

6.2.2 Die Fickschen Diffusionsgesetze

1. Ficksches Gesetz: Phänomenologische Formulierung

- Die entscheidenden Gedanken bei der Formulierung der sogenannten **Fickschen Diffusionsgesetze** waren:
- Die Konzentrationen an Teilchen in irgendeinem Medium, einem "Wirt", können sich, wie die Beobachtung zeigt, lokal ändern. Dies bedeutet, daß sich Teilchen von einem Ort an einen anderen begeben, sie müssen **diffundieren**.
 - Es muß dann also einen (vektoriellen) **Nettostrom** $\mathbf{j}_T(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \mathbf{j}_T(\mathbf{r})$ an diffundierenden Teilchen geben.
 - Ein Maß für diesen **Nettoteilchenstrom** am Ort \mathbf{x} ist die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde durch eine Referenzfläche \mathbf{F} am Ort \mathbf{x} austreten.
 - Genau genommen ist \mathbf{j}_T damit eine **Teilchennettostromdichte**; üblicherweise redet man aber kurz vom **Teilchenstrom** oder **Diffusionsstrom**.
 - Trotzdem ist es elementar wichtig, im Gedächtnis zu behalten, daß der Diffusionsstrom immer nur die **Differenz** der Teilströme ist, die in eine bestimmte Richtung **und** in die Gegenrichtung fließen.
- Die zentrale Annahme ist nun: Für Diffusionsströme ist die **treibenden Kraft** der lokale **Unterschied** in der Konzentration $c(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ der diffundierenden Teilchen. **Die Konzentration selbst spielt keine Rolle!**
 - Denn jeder Strom - ob **elektrischer** Strom, **Wärmestrom**, **Wasserstrom** (fließendes Wasser) oder auch mehr abstraktere Ströme wie z.B. der **magnetische Fluß \mathbf{B}** - haben **treibende Kräfte** als Ursache (im Beispiel die elektrische Spannung oder das elektrische Potential, die Temperaturdifferenz, die Differenz des Gravitationspotentials oder die magnetische Induktion \mathbf{H}).
 - Genau genommen, und auf dem heutigen Stand des Wissens, ist die treibende Kraft der mögliche Gewinn an freier Enthalpie und damit für konstante sonstige Bedingungen der Unterschied im **chemischen Potential** der diffundierenden Teilchen.
- Aus den Beispielen wird klar, daß eine Proportionalität des lokalen Teilchenstromes zur lokalen Differenz der Teilchenkonzentration die einfachste Formulierung des Zusammenhangs zwischen Strömen und treibenden Kräften darstellt. Für die Komponenten des Teilchenstromvektors gilt also in Formeln ausgedrückt:

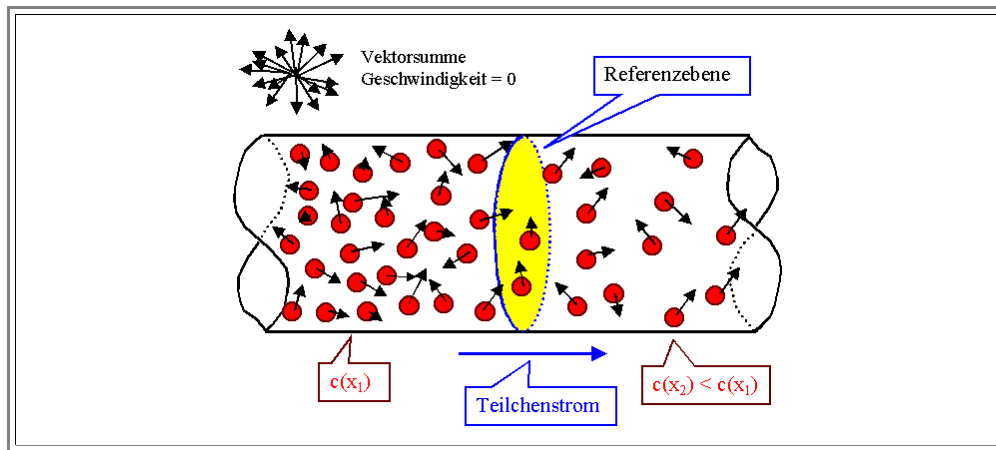
$$\begin{aligned} j_x &\propto \frac{\partial c(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial x} \\ j_y &\propto \frac{\partial c(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial y} \\ j_z &\propto \frac{\partial c(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial z} \end{aligned}$$

- In unserem Fall der Diffusion wird die notwendige Proportionalitätskonstante mit $-D$ bezeichnet (wir werden gleich sehen, warum sie ein Minuszeichen trägt); D heißt **Diffusionskoeffizient**.
- Schreibt man die obigen Formeln in vektorieller Form (unter Verwendung des Gradienten ∇ der Teilchenkonzentration), erhält man das sogenannte **1. Ficksche Gesetz** der Diffusion

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

Mikroskopische Interpretation

- Was bedeutet diese Gleichung? Betrachten wir ein einfaches **eindimensionales** Beispiel, die Diffusion einer beliebigen Teilchensorte **A** in einem Wirt **B**.
 - Das **1. Ficksche Gesetz** ist viel allgemeiner als alles was wir bisher behandelt haben, unsere Teilchen **können**, aber **müssen** nicht Atome oder atomare Defekte sein, und der Wirt muß auch kein Kristall sein. Wir können beispielweise **A** als komplexes Farbmolekül und **B** als Wasser auffassen.
 - Wir betrachten aber nur **reine Diffusion**, nicht die Bewegung der **A** Teilchen durch z.B. Strömung im Wasser. Dies bedeutet, daß sich die **A-** (und **B-**) Teilchen zwar bewegen, aber ungeordnet, rein statistisch. Die Vektoraddition ihrer (stets wechselnden) Geschwindigkeiten ist im zeitlichen Mittel für eine gegebenes Volumenelement $= \mathbf{0}$.
- Wir bekommen folgendes Bild, in dem sich die verwendeten Begriffe gut illustrieren lassen. (gezeigt sind nur die **B-** Teilchen).



Die roten Teilchen in diesem Beispiel sind *ungleich* in einem eindimensionalen Körper verteilt:

- Die Konzentration $c(x_1)$ bei x_1 ist größer als an der Stelle x_2 .

Die roten Teilchen bewegen sich *rein statistisch*.

- Ihre Geschwindigkeit wechselt ständig nach Betrag und Richtung. Sie sind aber im thermischen (*nicht* thermodynamischen) Gleichgewicht mit dem Wirt, d. h. sie haben dieselbe Temperatur. Damit ist ihre mittlere kinetische Energie festgelegt (wir unterstellen **3** Freiheitsgrade der Translation):

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3 kT}{2}$$

- Spitze Klammern bedeuten Mittelwerte.

Hier muß man höllisch aufpassen! Die Aussage, daß $\langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{0}$ (Mittelwert der *Vektoren* = $\mathbf{0}$) heißt zwar sehr wohl, daß auch $\langle v^2 \rangle = \mathbf{0}$ ist, *aber noch lange nicht*, daß $\langle v^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = \mathbf{0}$ sein muß!

- Mal **1.** darüber nachdenken, **2.** verinnerlichen, dass man die Schreibweise hier genau anschauen muß, und **3.** vielleicht mal einen speziellen Modul dazu konsultieren.

Durch eine herausgegriffene Referenzfläche F werden pro Sekunde einige Teilchen von links nach rechts, und einige Teilchen von rechts nach links hindurchtreten. Der *Nettostrom* j , der im **1.** Fickschen Gesetz betrachtet wird, ist die *Differenz dieser Teilströme*.

- Falls die Konzentrationen links und rechts von der Referenzfläche *gleich groß wären*, wäre der Nettostrom $j = \mathbf{0}$, denn dann werden im Mittel genausoviel Teilchen von links nach rechts wie von rechts nach links durch die Fläche F hindurchtreten.
- Ist die Konzentration *verschieden*, werden von der Seite mit der höheren Konzentration mehr Teilchen durch die Referenzfläche durchtreten, als von der andern Seite, *wir bekommen einen Nettostrom*.
- Die Richtung des Nettostromvektors zeigt von der *großen* zur *kleinen* Konzentration. Die Richtung des Gradienten der Konzentration zeigt von der *kleinen* zur *großen* Konzentration. Damit die beiden Richtungen identisch werden, wird in der Proportionalität ein *Minuszeichen* eingeführt.

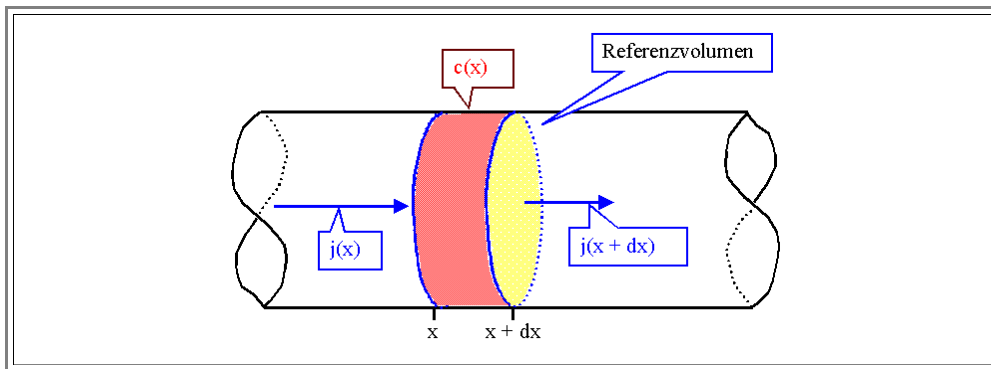
Den *Nettostrom* (eigentlich ist es eine Nettostrom*dichte*) nennen wir jetzt **Diffusionsstrom**. Er ist der *makroskopisch beobachtbare* Teilchenstrom, seine Dimension ist Teilchen pro Sekunde und Fläche, d.h. er hat die Dimension einer Stromdichte:

$$[j] = \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Falls die Teilchen eine Ladung q tragen, wird aus dem Diffusionsstrom j durch Multiplikation mit der Ladung eine *elektrische Stromdichte* $j_{\text{el}} = q \cdot j$. Wir werden darauf noch öfter zurückkommen, merken uns aber schon mal, dass elektrische Ströme auch durch Konzentrationsgradienten geladener Teilchen verursacht werden können.

2. Ficksches Gesetz

- Bei einer gegebenen Konzentrationsverteilung eines diffusionsfähigen Teilchens und gegebenem Diffusionskoeffizienten können wir mit dem **1. Fickschen Gesetz** (und passenden Randbedingungen) den *Diffusionsstrom* ausrechnen.
 - Das nützt aber nicht viel, denn durch die Diffusionsströme ändern sich die Konzentrationen und damit auch die Ströme selbst. In der Regel wollen wir auch wissen, wie sich eine gegebene Anfangskonzentration durch Diffusion in Laufe der Zeit ändert.
 - Die Antwort auf diese Fragestellung gibt das **2. Ficksche Gesetzes**.
- Unter der Annahme, daß keine Teilchen erzeugt und vernichtet werden, läßt sich das **2. Ficksche Gesetz** leicht aus dem **1. Fickschen Gesetz** ableiten.
 - Das ist eine zwar naheliegende, aber keine ganz selbstverständliche Annahme. Beispiele bei denen diese Annahme *nicht* stimmt sind:
 - Neutronen, die durch einen Kernreaktor *diffundieren*, zerfallen irgendwann und sind dann "weg", man sagt: "vernichtet". Diffusionsfähige Elektronen in Halbleitern werden durch Licht irgendwo *erzeugt*. In einem gegebenem Volumenelement kann sich in diesen Fällen die Konzentration auch ändern *ohne* daß Diffusion stattfindet.
- Zur Ableitung des **2. Fickschen Gesetzes** betrachten wir wieder eindimensional ein Volumenelement des Systems und betrachten die *lokale* Änderung der Konzentration:



- Wir bilanzieren wie beim **Girokonto**: Was wir auf dem Konto haben ist die *Differenz* dessen was zu- und abfließt (plus was schon da war).
 - Die zeitliche Änderung der Konzentration, $dc(x,t)/dt$, ist gegeben durch das was bei x pro Zeiteinheit hineinfließt (= $j(x)/dx$) *minus* dem was bei $x + dx$ hinausfließt (= $j(x + dx)/dx$).
 - Warum die Division durch dx ? Weil wir aus der *Flächendichte* (cm^{-2}) die zugehörige *Volumendichte* (cm^{-3}) machen müssen! Wer das nicht unmittelbar nachvollziehen kann, sollte dringend den Link betätigen!
 - Damit erhalten wir

$$\frac{dc(x,t)}{dt} = \frac{j(x) - j(x+dx)}{dx} = - \frac{dj(x)}{dx}$$

- Setzen wir das **1. Ficksche Gesetz** ein und erweitern gleich auf drei Dimensionen, erhalten wir das **2. Ficksche Gesetz**

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

- In Worten*: Die zeitliche Änderung der Konzentration der diffundierenden Spezies ist proportional zur *zweiten* Ableitung der Konzentration nach dem Ort; der Diffusionskoeffizient ist auch hier die Proportionalitätskonstante.
- Die Bedeutung der Fickschen Gesetze, insbesondere des zweiten, kann kaum unterschätzt werden. Die gesamte Halbleiterelektronik, zum Beispiel, wie auch die Ionik, lebt von *elektrischen Strömen*, die sich immer aus *zwei* Komponenten zusammensetzen:
 - "*Elektrische Ströme*" oder **Feldströme** j_{el} mit einem *elektrischem Feld* E_{el} als treibender Kraft. Das zugehörige Gesetz ist das ohmsche Gesetz $j_{el} = E_{el}/\rho$; ρ ist der spezifische Widerstand.
 - Diffusionsströme*, mit einem *Konzentrationsgradient* als treibender Kraft. Für sie gilt das Ficksche Gesetz.
- Denn, um das *nochmals zu wiederholen*: Die Fickschen Gesetze gelten auch für *geladene* Teilchen. Der Diffusionsstrom ist dann automatisch auch ein **elektrischer Strom**.

- Allerdings wird ein Konzentrationsgradient geladener Teilchen *alleine* zwar einen elektrischen Diffusionsstrom treiben - aber nicht sehr lange. Denn ungleich verteilte Ladungen bewirken ein elektrisches Feld, und der damit verbundene elektrische Strom wird dem Diffusionsstrom entgegenwirken bis sich ein dynamisches *Gleichgewicht* nach der jetzt bekannten Melodie $\vec{j}_{\text{Feld}} = -\vec{j}_{\text{Diff}}$ einstellt.
- Das ist, wenn man so will, die Grundgleichung der Halbleiterelektronik. Aber damit beschäftigen wir uns ausführlich in Matwiss II.
- ▶ Das **2. Ficksche Gesetz** scheint zunächst etwas erstaunliches zu behaupten:
 - Für eine Teilchenkonzentration, die sich *linear* mit den Koordinaten ändert, bleibt die *lokale* Konzentration konstant (die zweiten Ableitungen von c sind Null), und das, obwohl nach dem **1. Fickschen Gesetz** ein *konstanter Teilchenstrom fließt!* Wie kann das sein?
 - Die Antwort auf diese Frage gibt uns Gelegenheit zu einer kleinen Nachdenkübung.

Übung 6.2-2
Konstanter Strom ohne Änderung der Konzentration

- ▶ Das **2. Ficksche Gesetz** scheint eine relativ harmlose *partielle Differentialgleichung 2. Ordnung* zu sein. Es erlaubt, für beliebige Ausgangskonzentrationen eines diffusionsfähigen Teilchens und bekanntem Diffusionskoeffizient, die Konzentrationsverteilung für jeden beliebigen Zeitpunkt zu errechnen.
 - Dabei haben wir kaum einengende Voraussetzungen gemacht. Vorausgesetzt haben wir *nur Kontinuität* (keine Erzeugung und Vernichtung von Teilchen) und, indirekt, einen konstanten Diffusionskoeffizienten, der insbesondere nicht von der Konzentration abhängt.
 - Aber im Rahmen dieser Voraussetzungen gilt das **2. Ficksche Gesetz immer** - und das nicht nur für die Diffusion von Atomen in Kristallen. Es findet beispielsweise Anwendung für folgende Fälle
 - Diffusion von Atomen und Molekülen in amorphen Stoffen wie Glas und Kunststoffe.
 - Diffusion von Atomen und Molekülen in Flüssigkeiten und Gasen.
 - Diffusion von geladenen Teilchen. z.B. Ionen in Kristallen und Flüssigkeiten, oder Elektronen in Kristallen.
 - Diffusion von thermischen Neutronen in Materialien (für Zeiten die klein sind verglichen mit ihrer Lebensdauer).
 - Diffusion von Photonen aus dem Inneren der Sonne nach außen.
- ▶ In jedem Fall stellt sich die Frage, mit welchem atomarem Mechanismus die Teilchen sich bewegen bzw. was die elementaren Sprünge sind, und wie diese *atomar-mikroskopischen* Mechanismen mit der *makroskopisch-phänomenologischen* Beschreibung der Fickschen Gesetze zusammenhängen.
 - Während für Kristalle diese Fragen hinreichend gut beantwortet sind, gehören sie auf vielen Gebieten der Materialwissenschaft zur vorderen Front der Forschung. Wie diffundieren beispielsweise Atome in Quasikristallen? Welche Mechanismen gibt es in **amorphen Materialien** (die ja keine atomaren Fehlstellen im engeren Sinne besitzen können)?

Standardlösungen des 2.Fickschen Gesetzes

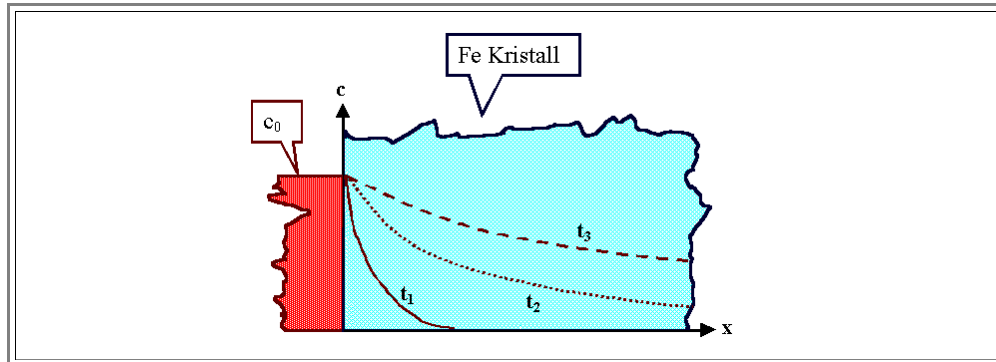
- ▶ Jetzt aber zu **Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes**. Betrachten wir einen besonders einfachen eindimensionalen Fall: Wir haben einen perfekten **Fe** - Kristall, auf dessen einer Oberfläche (bei $x = 0$) unbeschränkt **C** - Atome mit der Konzentration c_0 zur Verfügung stehen.
 - Wir wollen wissen, wie sich im Laufe der Zeit die **C** - Konzentration $c(x)$ im **Fe** aufbaut; gegeben sei der Diffusionskoeffizient **D** von **C** in **Fe**.
- ▶ Damit haben wir alle notwendigen Angaben, um die Differentialgleichung für diesen Fall lösen zu können.
 - Wir haben wieder ein *rein mathematisches* Problem und finden, vielleicht etwas überraschend: Es gibt keine "*einfachen*" Lösungen des **2. Fickschen Gesetzes**; weder für unser Beispiel noch für andere "einfachen" Fälle.
 - Sofern überhaupt analytische Lösungen existieren, basieren sie immer auf Funktionen, die aus der *Statistik* bekannt sind, z.B. Gauß - Verteilungen oder "Fehlerfunktionen".
- ▶ Die Lösung unseres Problems lautet beispielsweise.

$c(x) = c_0 - c_0 \cdot \text{erf} \left(\frac{x}{(D \cdot t)^{1/2}} \right)$
--

- Der Ausdruck "*erf*" steht dabei für "**Errorfunction**" oder **Gaussche Fehlerfunktion**; eine tabellierte Funktion mit folgender Definition:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \cdot \int_0^x \exp -x'^2 \cdot dx'$$

Wie diese Lösungen ungefähr aussehen, ist hier gezeigt:



Wir erhalten ein **Diffusionsprofil**, d.h. eine definierte Tiefenabhängigkeit der Konzentration der diffundierenden Spezies

- Nicht besonders spektakulär, und genau so, wie man es wohl auch erwartet hätte.

Daß bei der Lösung der **Diffusionsgleichungen**, wie die Fickschen Gesetze auch genannt werden, typische Funktionen der Statistik auftreten, ist eigentlich für uns nicht überraschend, denn wir haben schließlich rein statistische Bewegungen der Teilchen als Grundprozeß.

- *Herr Fick* wußte das aber noch nicht; der hat nur beschrieben was er (makroskopisch) gesehen hat.

Um etwas vertrauter mit Lösungen der Fickschen Gleichungen zu werden, machen wir eine Übung

Übung 6.2-3

Lösungen der Fickschen Gleichungen

Das 1. Ficksche Gesetz war ein *Postulat*, eine Annahme, die nicht in voller Strenge aus den seinerzeit bekannten Grundgesetzen der Physik ableitbar war. Wie auch, wenn man bedenkt, daß Atome, Kristalle, Leerstellen usw. noch nicht erfunden waren.

- Wie sieht das heute aus? Kann man die Fickschen Gesetze aus den atomaren Diffusionsmechanismen herleiten, und damit auch die Brücke zwischen der klassisch-phänomenologischen Beschreibung des Verhaltens vieler Teilchen und den individuell-statistischen Sprüngen einzelner Teilchen schlagen?

- *Man kann*. Kein Geringerer als **Albert Einstein** hat diese Brücke (mit)gebaut; wir werden sie im nächsten Unterkapitel kennenlernen.

Bevor wir uns das anschauen, realisieren wir aber erstmal, dass die obige Formel uns die Möglichkeit bietet, Diffusionskoeffizienten zu messen; d.h. die Frage anzugehen, die wir uns im vorhergehenden Unterkapitel gestellt haben.

- Wir müssen "nur" das Diffusionsprofil messen, und an die für das Problem geltende Lösung der Fickschen Gleichungen anfitzen. Damit ist in einem Satz ein nicht ganz kleiner Teil dessen beschrieben, was Materialwissenschaftler (z. B. in Diplom- und Doktorarbeiten) so tun. Mehr dazu im Link.