Carlsson (1996–1999), C. B. J. Chatillon (1998–1999), J. Livage (1996–1999), G. F. Voronin (1998–1999), J. Corish (Vorsitzender 1991–1995, Schriftführer 1989–1991), G. M. Rosenblatt (Vorsitzender 1996–1997, Schriftführer 1991–1995), L. N. Gorokhov (1987–1995), M. H. Lewis (1994–1997), D.-S. Yan (1987–1995), J. F. Baumard (1985–1993), J. D. Drowart (1987–1993), J. W. Hastie (1987–1993), R. Metselaar (Vorsitzender 1989–1991); assoziierte Mitglieder: G. Balducci (1994–1999), A. V. Chadwick (1998–1999), R. Kniep (1998–1999), K. Koumoto (1994–1999), M. Leskela (1998–1999), M. H. Lewis (1998–1999), C. M. Lieber (1998–1999), K. E. Spear (1994–1997), H. Verweij (1996–1999), G. F. Voronin (1989–1997), B. Lux (1996–1999), J.-F. Baumard (1994–1997), J. G. Edwards (1987–1995), M. Kizilyalli (1994–1997), M. Thackeray (1991–1995), R. J. D. Tilley (1994–1997), J. Matousek (1985–1993), H. J. Matzke (1987–1993), T. Saito (1989–1993), G. Van Tendeloo (1989–1993), J. B. Clark (1989–1993), H. Hausner (1987–1991), L. Kihlborg (1983–1991), G. M. Rosenblatt (1985–1993); Ländervertreter: N. E. Walso de Reca (Argentinien, 1994–1999), J. D. Drowart (Belgien, 1994–1999), M. Jafelicca, Jr. (Brasilien, 1998–1999), J. Gopalakrishnan (Indien, 1998–1999), J. H. Choy (Korea, 1996–1999), F. Hanic (Slowakei, 1994–1999), D. de Waal (Südafrika, 1996–1999), L. Tichy (Tschechische Republik, 1996–1997), P. Echequut (Frankreich, 1996–1997), C. K. Mathews (Indien, 1994–1997), O. L. Alves (Brasilien, 1991–1995), G. DeMaria (Italien, 1982–1995), F. M. Costa (Portugal, 1991–1995), M. Nygren (Schweden, 1994–1995), B. G. Hyde (Australien, 1987–1993), P. Ettmayer (Österreich, 1986–1993), E. Fitzer (Deutschland, 1986–1993), G. V. Subba Rao (Indien, 1989–1993), W.-L. Ng (Malaysia, 1989–1993), K. J. D. MacKenzie (Neuseeland, 1987–1993), C. H. Kim (Korea, 1989–1993), M. A. Alario Franco (Spanien, 1987–1993), M. Kiziyalli (Türkei, 1987–1993), E. J. Baran (Argentinien, 1991–1994), M. Thackeray (Südafrika, 1989–1991).

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. G. Kreiner
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4646-3002
E-mail: kniep@cpfs.mpg.de

[**] Copyright© der englischen Fassung: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1999. – Wir danken der IUPAC für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieser Recommendation.

Die *Angewandte Chemie* veröffentlicht Übersetzungen von Recommendations und Technical Reports der IUPAC, um die chemische Fachsprache im Deutschen zu fördern. Sauber definierte Begriffe und klare Nomenklaturregeln bilden die Basis für eine Verständigung zwischen den Wissenschaftlern einer Disziplin und sind für den Austausch zwischen Wissenschafts- und Fachsprache sowie Allgemeinsprache essentiell. Alle Übersetzungen werden von einem ausgewiesenen Experten (dem „Obmann“) geprüft, korrigiert und autorisiert. Die nächste Übersetzung (Selektivität in der Analytischen Chemie) ist für Heft 1/2003 vorgesehen. Empfehlungen von Themen und Obleuten sind willkommen.

Dieses Dokument bietet Definitionen für Fachbegriffe und Verfahren, die zur Beschreibung der Beweglichkeit von Wirt- und Fremdteilchen in Festkörpern verwendet werden. Dabei werden sowohl die phänomenologische Theorie der Diffusion als auch die atomistischen Mechanismen des Transports von Atomen behandelt. Berücksichtigt werden außerdem die verschiedenen Arten von Gradien-ten, wie der elektrische, der chemische, der thermische und der mechanische Gradient, welche die Triebkräfte der Diffusion sind.

Einleitung

Die im Folgenden gegebenen Definitionen beziehen sich speziell auf den festen Zustand und sind für den Fachwissenschaftler bestimmt. Sie werden daher nicht unbedingt allen speziellen Anforderungen von Chemikern, Physikern oder Materialwissenschaftlern genügen. Das vorrangige Ziel war es, präzise Definitionen zusammenzustellen. In einigen Fällen sind die Definitionen des englischen Originaltextes den entsprechenden Originalveröffentlichungen im Wortlaut entnommen, während in anderen Fällen Modifizierungen oder Kürzungen vorgenommen wurden, um Einheitlichkeit zu gewährleisten. Einige Definitionen wurden erweitert, wenn eine Klarstellung als notwendig erachtet wurde. Kursiv hervorgehobene Begriffe sind auch als eigene Einträge zu finden. Die im Literaturverzeichnis genannten Quellen sind zwar nicht die einzige verfügbaren, bieten aber zusätzliche Informationen über einige Definitionen; sie sind keinen konkreten Textstellen zugeordnet.

Verzeichnis der verwendeten Symbole und ihrer Einheiten

a_0	Gitterparameter [m]
b	Beweglichkeit [$\text{m N}^{-1}\text{s}^{-1}$]
c	molare Konzentration [mol m^{-3}]
D	Diffusionskoeffizient [m^2s^{-1}]
D_i	Selbstdiffusionskoeffizient der Teilchensorte i [m^2s^{-1}]
\tilde{D}	chemischer Diffusionskoeffizient oder Interdiffusionskoeffizient [m^2s^{-1}]
D_i^*	Tracerdiffusionskoeffizient der Teilchensorte i [m^2s^{-1}]
\tilde{D}_i	intrinsischer Diffusionskoeffizient der Teilchensorte i [m^2s^{-1}]
D_R	Diffusionskoeffizient der Zufallsbewegung [m^2s^{-1}]
e	Elementarladung [C]
E	elektrisches Feld [Vm^{-1}]
f	Korrelationsfaktor
F	Kraft [N]
G	Freie Enthalpie [J]
h	Plancksches Wirkungsquantum [Js]
H_R	Haven-Verhältnis
J	Fluss [$\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]
k	Boltzmann-Konstante [JK^{-1}]
N_i	Molenbruch der Teilchensorte i
N_A	Avogadro-Konstante [mol^{-1}]
p	Wahrscheinlichkeit

P	Druck [Pa]
q	elektrische Ladung ($q = ze$) [C]
Q	Aktivierungsenergie [J mol^{-1}]
R	Gaskonstante [$R = N_A k$] [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
T	absolute oder thermodynamische Temperatur [K]
t	Zeit [s]
u	elektrische Beweglichkeit [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
v	Driftgeschwindigkeit [m s^{-1}]
\bar{V}_j	partielles Molvolumen der Teilchensorte j [m^3]
x	kartesische Koordinate [m]
X_i	thermodynamische Kraft auf die Teilchensorte i (generalisierte Kraft in der Onsager-Beziehung)
z	Ladungszahl
∂	Operator der partiellen Ableitung
Δ	Differenz
∇	Nabla-Operator oder Gradientenoperator
Φ	thermodynamischer Faktor
γ_i	thermodynamischer Aktivitätskoeffizient der Teilchensorte i
Γ_i	Sprungfrequenz der Teilchensorte i [s^{-1}]
η	elektrochemisches Potential [J mol^{-1}]
μ	chemisches Potential [J mol^{-1}]
σ	elektrische Leitfähigkeit [Sm^{-1}]
Σ	Summenzeichen
ω_0	Atom- oder Leerstellensprungfrequenz [s^{-1}]
ζ	Zahl nächster Nachbarn

Definition der Fachbegriffe

In den Fällen, in denen die Übersetzung zu einem „Wortungetüm“ führen würde oder sinnentfremdend wäre, wurde auch im Deutschen der englische Begriff beibehalten. Des Weiteren ist nach dem deutschen Begriff zusätzlich in Klammern das englische Äquivalent angegeben, außer die beiden Begriffe sind vollkommen identisch.

Aktivierungsenergie (activation energy)

Die Kenngröße Q , welche die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D in der empirischen Gleichung $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ charakterisiert. D_0 ist eine temperaturunabhängige Konstante, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Q wird als Aktivierungsenergie der Diffusion bezeichnet, D_0 oft als präexponentieller Faktor.

Aktivierungsvolumen (activation volume)

Die Druckabhängigkeit eines Diffusionskoeffizienten D wird oft dargestellt durch die Beziehung

$$(\partial \ln D / \partial P)_T = -(\Delta V / R T) + (\partial \ln \omega_0 / \partial P)_T.$$

Dabei ist ΔV das Aktivierungsvolumen, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und ω_0 die Atomsprungfrequenz. Der zweite Term auf der rechten Seite ist eine kleine Korrektur von nur wenigen Prozent des ersten Terms, sodass in guter Näherung gilt:

$$\Delta V \approx -R T (\partial \ln D / \partial P)_T$$

Ambipolare Diffusion (ambipolar diffusion)

Die Diffusion in Systemen mit zwei (oder mehr) diffundierenden Teilchensorten mit entgegengesetzter elektrischer Ladung.

Siehe: *effektiver Diffusionskoeffizient*

Anlauffrequenz (attempt frequency)

Siehe: *Sprungfrequenz*

Ascending Diffusion

Ein spezieller Diffusionstyp, der in Metall-Legierungen unter dem Einfluss eines Gradienten der mechanischen Spannung auftreten kann. Wenn die Komponenten der Legierung unterschiedlich groß sind, tendieren die größeren Elemente dazu, in die gestreckten Bereiche zu wandern. Folglich verhindert die ascendierende Diffusion eine gleichmäßige Verteilung der Legierungskomponenten und erzeugt einen Konzentrationsgradienten, der dem Spannungsgradienten entgegengesetzt ist.

Austauschdiffusion (interchange diffusion)

Der Prozess, bei dem Fremdatome, die sich bevorzugt auf Zwischengitterplätzen befinden, über normale Gitterpositionen wandern.

Austauschmechanismus (exchange mechanism)

Der atomare Mechanismus, bei dem Diffusion durch direkten Positionswechsel zweier benachbarter Atome stattfindet.

Baryzentrisches Bezugssystem (barycentric frame of reference)

Siehe: *Massenschwerpunktssystem*

Bergauf-Diffusion (uphill diffusion)

Der Diffusionsprozess, bei dem die diffundierende Teilchensorte gegen ihren Konzentrationsgradienten wandert. Man findet ihn in ternären und höheren Systemen entweder infolge thermodynamischer Effekte oder aufgrund unterschiedlicher *Beweglichkeiten* der Teilchensorten.

Beweglichkeit (mobility)

Der Massentransport wird über die atomare Beweglichkeit b beschrieben, die definiert ist durch

$$b_i = \mathbf{v}_i / \mathbf{F}_i$$

mit \mathbf{v}_i als mittlerer *Driftgeschwindigkeit* und \mathbf{F}_i als Kraft auf das Teilchen i .

Die elektrische Beweglichkeit u_i (auch elektrochemische Beweglichkeit genannt), die für die elektrische Leitfähigkeit eine Rolle spielt, ist als die Geschwindigkeit pro Einheit der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} definiert:

$$u_i = \mathbf{v}_i / \mathbf{E}$$

Damit gilt: $u_i = b_i \mathbf{F}_i / \mathbf{E}$. Da die Kraft auf ein Teilchen mit der absoluten elektrischen Ladung $|q_i|$ durch $\mathbf{F}_i = |q_i| \mathbf{E}$ gegeben ist, gilt auch $u_i = b_i |q_i|$.

Beweglichkeitskoeffizient (mobility coefficient)

Siehe: *phänomenologische Koeffizienten*

Bezugssysteme (reference frames)

Im Fall der Diffusion in binären oder mehrkomponentigen Systemen hängen die mathematischen Ausdrücke für die Flüsse und Kräfte und damit auch die Werte der Diffusionskoeffizienten von dem für das Messen dieser Größen gewählten räumlichen Bezugssystem ab.

Beispiele für häufig verwendete Bezugssysteme sind das *Laborbezugssystem*, das *Volumenschwerpunktssystem* (auch Ficksches Bezugssystem genannt), das *Molenschwerpunktssystem*, das *Massenschwerpunktssystem* und das *Gitterpunktssystem* (auch Kirkendall-System genannt).

Um ein Bezugssystem R unabhängig vom gewählten fixierten *Laborbezugssystem* R^0 zu definieren, wird eine mittlere Geschwindigkeit der Bestandteile gewählt:

$$\mathbf{v}^R = \sum_{i=1}^n \alpha_i^R \mathbf{v}_i^{R^0}$$

Dabei ist $\mathbf{v}_i^{R^0}$ die Geschwindigkeit der Bestandteile i in R^0 und α_i^R ihr Gewichtsfaktor. Diese α_i^R sind so normalisiert, dass gilt $\sum_i \alpha_i^R = 1$.

Der Fluss \mathbf{J}_i^R im Bezugssystem R ist mit dem Fluss \mathbf{J}_i^Q im System Q über $\mathbf{J}_i^R = \mathbf{J}_i^Q + c_i \mathbf{v}^{QR}$ verknüpft, wobei $\mathbf{v}^{QR} = \mathbf{v}^Q - \mathbf{v}^R$ gilt und \mathbf{v}^R die mittlere Geschwindigkeit der n Bestandteile im Bezugssystem R ist.

Boltzmann-Matano-Analyse (Boltzmann – Matano analysis)

Eine Methode zur Bestimmung des *chemischen Diffusionskoeffizienten* in binären oder mehrphasigen Systemen mithilfe experimentell gemessener Konzentrationsprofile.

Bulk-Diffusion (bulk diffusion)

Siehe: *Gitterdiffusion*

Chemische Diffusion (chemical diffusion)

Diffusion unter dem Einfluss eines Gradienten in der chemischen Zusammensetzung. In konzentrierten festen Lösungen, z.B. $A_{1-x}B_x$, oder in Diffusionspaaren verursacht die Bewegung einer Komponente einen Gegenfluss der anderen Komponente(n) oder der Leerstellen. In diesem Fall lässt sich ein Diffusionskoeffizient für die Durchmischung definieren. Dieser wird chemischer Diffusionskoeffizient oder Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} genannt. Zusätzlich lässt sich für jede Komponente i ein Diffusionskoeffizient definieren, der *intrinsischer Diffusionskoeffizient* \tilde{D}_i genannt wird.

Siehe: *Darken-Gleichung*

Chemischer Diffusionskoeffizient (chemical diffusion coefficient)

Bei N -komponentiger Diffusion erhält man den chemischen Diffusionskoeffizienten oder Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D}_{ij} aus dem Fluss \tilde{J}_i der Teilchensorte i mit der Konzentration c_i , welcher relativ zum *Laborbezugssystem* unter

Anwendung des *ersten Fickschen Gesetzes* gemessen wurde (hier für eine Dimension angegeben):

$$\bar{J}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \tilde{D}_{ij} (\partial c_j / \partial x)$$

Für die Einheiten in dieser Gleichung sei auf die Definition des *ersten Fickschen Gesetzes* verwiesen. Mithilfe der irreversiblen Thermodynamik lässt sich für eine isotrope, eindimensionale Diffusion zeigen, dass es $(N-1)N/2$ unabhängige Koeffizienten \tilde{D}_{ij} gibt. Diese Koeffizienten werden manchmal auch *partielle Diffusionskoeffizienten* genannt.

Siehe: *Darken-Gleichung, erstes Ficksches Gesetz, Bezugssysteme*

Crowdion-Mechanismus (crowdion mechanism)

Bei diesem Mechanismus erfolgt die Diffusion über eine kooperative Bewegung einer Gruppe von Atomen, von denen eines typischerweise auf einem Zwischengitterplatz positioniert ist, während die anderen aus ihren normalen Gitterplätzen ausgelenkt sind, um damit dem zusätzlichen Platzbedarf („crowdion“) Rechnung zu tragen.

Curie-Prinzip (Curie principle)

Siehe: *Neumannsches Prinzip*

Darken-Dehlinger-Beziehung (Darken–Dehlinger relation)

Siehe: *intrinsischer Diffusionskoeffizient*

Darken-Gleichung (Darken equation)

Diese Gleichung verknüpft den *chemischen Diffusionskoeffizienten* \tilde{D} der Interdiffusion in binären Systemen mit den *intrinsischen Diffusionskoeffizienten* \bar{D}_A und \bar{D}_B der Komponenten A und B:

$$\tilde{D} = N_A \bar{V}_A \bar{D}_B + N_B \bar{V}_B \bar{D}_A$$

\bar{V}_A und \bar{V}_B sind die partiellen Molvolumina von A und B, N_A und N_B ihre Molenbrüche.

Der chemische Diffusionskoeffizient wird in diesem Fall oft Interdiffusionskoeffizient genannt. Wenn die Darken-Dehlinger-Beziehung zwischen dem intrinsischen Diffusionskoeffizienten und dem *Selbstdiffusionskoeffizienten* in den obigen Ausdruck eingesetzt wird, erhält man

$$\tilde{D} = (N_A \bar{V}_A D_B^* + N_B \bar{V}_B D_A^*) \Phi$$

mit Φ als *thermodynamischem Faktor*.

Defekt-Diffusionskoeffizient (defect diffusion coefficient)

Im Fall einer Diffusion nach einem *Leerstellenmechanismus* ist die Bewegung eines Teilchens mit der Bewegung einer Leerstelle in entgegengesetzter Richtung verknüpft. Ist die Leerstellenkonzentration c_V relativ zur Teilchenkonzentration c_i klein, dann sind die individuellen *Sprungfrequenzen* Γ_V und Γ_i wie folgt miteinander verknüpft:

$$\Gamma_i / \Gamma_V = c_V / c_i = N_V$$

Dabei ist N_V der Molenbruch der Leerstellen. Aus dieser Beziehung folgt, dass der *Selbstdiffusionskoeffizient* D_i der Atome i mit dem *Selbstdiffusionskoeffizienten* D_V der Leerstellen verknüpft ist über

$$D_i = D_V N_V$$

Dies gilt nur, wenn ausschließlich Teilchen der Sorte i auf dem betrachteten Teilstück positioniert sind. Ist dies nicht der Fall, muss die Gleichung durch Einführung eines *Korrelationsfaktors* verändert werden. Die verallgemeinerte Beziehung ist dann

$$\sum_i D_i N_i = \sum_d D_d N_d,$$

wobei i die verschiedenen beweglichen Teilchensorten und d die verschiedenen Defektarten (Leerstellen, Zwischengitterplätze,...) kennzeichnet.

Diffusionsbonden (diffusion bonding)

Eine Verbindungstechnik, bei der zwei Feststoffe über eine Diffusionsreaktion miteinander verbunden werden.

Diffusionsfluss (diffusion flux)

Der Diffusionsfluss \mathbf{J}_i gibt die Zahl an Teilchen der Sorte i an, die pro Zeiteinheit einen Einheitsquerschnitt einer Fläche durchtreten, die relativ zum lokalen Massenschwerpunkt fixiert ist. Das *erste Ficksche Gesetz* besagt, dass der Teilchenfluss in Gegenwart eines Konzentrationsgradienten ∇c proportional zu diesem Gradienten ist: $\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i$. Unter dem Einfluss externer Kräfte bewegen sich die Teilchen mit einer mittleren *Driftgeschwindigkeit* \mathbf{v}_{fi} , welche den Fluss $c_i \mathbf{v}_{fi}$ erzeugt. Hier ist c_i die Konzentration der diffundierenden Teilchen der Sorte i . In diesem Fall ist der Gesamtfluss durch folgende Beziehung gegeben:

$$\mathbf{J}_i = D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v}_{fi}$$

In der Literatur wird der erste Ausdruck auf der rechten Seite manchmal auch als Fickscher Fluss oder Diffusionsfluss bezeichnet, der zweite Ausdruck wird Drift genannt.

Siehe: *erstes Ficksches Gesetz*

Diffusionsinduzierte Korngrenzenwanderung (diffusion-induced grain boundary migration, DIGM)

Wenn in einem polykristallinen Stoff ein Interdiffusionsprozess stattfindet, bewegen sich die Korngrenzen in einer Richtung senkrecht zum Diffusionsfluss. Dies hat Änderungen der Konzentrationen in den Bereichen zur Folge, durch die sich die Korngrenzen hindurchbewegen haben.

Diffusionskoeffizient (diffusion coefficient)

Siehe: *erstes Ficksches Gesetz*

Diffusionskontrollierte Reaktion (diffusion-controlled reaction)

Eine Reaktion heißt diffusionskontrolliert, wenn ihre Reaktionsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit bestimmt ist, mit der ein Reaktant durch die Schicht fester

Reaktionsprodukte zu der Grenzfläche diffundiert, an der die Reaktion stattfindet.

Diffusionspotential (diffusion potential)

Während der Diffusion elektrisch geladener Teilchen in ionisch oder elektronisch leitenden Festkörpern wird aufgrund der Unterschiede in den *Beweglichkeiten* der diffundierenden Teilchen eine elektrische Ladung aufgebaut. Das entsprechende elektrostatische Potential ψ wird Diffusionspotential genannt.

Diffusionsweg (diffusion path)

Die Abfolge von Änderungen in Struktur und Zusammensetzung während einer isothermen Diffusion in mehrphasigen, mehrkomponentigen Diffusionssystemen wird Diffusionsweg genannt. Dieser Weg wird im Allgemeinen graphisch so dargestellt, dass er einem isothermen Phasendiagramm überlagert ist.

Diffusivität (diffusivity)

Meist alternativ zu Diffusionskoeffizient verwendeter Begriff. Einige Autoren beschränken den Begriff allerdings auf die Beschreibung der Matrix der *partiellen Diffusionskoeffizienten* eines mehrkomponentigen Systems.

Siehe: *chemischer Diffusionskoeffizient, erstes Ficksches Gesetz, partieller Diffusionskoeffizient*

Diffusivitätstensor (diffusivity tensor)

In einem anisotropen Kristallgitter ist der Diffusionskoeffizient im Allgemeinen richtungsabhängig und muss als dreidimensionaler Tensor mit den Komponenten D_{ij} dargestellt werden. Unter diesen Umständen wird der Diffusionskoeffizient auch Diffusionstensor genannt (ein Tensor zweiter Stufe).

Direkter Zwischengittermechanismus (direct interstitial mechanism)

Eine Diffusion durch direkte Wanderung einer Teilchensorte von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz.

Dissoziative Diffusion (dissociative diffusion)

Der Prozess, bei dem Fremdatome, die sich hauptsächlich auf normalen Gitterplätzen befinden, über Zwischengitterplätze wandern.

Ein Beispiel ist die Diffusion von Cu in elementarem Ge: $Cu_{Ge}^x + V_i^x \leftrightarrow V_{Ge}$

[Zur Defektnomenklatur sei auf *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Red Book* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990, Kap. 6, verwiesen.]

Doppelleerstellenmechanismus (divacancy mechanism)

Der Prozess, bei dem ein Leerstellenpaar von einer beliebigen Teilchensorte, die Bestandteil des betrachteten Stoffes ist, zur Diffusion genutzt wird, heißt Doppelleerstellenmechanismus.

Driftgeschwindigkeit (drift velocity)

Diese Geschwindigkeit wird im Deutschen auch Wandergeschwindigkeit genannt. Die Einwirkung einer *Trieb-*

kraft verleiht Atomen in Richtung des Gradienten eine Sprungwahrscheinlichkeit, die höher ist als die Zufalls wahrscheinlichkeit. Man spricht davon, dass die Atome eine mittlere Driftgeschwindigkeit v_F in diese Richtung haben und den Term $c v_F$ zum *Diffusionsfluss* beitragen.

Siehe: *Diffusionsfluss*

Effektiver Diffusionskoeffizient (effective diffusion coefficient)

In Legierungen oder Verbindungen kann Stofftransport unter dem Einfluss einer *Triebkraft* bei konstanter Zusammensetzung der gesamten Probe auftreten. Beispiele finden sich beim plastischen Kriechen und bei Sintervorgängen. In diesem Fall müssen die Flüsse der diffundierenden Teilchensorten gekoppelt sein. In einem Ionenkristall gilt wegen der Notwendigkeit der Erhaltung der Elektroneutralität eine ähnliche Bedingung. Für eine Verbindung A_xB_s mit den *Tracerdiffusionskoeffizienten* D_A^* und D_B^* ist der *effektive Diffusionskoeffizient* D_{eff} durch folgende, oft als Herringsche Formel bezeichnete Beziehung gegeben:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_A^* D_B^*}{r D_B^* + s D_A^*}$$

Man beachte, dass im Fall $D_A^* \gg D_B^*$ als Näherung $D_{\text{eff}} \approx D_B^* s^{-1}$ resultiert, d.h., der Fluss wird durch die langsamere diffundierende Teilchensorte bestimmt.

Bei der Interdiffusion diffundieren die beiden Teilchensorten in entgegengesetzte Richtungen, während im Fall von Stofftransport eine Wanderung in dieselbe Richtung stattfindet. Im Fall von Ionenkristallen wird der Ausdruck *ambipolare Diffusion* verwendet.

Einstein-Gleichung (Einstein equation)

In ihrer allgemeinsten Form verknüpft die Einstein-Gleichung die atomare *Beweglichkeit* b_i der Teilchensorte i mit dem Diffusionskoeffizienten D_i :

$$D_i = k T b_i$$

Siehe: *Nernst-Einstein-Gleichung, Beweglichkeit*

Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Einstein–Smoluchowski equation)

Eine Gleichung aus der *Theorie der Zufallsbewegung*, die den *Diffusionsfluss* mit dem zurückgelegten Weg des Teilchens verknüpft. Im eindimensionalen Fall ist der Fluss J_x eines Teilchens in der x -Richtung gegeben durch

$$J_x = c \frac{\langle X \rangle}{t} - \frac{\partial c}{\partial x} \left(\frac{\langle X^2 \rangle}{2t} \right) - c \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\langle X^2 \rangle}{2t} \right),$$

wobei $\langle X^m \rangle$ für $\int X^m p(X,t;x) dX$ steht, $c(x)$ die Konzentration und $p(X,t;x)$ die Wahrscheinlichkeit ist, ein Atom, welches zur Zeit null auf der Ebene x ist, zu einem späteren Zeitpunkt t auf der Ebene $x+X$ zu finden.

Für verdünnte Lösungen z.B. einer Teilchenart B in einem Wirt A, die abgesehen von der geringen Menge an B-Teilchen homogen sind, gilt, dass $\langle X \rangle = 0$ und $\langle X^2 \rangle$ von der Position unabhängig ist. In diesem Fall reduziert sich die Gleichung auf

den zweiten Term, d.h. auf die Einstein-Beziehung für die Brownsche Bewegung: $D = \langle X^2 \rangle / 2t$.

Siehe: *Tracerdiffusionskoeffizient*

Elektrische oder elektrochemische Beweglichkeit (electrical or electrochemical mobility)

Siehe: *Beweglichkeit*

Elektromigration (electromigration)

Der Transport von Teilchen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes.

Elektronenwindeffekt (electron wind effect)

Wenn Elektronen, die infolge eines an ein Metall angelegten elektrischen Feldes fließen, einen Teil ihres Impulses auf die diffundierenden Atome übertragen und so die Richtung individueller Sprünge beeinflussen, nennt man diese zusätzliche *Triebkraft* Elektronenwindeffekt.

Erstes Ficksches Gesetz (Fick's first law)

Dieses Gesetz legt die Beziehung zwischen dem Flussvektor \mathbf{J}_i und dem Konzentrationsgradienten ∇c_i der diffundierenden Teilchensorte i fest.

Es gilt $\mathbf{J}_i = -D \nabla c_i$ mit D als *Diffusionskoeffizient* (oder *Diffusivität*). Im dreidimensionalen Fall ist D ein Tensor zweiter Stufe. Die Dimension von D ist $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Für die Konzentration sind die Einheiten wählbar, während die Einheiten für den Fluss von dieser Wahl abhängen. Wird beispielsweise für c_i die Einheit mol m^{-3} verwendet, so ergibt sich als Einheit für \mathbf{J}_i $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Der Fluss und damit auch der Diffusionskoeffizient müssen relativ zu einem *Bezugssystem* gewählt werden.

Für eine ebene Diffusion entlang der Richtung x reduziert sich die Gleichung auf den skalaren Ausdruck $J_i = -D(\partial c_i / \partial x)$.

Ficksches Bezugssystem (Fick's reference frame)

Siehe: *Volumenschwerpunktssystem*

Fluss (flux)

Der Fluss einer Teilchensorte ist die Menge Stoff, die pro Zeiteinheit durch einen Einheitsquerschnitt im Medium tritt.

Fremddiffusion (heterodiffusion)

Die Diffusion von Fremdatomen in einem Material wird Fremddiffusion genannt. Alternative Begriffe sind Verunreinigungsdiffusion und – im englischen Sprachraum – „solute diffusion“.

Fünf-Frequenzen-Modell (five-frequency model)

Ein Modell zur Beschreibung der *Fremddiffusion* über Einfachleerstellen in kubisch-flächenzentrierten (fcc) Metallen oder auf einem fcc-Untergitter in Ionenkristallen. Dabei wird angenommen, dass lediglich solche Sprünge der Wirtatome sich von Sprüngen im reinen Gitter unterscheiden, die von den nächsten Nachbarn des Fremdatoms durchgeführt werden.

Gitterdiffusion (lattice diffusion)

Ein Diffusionsprozess, der durch das Volumen des Kristallgitters stattfindet und dabei Mechanismen wie die *Kurzschlussdiffusion* entlang von Versetzungen, die *Korngrenendiffusion* und die *Oberflächendiffusion* ausschließt. Dieser Prozess wird auch Volumendiffusion oder Bulk-Diffusion genannt.

Gitterpunktsystem (lattice-fixed frame)

Dieses *Bezugssystem* wird verwendet, wenn der Diffusionsfluss einen Nettomateriefluss verursacht. Das Gitterpunktsystem, das auch Inertmarker- oder Kirkendahl-System genannt wird, bewegt sich mit dem lokalen Materiefluss. Die Kirkendahl-Ebene ist ein Beispiel für ein Gitterpunktsystem. Das System ist im allgemeinen Fall nicht mit der mittleren Geschwindigkeit der Komponenten, sondern mit der Geschwindigkeit der Marker, v^K , verknüpft. Beziehungen für v^K und \tilde{D} können für unterschiedliche *Bezugssysteme* abgeleitet werden.

Siehe: *Bezugssysteme*

Gorski-Effekt (Gorski effect)

Die Wanderung von Atomen in einem elastisch deformierten Material. Der Effekt wird besonders für gelöste Atome A mit einem starken Größeneffekt und großer *Diffusivität* in der Matrix B beobachtet, z.B. bei Wasserstoffatomen in einem Metall.

Hantelzwischengittermechanismus (dumbbell interstitialcy mechanism)

In einigen Systemen ist die Gleichgewichtskonfiguration eines *indirekten Zwischengittermechanismus* ein hantelartiger Defekt, bei dem jedes der sich bewegenden Ionen um den gleichen Betrag von der normalen Gitterposition ausgelenkt ist. Eine Diffusion, die über solche Spezies stattfindet, wird Hantelzwischengittermechanismus genannt.

Haven-Verhältnis (Haven ratio)

Das Haven-Verhältnis H_R ist definiert gemäß

$$H_R = D_i^*/D_i(\sigma_i)$$

mit D_i^* als *Tracerdiffusionskoeffizient* und $D_i(\sigma_i)$ als *Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient* der Teilchensorte i .

Achtung: H_R ist nicht dasselbe wie der *Korrelationsfaktor*.

Herringsche Formel (Herring's formula)

Siehe: *effektiver Diffusionskoeffizient*

Indirekter Zwischengittermechanismus (interstitialcy mechanism)

Ein Mechanismus, bei dem zeitgleich ein Zwischengitteratom auf einen normalen Gitterplatz und das ursprüngliche Gitteratom auf einen Zwischengitterplatz wandert.

Interdiffusion

Siehe: *chemische Diffusion, Darken-Gleichung*

Interdiffusionskoeffizient (interdiffusion coefficient)

Siehe: *Darken-Gleichung*

Intrinsischer Diffusionskoeffizient (intrinsic diffusion coefficient)

Dies ist der Diffusionskoeffizient für jede einzelne Komponente eines Vielkomponentensystems. Im Fall der Interdiffusion zweier Metalle A und B ist bei Vernachlässigung von Korrelationseffekten der intrinsische Diffusionskoeffizient \bar{D}_A mit dem *Selbstdiffusionskoeffizienten* D_A^* über die Darken-Dehlinger-Beziehung verknüpft:

$$\bar{D}_A = D_A^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) = D_A^* \Phi$$

Dabei ist N_A der Molenbruch und γ_A der thermodynamische Aktivitätskoeffizient von A. Eine analoge Beziehung gilt für \bar{D}_B . Der Faktor Φ wird *thermodynamischer Faktor* genannt. Die Darken-Dehlinger-Beziehung ist eine Näherung. Vollständigere Ableitungen berücksichtigen Korrelationseffekte und den *Leerstellenwindeffekt*.

Kirkendall-Ebene (Kirkendall plane)

Siehe: *Kirkendall-Effekt, Laborbezugssystem*

Kirkendall-Effekt (Kirkendall effect)

Der Kirkendall-Effekt tritt auf bei Interdiffusion zwischen den Proben eines Diffusionspaars, wenn die *intrinsischen Diffusionskoeffizienten* der Komponenten unterschiedlich sind. Der größere Fluss der Atome in eine Richtung relativ zur anderen Richtung bewirkt eine Verschiebung der ursprünglichen Grenzschicht, der Kirkendall-Ebene, um einen bestimmten Betrag, die Kirkendall-Verschiebung. Diese Verschiebung kann anhand der Bewegung von inertnen Markern beobachtet werden.

Kirkendall-Geschwindigkeit (Kirkendall velocity)

Die Geschwindigkeit v^K der Diffusionszone in einem mehrkomponentigen System relativ zu den feststehenden Enden der Probe hat ihren Ursprung im Nettofluss (ungleich null) der Leerstellen im Diffusionsbereich. In einem binären System mit den Komponenten A und B kann sie als Funktion der *intrinsischen Diffusionskoeffizienten* \bar{D}_A und \bar{D}_B ausgedrückt werden. Beispielsweise gilt für die auf das *Volumenschwerpunktssystem* bezogene relative Geschwindigkeit $v^{KV} = v^K - v^V$:

$$v^K = (\bar{D}_A - \bar{D}_B) \bar{V}_A (\partial N_A / \partial x)$$

Dabei ist N_A der Molenbruch und \bar{V}_A das partielle Molvolumen von A.

Kollinearer indirekter Zwischengittermechanismus (collinear interstitialcy mechanism)

Ein *indirekter Zwischengittermechanismus*, bei dem ein Zwischengitteratom und das von diesem verdrängte Gitteratom sich entlang derselben Geraden fortbewegen.

Konzentrationsprofil (concentration profile)

Die Veränderung der Konzentration einer diffundierenden Teilchensorte in einem Stoff als Funktion des Abstands.

Korngrenzendiffusion (grain boundary diffusion)

Die Diffusion, die entlang einer Korngrenze verläuft.
Siehe: *Kurzschlussdiffusion*

Korrelationsfaktor (correlation factor)

Wenn die Bewegung einer Sorte diffundierender Teilchen vom Vorliegen eines Defekts auf einem benachbarten Platz abhängt, z.B. bei einem Tracer, der nach einem *Leerstellmechanismus* diffundiert, dann sind die Sprünge der diffundierenden Teilchen nicht mehr zufällig, sondern korreliert. Der Korrelationsfaktor f ist ein Maß für die Abweichung der Bewegung der diffundierenden Atome von der *Zufallsbewegung*. Für einen Tracer ist er als das Verhältnis des *Tracerdiffusionskoeffizienten* D_i^* zum *Selbstdiffusionskoeffizienten* D_i definiert:

$$f = D_i^* / D_i$$

Für die *Zufallsbewegung* hat f definitionsgemäß den Wert 1. Bei korrelierten Bewegungen ist f im Allgemeinen kleiner als 1, kann aber auch größer als 1 werden. In zweiten Fall wird die Bewegung „channelling“ genannt.

Kurzschlussdiffusion (short-circuit diffusion)

Jeder Diffusionsprozess, der über Korngrenzen, Oberflächen oder Versetzungen stattfindet.

Kurzschlussdiffusionen sind oft der Grund dafür, dass eine Diffusion in polykristallinem Material schneller als in Einkristallen verläuft.

Laborbezugssystem (laboratory frame)

Im Fall der binären Diffusion sind die Flüsse \mathbf{J}_A und \mathbf{J}_B der Teilchensorten A und B im Allgemeinen unterschiedlich. Das Bezugssystem, das durch die Bedingung $\mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B = 0$ definiert ist, wird Laborbezugssystem genannt. Ein gängiges Laborbezugssystem ist das Ende der Probe, da an den Enden immer $\mathbf{J}_A = \mathbf{J}_B = 0$ gilt, also auch die Bedingung $\mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B = 0$ immer erfüllt ist. Die *Matano-Ebene* ist ein Beispiel für ein Laborbezugssystem.

Siehe: *Bezugssysteme*

Leerstellen-Diffusionskoeffizient (vacancy diffusion coefficient)

Siehe: *Defekt-Diffusionskoeffizient*

Leerstellenmechanismus (vacancy mechanism)

Ein Mechanismus, bei dem Diffusion durch Platzwechsel zwischen diffundierenden Teilchen und Leerstellen ermöglicht wird.

Leerstellenwindeffekt (vacancy wind effect)

Wenn die Diffusion einen Fluss von Leerstellen in eine Richtung verursacht, wird die Verfügbarkeit von Leerstellen für ein gegebenes substituierendes Atom durch diesen Prozess bestimmt. Die Atome werden häufiger „windwärts“

springen können, da die Leerstellenkonzentration auf dieser Seite größer als auf der „windabgewandten“ Seite ist. Daraus resultiert eine bevorzugte Diffusion gegen den Leerstellenwind.

Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient (conductivity diffusion coefficient)

Der Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient $D_i(\sigma_i)$ eines beweglichen, elektrisch geladenen Teilchens i wird über die gemessene partielle elektrische Leitfähigkeit σ_i dieser Teilchensorte mithilfe der *Nernst-Einstein-Gleichung* abgeleitet:

$$D_i(\sigma_i) = \frac{k T}{c_i q_i^2} \sigma_i$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, c_i die Konzentration von i ausgedrückt als Zahl der Teilchen pro Einheitsvolumen und q_i die elektrische Ladung des Teilchens.

Linearisierte Flussgleichung (linearized flux equation)

Siehe: *phänomenologische Koeffizienten*

Ludwig-Soret-Effekt (Ludwig–Soret effect)

Ein alternativer Name für den Soret-Effekt.

Siehe: *Thermomigration*

Massenschwerpunktssystem (mean-mass frame of reference)

Das Massenschwerpunktssystem R^M bewegt sich derart, dass der Nettomassenfluss J_i^M , der eine Ebene senkrecht zur Diffusionsrichtung durchquert, überall und zu jeder Zeit null ist. Per Definition sind die Gewichtungsfaktoren a^M für das Massenschwerpunktssystem so gewählt, dass $a_i^M = w_i$ gilt, mit $w_i = M_i c_i / \rho_i$ als Massenbruch, M_i als Molmasse und ρ als Massendichte. So ist für ein mehrkomponentiges System $\sum_i M_i J_i^M = 0$. Die Geschwindigkeit v^M von R^M relativ zum *Laborbezugssystem* R^0 beträgt $v^M = \sum_i M_i J_i^0$ mit J_i^0 als Fluss in R^0 .

Das Massenschwerpunktssystem ist auch als baryzentrisches Bezugssystem bekannt.

Siehe: *Bezugssysteme*

Matano-Ebene (Matano plane)

Die Matano-Ebene bezeichnet die Grenzfläche, durch die sich während einer Interdiffusion in positive und negative Richtung gleiche Stoffmengen bewegt haben.

Siehe: *Laborbezugssystem*

Mehrphasendiffusion (multiphase diffusion)

Ein Diffusionsprozess, der zur Bildung einer neuen Grenzfläche führt, wie es bei der Bildung allotroper Strukturen, neuer Phasen, fester Lösungen und/oder bei chemischen Reaktionen geschieht. Manchmal wird dieser Prozess auch Reaktionsdiffusion genannt.

Molenschwerpunktssystem (mean-molar frame of reference, number-fixed frame of reference, particle reference frame)

Das Molenschwerpunktssystem R^N bewegt sich relativ zum Laborbezugssystem derart, dass der Nettofluss – ausgedrückt

als Molzahl des Stoffes, der eine Ebene senkrecht zur Diffusionsrichtung durchquert – überall und zu jeder Zeit null ist. Per Definition sind die Gewichtungsfaktoren a^N für das Molenschwerpunktssystem so gewählt, dass $a_i^N = N_i$ gilt, mit N_i als Molenbruch der Komponente i . So ist für ein mehrkomponentiges System $\sum_i J_i^N = 0$. Die Geschwindigkeit v^N von R^N relativ zum *Laborbezugssystem* R^0 beträgt $v^N = V_m \sum_i J_i^0$ mit J_i^0 als Fluss in R^0 .

Siehe: *Bezugssysteme*

Nernst-Einstein-Gleichung (Nernst–Einstein equation)

In Ionenkristallen verknüpft die *Einstein-Gleichung* die Ionenbeweglichkeit u_i eines Teilchens i mit dem *Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten* $D_i(\sigma)$:

$$D_i(\sigma) = (k T / |q_i|) u_i$$

Dabei ist $|q_i|$ die absolute Ladung des sich bewegenden Ions, k die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur.

Da die partielle elektrische Leitfähigkeit der Teilchensorte i als $\sigma_i = c_i u_i |q_i|$ ausgedrückt werden kann, folgt

$$D_i(\sigma) = (k T / c_i q_i^2) \sigma_i$$

mit c_i als der Konzentration. Diese Ausdrücke sind als Nernst-Einstein-Gleichungen bekannt.

Nernst-Planck-Gleichung (Nernst–Planck equation)

Für die Interdiffusion zweier Ionenkristalle AX/BX ist die Beziehung zwischen den *intrinsischen Diffusionskoeffizienten* \bar{D}_A und \bar{D}_B und den *Tracerdiffusionskoeffizienten* D_A^* und D_B^* durch die Nernst-Planck-Gleichung gegeben:

$$\bar{D}_A = \bar{D}_B = \frac{D_A^* D_B^*}{N_A D_A^* + N_B D_B^*}$$

Dabei sind N_A und N_B die Molenbrüche der Komponenten A und B. Diese Beziehung gilt nur unter der Annahme, dass ausschließlich A und B beweglich sind, dass sie auf einem gemeinsamen Untergitter X diffundieren und dass dieses Untergitter fixiert und unabhängig ist.

Dies sollte weder mit dem Ausdruck für den Interdiffusionskoeffizienten (siehe *Darken-Gleichung*) noch mit dem für den *effektiven Diffusionskoeffizienten* verwechselt werden.

Bei nichtidealen Lösungen sollten die obigen Ausdrücke für den *intrinsischen Diffusionskoeffizienten* mit dem *thermodynamischen Faktor* multipliziert werden.

Neumannsches Prinzip (Neumann's principle)

Das Neumannsche Prinzip (auch als Curie-Prinzip oder Curie-Neumann-Prinzip bekannt) besagt, dass bei einer Koordinatentransformation, die einer Symmetrieroberation des betrachteten Kristallgitters entspricht, der *Diffusivitäts-tensor* unter dieser Transformation invariant bleibt. Das Prinzip lässt sich in mathematischer Form schreiben. Eine allgemeine Koordinatentransformation des Diffusivitätsten-

sors vom Koordinatensystem x_i in das neue Koordinatensystem \bar{x}_i erhält man wie folgt:

Mit D'_{ij} als *Diffusivitätstensor* im neuen Koordinatensystem gilt:

$$D'_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \frac{\partial \bar{x}_i}{\partial x_k} \frac{\partial \bar{x}_j}{\partial x_l} D_{kl} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 a_{ik} a_{jl} D_{kl}$$

Dabei ist $a_{ik} = \partial \bar{x}_i / \partial x_k$ der Richtungscosinus der Transformation. Das Neumannsche Prinzip besagt, dass für den Fall, dass a_{ik} einer Symmetrioperation des Kristalls entspricht, $D'_{ij} = D_{ij}$ ist.

Nichtkollinearer indirekter Leerstellenmechanismus (non-collinear interstitialcy mechanism)

Ein *indirekter Leerstellenmechanismus*, bei dem das Zwischengitteratom und das ausgetauschte Gitteratom sich nicht entlang derselben Geraden bewegen.

Null-Fluss-Ebene (zero flux plane)

In Experimenten mit mehrkomponentigen Diffusionspaaren können die Flüsse individueller Komponenten an bestimmten Orten entlang der Paarachse verschwinden. Diese Orte werden im englischen Sprachraum zero flux planes genannt.

Oberflächendiffusion (surface diffusion)

Die Diffusion, die an einer Oberfläche stattfindet.

Siehe: *Kurzschlussdiffusion*

Onsager-Beziehung (Onsager relation)

Die Bedingung für die *phänomenologischen Koeffizienten* in der Onsager-Gleichung für den Diffusionsfluss: $L_{ik} = L_{ki}$ (auch Onsagersches Reziprozitätstheorem genannt). Das Theorem gilt in Abwesenheit von magnetischen Feldern und Rotationen.

Siehe: *phänomenologische Koeffizienten*

Parabolisches Wachstumsgesetz (parabolic growth law)

Das Wachstum einer Reaktionsschicht durch Diffusion, bei dem das Quadrat der Schichtdicke d proportional mit der Zeit t wächst: $d^2 \propto t$.

Partieller Diffusionskoeffizient (partial diffusion coefficient)

In einem N -komponentigen System kann der Fluss \mathbf{J}_i der Teilchensorte i von den Konzentrationsgradienten ∇c_k von $N - 1$ Spezies im Material abhängen. In diesem Fall ist ein partieller Diffusionskoeffizient D_{ik} in der folgenden Form durch das *erste Ficksche Gesetz* definiert:

$$\mathbf{J}_i = - \sum_{k=1}^{N-1} D_{ik} \nabla c_k$$

Im Allgemeinen können die partiellen Diffusionskoeffizienten entweder *intrinsische Diffusionskoeffizienten* oder Interdiffusionskoeffizienten (siehe *Darken-Gleichung*) sein, jeweils abhängig vom zur Beschreibung des Flusses gewählten Bezugssystem.

Phänomenologische Koeffizienten (phenomenological coefficients)

Die Koeffizienten L in Onsagers generalisierter Diffusionsgleichung für die Komponente i in einem N -komponentigen System verknüpfen die Flüsse \mathbf{J}_i der Teilchensorte i mit den *Triebkräften* \mathbf{X}_k :

$$\mathbf{J}_i = \sum_{k=1}^{N-1} L_{ik} \mathbf{X}_k \quad i = 1, 2, \dots, N-1$$

Die Triebkräfte können als Gradienten eines generalisierten Potentials ausgedrückt werden. Wenn nur mechanische Kräfte wirken, sind die \mathbf{X}_k mit diesen identisch. In einem isothermen, isobaren System mit einen Konzentrationsgradienten wiederum kann die Triebkraft \mathbf{X}_k als Gradient des chemischen Potentials μ_i geschrieben werden: $\mathbf{X}_k = -\nabla(\mu_k - \mu_N)$; und für den Fall der Diffusion in einem elektrischen Feld entspricht die Triebkraft dem Gradienten des elektrochemischen Potentials η mit $\eta_k = \mu_k + z_k F \psi$. Dabei ist z_k die Ladungszahl, F die Faraday-Konstante und ψ das elektrische Potential (*Diffusionspotential*).

Diese Koeffizienten werden auch Transportkoeffizienten oder Beweglichkeitskoeffizienten genannt.

Physikalischer Korrelationsfaktor (physical correlation factor)

Bei Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Teilchen sind die Wege der Teilchen nicht mehr unabhängig, sondern korreliert. In diesen Fällen führt man einen physikalischen Korrelationskoeffizienten ein, um die Abweichung von den Gesetzen der Zufallsbewegung zu berücksichtigen.

Siehe: *Korrelationsfaktor*

Pipe-Diffusion (pipe diffusion)

Die Diffusion, die entlang einer Versetzungslinie stattfindet.

Siehe: *Kurzschlussdiffusion*

Präexponentieller Faktor (pre-exponential factor)

Siehe: *Aktivierungsenergie*

Reaktionsdiffusion (reaction diffusion)

Siehe: *Mehrphasendiffusion*

Relaxationsmechanismus (relaxation mechanism)

Wenn Atome in der Nähe einer Leerstelle so stark relaxieren, dass die reguläre Gitterstruktur bis zu Entfernungen von einigen Atomabständen verschwindet, kann Diffusion ähnlich wie bei Atomen in einer Flüssigkeit durch irreguläre anstoßende Bewegungen ausgelöst werden. Für eine solche Diffusion sagt man, sie findet nach einem Relaxationsmechanismus statt.

Ringmechanismus (ring mechanism)

Eine Variante des *Austauschmechanismus*, bei der sich eine Gruppe von Atomen kreisförmig bewegt. Dabei nimmt jedes Atom der Gruppe den Platz seines Nachbarn in Richtung der Bewegung ein.

Schnelle Ionenleiter (fast ionic conductors)

Eine Stoffgruppe mit Ionenleitfähigkeiten in einer Größenordnung, wie sie in Salzschmelzen gefunden wird. Die Verwendung des Ausdrucks Superionenleiter, der in der älteren Literatur für schnelle Ionenleiter zu finden ist, wird nicht empfohlen.

Selbstdiffusion (self-diffusion)

Die Diffusion, die in Abwesenheit eines Gradienten des chemischen Potentials stattfindet und mit der die unkorrelierte Bewegung eines Teilchens beschrieben wird.

Selbstdiffusionskoeffizient (self-diffusion coefficient)

Siehe: *Tracerdiffusionskoeffizient*

Sintern (Sintering)

Der Prozess, bei dem ein fester Körper aus Pulvern hergestellt wird, indem durch eine Wärmebehandlung atomare Transportprozesse ausgelöst werden. Die *Triebkraft* des Prozesses ist die Verminderung der Oberflächenenergie.

Solute diffusion

Siehe: *Fremddiffusion*

Soret-Effekt (Soret effect)

Der Aufbau eines Konzentrationsgradienten in einem geschlossenen mehrkomponentigen System unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten. Das Phänomen wird auch Ludwig-Soret-Effekt genannt.

Siehe: *Thermomigration*

Sprungfrequenz (jump frequency)

Die Frequenz, mit der ein Teilchen i zu einem gegebenen nächst benachbarten Platz springt, wird als Γ_i bezeichnet. Die Gesamtsprungfrequenz Γ , welche die durchschnittliche Zahl an Sprüngen des Teilchens pro Zeiteinheit angibt, ist $\zeta \Gamma_i$ mit ζ als Zahl nächster Nachbarn.

Im Fall eines Atoms, das sich nach einem *Leerstellenmechanismus* bewegt, ist die Gesamtsprungfrequenz Γ das Produkt aus dem Molenbruch der Leerstellen, N_v , und der Sprungfrequenz der Leerstelle bezüglich der nächst benachbarten Position, ω_0 : $\Gamma = N_v \omega_0$

Die Frequenz ω_0 lässt sich schreiben als

$$\omega_0 = n \exp(-\Delta G_m / RT).$$

Die darin enthaltene Anlauffrequenz n kann mit den Normalmoden der Schwingungen des Systems verknüpft werden und liegt in der Größenordnung einer Schwingungsfrequenz (ca. 10^{13} s^{-1}). ΔG_m ist die Gibbs-Energie der Wanderung.

Die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen eines Teilchens auf einem gegebenen Platz wird Verweilzeit τ mit $\tau = \Gamma^{-1}$ genannt.

Der *Selbstdiffusionskoeffizient* D_i eines Teilchens i ist mit der Gesamtsprungfrequenz über $D_i = g \Gamma a_i^2$ verknüpft. Hier ist a_i die Sprungdistanz und g ein geometrischer Faktor, der

die Sprungwahrscheinlichkeit der Teilchen in der betrachteten Richtung angibt. Zum Beispiel resultiert für ein isotropes kubisches Gitter $g = 1/6$.

Superionenleiter (superionic conductor)

Siehe: *schnelle Ionenleiter*

Theorie der Zufallsbewegung (random walk theory)

Die mathematische Theorie, die die Bewegung eines Teilchens beschreibt, das sich in einer Abfolge von diskreten, zufälligen Sprüngen von Ort zu Ort bewegt.

Siehe: *Korrelationsfaktor*, *Einstein-Smoluchowski-Gleichung*

Thermodiffusion (thermal diffusion)

Siehe: *Thermomigration*

Thermodynamischer Faktor (thermodynamic factor)

Bei der Beschreibung der Diffusion in nichtidealen festen Lösungen ist der Ausdruck

$$\Phi = 1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i$$

als thermodynamischer Faktor definiert. γ_i ist der thermodynamische Aktivitätskoeffizient und N_i der Molenbruch der Teilchensorte i . Man beachte, dass für ein binäres System A-B infolge der Gibbs-Duhem-Beziehung gilt: $\Phi = \Phi_A = \Phi_B$.

Siehe: *intrinsischer Diffusionskoeffizient*

Thermomigration

Die durch einen Temperaturgradienten induzierte Diffusion wird Thermomigration oder Thermodiffusion genannt. In diesem Fall lässt sich das erste Ficksche Gesetz in der Form $\mathbf{J}_i = -S_i \nabla T$ angeben. Hier bezeichnet \mathbf{J}_i den Fluss der Teilchensorte i und T die absolute Temperatur. Der Koeffizient S_i kann positiv oder negativ sein.

Wenn eine ursprünglich homogene zweikomponentige Phase einem Temperaturgradienten ausgesetzt wird, kann die Thermomigration zu einer Entmischung der Komponenten führen. Das bedeutet, dass eine Komponente bevorzugt zum heißen Ende diffundiert und die heiße Zone mit dieser Komponente angereichert wird. Dieser Effekt wird als *Soret-Effekt* (auch Ludwig-Soret-Effekt) bezeichnet.

Tracerdiffusion (tracer diffusion)

Als Tracerdiffusion wird die Wanderung eines markierten Atoms durch ein Material bezeichnet, an dessen stofflichem Aufbau die markierte Komponente beteiligt ist.

Tracerdiffusionskoeffizient (tracer diffusion coefficient)

Der Diffusionskoeffizient, wie er durch das *erste Ficksche Gesetz* definiert ist, für ein isotopenmarkiertes Atom, D_i^* . Der Ausdruck ist gewöhnlich auf den besonders einfachen Fall beschränkt, dass das Tracer-Isotop hochverdünt vorliegt und ohne andere *Triebkräfte* als den Konzentrationsgradienten des Tracers in einen ansonsten homogenen Stoff hineindiffundiert.

Das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle x_i^2 \rangle$ eines Tracers i in x -Richtung in einem homogenen Material, das sich aus dem

Konzentrationsprofil des Tracers ergibt, ist mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten D_i^* über die Einstein-Gleichung für die Brownsche Bewegung verknüpft:

$$\langle x_i^2 \rangle = 2 D_i^* t$$

Dabei ist t die Diffusionszeit. Der Tracerdiffusionskoeffizient wird häufig nicht vom Selbstdiffusionskoeffizienten unterschieden. Das ist allerdings nur gerechtfertigt, wenn die Diffusion über unkorrelierte Sprünge stattfindet. Dies ist der Fall für die Zwischengitterdiffusion von Teilchen A in einem Elementkristall A, jedoch nicht für eine Diffusion nach einem *Leerstellenmechanismus*. Der Tracerdiffusionskoeffizient und der Selbstdiffusionskoeffizient sind im Allgemeinen über den *Korrelationsfaktor* verknüpft.

Siehe: *Theorie der Zufallsbewegung, Einstein-Smoluchowski-Gleichung*

Transportkoeffizient (transport coefficient)

Siehe: *phänomenologische Koeffizienten*

Triebkraft (driving force)

Die Triebkraft ist jede Art von Einfluss, der bewirkt, dass sich die Sprungfrequenz für einen Sprung zwischen zwei gegebenen Plätzen in eine Richtung von der Sprungfrequenz für einen Sprung zwischen exakt gleichwertigen Plätzen, jedoch in entgegengesetzter Richtung, unterscheidet. Triebkräfte können Gradienten der mechanischen Spannung, des elektrischen Potentials, der Temperatur oder des chemischen Potentials sein.

Verweilzeit (residence time)

Siehe: *Sprungfrequenz*

Verunreinigungsdiffusion (impurity diffusion)

Siehe: *Fremddiffusion*

Volumendiffusion (volume diffusion)

Siehe: *Gitterdiffusion*

Volumenschwerpunktssystem (mean-volume frame of reference)

Das Volumenschwerpunktssystem R^V bewegt sich relativ zum Laborbezugssystem derart, dass der Nettofluss – ausgedrückt als Volumen des Stoffes, der eine Ebene senkrecht zur Diffusionsrichtung durchquert – überall und zu jeder Zeit null ist. Per Definition sind die Gewichtungsfaktoren a^V für das Volumenschwerpunktssystem so gewählt, dass $a_i^V = c_i \bar{V}_i$ gilt, mit c_i als Molzahl der Komponente i pro Einheitsvolumen und \bar{V}_i als partielle Molvolumen. So ist für ein mehrkomponentiges System $\sum_i \bar{V}_i \mathbf{J}_i^V = 0$. Die Geschwindigkeit \mathbf{v}^V von R^V relativ zum Laborbezugssystem R^0 beträgt $\mathbf{v}^V = \sum_i \bar{V}_i \mathbf{J}_i^0$ mit \mathbf{J}_i^0 als Fluss in R^0 .

Für den binären Fall gilt $V_A \mathbf{J}_A^V + V_B \mathbf{J}_B^V = 0$. Außerdem kann gezeigt werden, dass der Interdiffusionskoeffizient \tilde{D}^V im

Volumenschwerpunktssystem dann gleich den *intrinsischen Diffusionskoeffizienten* der Komponenten A und B ist:

$$\tilde{D}^V = \tilde{D}_A^V = \tilde{D}_B^V$$

Das Volumenschwerpunktssystem ist auch als Ficksches Bezugssystem bekannt.

Siehe: *Bezugssysteme*

Zufallsbewegung (random walk)

Wenn aufeinander folgende Sprünge zufällig und ohne bevorzugte Richtung erfolgen, wird der Weg, den das Atom während der Diffusion genommen hat, als Zufallsbewegung beschrieben.

Zusammensetzungsvektor (composition vector)

Ein Vektor, der den Konzentrationsgradienten an einem Ort in einem mehrkomponentigen Diffusionspaar repräsentiert.

Zweites Ficksches Gesetz (Fick's second law)

Dieses Gesetz legt die Beziehung zwischen dem Konzentrationsgradienten ∇c_i der Teilchensorte i und der durch deren Diffusion verursachten Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung $\partial c_i / \partial t$ an einem gegebenen Punkt des Systems fest:

$$\partial c_i / \partial t = \nabla \cdot (D \nabla c_i)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient oder die Diffusivität.

Für eine ebene Diffusion entlang der Richtung x reduziert sich diese Gleichung auf:

$$\partial c_i / \partial t = \partial / \partial x [D(c_i) (\partial c_i / \partial x)]$$

Wenn D unabhängig von der Konzentration ist, nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\partial c_i / \partial t = D (\partial^2 c_i / \partial x^2)$$

Lösungen dieser Gleichung unter gegebenen Randbedingungen bilden die Basis für die experimentelle Bestimmung der *Diffusionskoeffizienten*.

Zwischengitterdiffusion (interstitial diffusion)

Eine Diffusion, die über Zwischengitterplätze stattfindet.

Siehe: *direkter Zwischengittermechanismus, kollinearer indirekter Zwischengittermechanismus, nichtkollinearer indirekter Zwischengittermechanismus und indirekter Zwischengittermechanismus*

- [1] A. R. Allnatt, A. B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, 1993.
- [2] J. Bardeen, C. Herring, *Impurities in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, New York, 1952.
- [3] B. I. Boltaks, *Diffusion in Semiconductors*, Academic Press, New York, 1963.
- [4] R. J. Borg, G. J. Dienes, *Introduction to Solid-State Diffusion*, Academic Press, New York, 1988.

- [5] „Ionic conduction and diffusion in solids“: A. V. Chadwick in *Encyclopaedia of Applied Physics*, Vol. 8, VCH, Weinheim, **1993**.
- [6] J. B. Clark, *Trans. AIME* **1963**, 227, 1250.
- [7] L. S. Darken, *Trans. AIME* **1948**, 175, 184.
- [8] S. Dushman, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1922**, 20, 113.
- [9] C. P. Flynn, *Point Defects and Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, Großbritannien, **1972**.
- [10] L. A. Grifalco, D. O. Welch, *Point Defects and Diffusion in Strained Metals*, Gordon and Breach, London, **1967**.
- [11] W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*, Academic Press, New York, **1960**.
- [12] J. S. Kirkaldy, D. J. Young, *Diffusion in the Condensed State*, The Institute of Metals, London, **1987**.
- [13] F. A. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Vol. 3., 2. überarbeitete Aufl., North Holland, Amsterdam, **1974**.
- [14] A. D. LeClaire in *Physical Chemistry, an Advanced Treatise*, Vol. X (Hrsg.: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost), Academic Press, New York, **1970**.
- [15] A. D. LeClaire in *Treatise on Solid-State Chemistry*, Vol. IV (Hrsg.: N. B. Hannay), Plenum, New York, **1976**.
- [16] „Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems“: F. J. J. van Loo, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 47–99.
- [17] J. R. Manning, *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, D. Van Nostrand, Toronto, **1968**.
- [18] „Diffusion in solids. Parts I and II“: R. Metselaar, *JME* **1993**, 6, 229; R. Metselaar, *JME* **1993**, 7, 653.
- [19] S. Mrowec, *Defects and Diffusion in Solids. An Introduction*, Elsevier Scientific Publishers, Amsterdam, **1980**.
- [20] G. Neumann in *Diffusion in Solids: Recent Developments* (Hrsg.: M. A. Dayananda, G. E. Murch), The Metallurgical Society, Warrendale, USA, **1984**.
- [21] J. Philibert, *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Editions de Physique, Les Ulis, Frankreich, **1991** (übersetzt aus dem Französischen von S. J. Rothman).
- [22] H. Sato, S. A. Akbar, G. E. Murch in *Diffusion in Solids: Recent Developments* (Hrsg.: M. A. Dayananda, G. E. Murch), The Metallurgical Society, Warrendale, USA, **1984**.
- [23] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [24] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, **1963**.
- [25] A. Smigelskas, E. Kirkendall, *Trans. AIME* **1974**, 171, 130.
- [26] J. P. Stark, *Solid State Diffusion*, Wiley, New York, **1976**.
- [27] „Transport in nonstoichiometric compounds“: D. S. Tannhauser, *NATO ASI Ser. Ser. B* **1985**, 129, 139.
- [28] J. B. Wagner, Jr. in *Atomic Diffusion in Semiconductors* (Hrsg.: D. Shaw), Plenum, London, **1973**.
- [29] J. B. Wagner, Jr. in *Oxidation of Metals, Associated Mass Transport* (Hrsg.: M. A. Dayananda, S. J. Rothman, W. E. King), The Metallurgical Society, Warrendale, USA, **1987**.