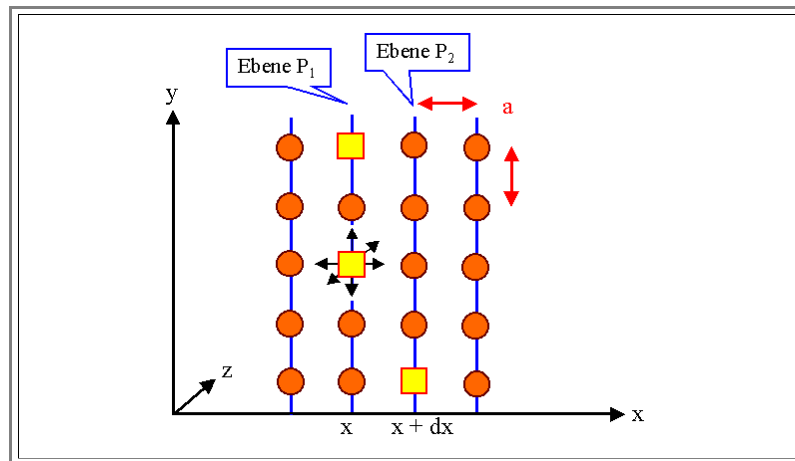


6.2.3 Diffusionskoeffizient und atomare Mechanismen

- Wir suchen eine Beziehung, die den Diffusionstrom j des **1. Fickschen Gesetzes** mit den individuellen Sprüngen von irgendwelchen Teilchen koppelt.
 - Dabei beschränken wir uns der Einfachheit halber auf Materialien mit bekannten (und einfachen) Mechanismen der atomaren Diffusion - in anderen Worten, wir behandeln Sprünge von Leerstellen oder Zwischengitteratomen in einfachen Kristallen wie in [Kapitel 6.2.1](#) behandelt.
 - Wir behandeln das Problem außerdem in einer **eindimensionalen** Geometrie, denn wir sind nur am Prinzip interessiert.
 - Die Erweiterung auf drei Dimensionen, komplizierte Kristalle, exotische atomare Mechanismen usw., obwohl nicht unbedingt trivial, bringt keine wirklich grundlegenden neuen Einsichten und wird hier nur kursorisch gestreift.
- Betrachten wir nun zwei **Netzebenen** eines einfachen Kristalls, die senkrecht zur betrachteten **Diffusionsrichtung** stehen und diffusionsfähige Teilchen enthalten - im Beispiel sind das (sehr viele) Leerstellen:



- Wir interessieren uns nur für den (Netto) Fluß der Leerstellen in x -Richtung, den **Diffusionsstrom der Leerstellen**. Der Fluß von **Atomen**, die über einen Leerstellenmechanismus diffundieren, wäre dann entgegengesetzt gleichgroß.
 - Wir unterstellen **kein** Gleichgewicht, sondern eine vom Ort abhängige Leerstellenkonzentration $c_V(x,y,z)$. Da wir das Problem eindimensional betrachten, nehmen wir nur eine Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration von der x -Richtung an, $c_V(x,y,z) = c_V(x)$.
 - Wir haben auf jeder der betrachteten Ebenen eine bestimmte **Zahl** an Leerstellen pro Einheitsfläche oder **Flächenkonzentration** $c_F(x)$ (Einheit damit cm^{-2}), die über die lokale **Volumenkonzentration** $c_V(x)$ berechenbar ist.
 - Die Beziehung dazu ist einfach, wir müssen nur die Volumenkonzentration c_V mit a zu multiplizieren, um aus der **Volumendichte eine Flächendichte bzw. Zahl pro Einheitsfläche zu machen**.
 - Wer das nicht unmittelbar einsieht oder zumindest nach kurzem Nachdenken verifizieren kann, sollte unbedingt obigen Link betätigen!
- Wir bezeichnen jetzt die **Flächendichte** aus Gründen der Schreibökonomie direkt mit dem Index der Ebene; d.h. P_1 ist die **Flächendichte** der Leerstellen auf der P_1 -Ebene, usw.. Wir haben dann

$$P_1 = a \cdot c_V(x)$$

$$P_2 = a \cdot c_V(x + dx)$$

- Nun kommt ein essentieller Trick: Wir setzen $dx = a =$ Gitterkonstante für die betrachtete kubisch-primitive Geometrie, weil kleinere differentielle dx keinen physikalischen Sinn mehr ergeben, und erhalten

$$P_2 = a \cdot c_V(x + a)$$

- Als nächstes betrachten wir die Sprungraten in x -Richtung, d.h. denjenigen Anteil der Sprünge der Leerstellen auf einer der betrachteten Ebenen, der in x -Richtung erfolgt.
 - Wir definieren
 - r_{1-2} = Sprungrate in x -Richtung von P_1 nach P_2
 - r_{2-1} = Sprungrate in $-x$ -Richtung von P_2 nach P_1
 und erhalten für unsere simple kubische Geometrie

$$r_{1-2}(T) = r_{2-1}(T) = \frac{1}{6} \cdot r(T)$$

- Die Sprungrate in x - oder $-x$ -Richtung der Leerstellen irgendeiner Ebene ist nämlich **1/6** der Gesamtzahl der Sprünge $r(T)$. Denn von den **sechs** geometrisch möglichen Spüngen führt nur **einer** in die $+x$ - bzw. $-x$ -Richtung. Die Sprungrate selbst ist, wie wir wissen, in einem gegebenen Material nur eine Funktion der Temperatur T .

Damit erhalten wir für die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde und cm^2 von P_1 nach P_2 springen, d.h. für den **rechts**gerichteten Anteil des Diffusionstrom j_{1-2} (und das ist **nicht** der **Netto**diffusionsstrom des 1. Fickschen Gesetzes!),

$$j_{1-2} = P_1 \cdot r_{1-2}$$

- Das ist, wenn man so will, der Strom an Leerstellen, der aus der Ebene P_1 in x - Richtung **hinausfließt**. Dieser Strom wird teilweise kompensiert durch den Stromanteil j_{2-1} , der von P_2 nach P_1 **zurückfließt**. Dieser Stromanteil ist gegeben durch .

$$j_{2-1} = P_2 \cdot r_{2-1}$$

- Mit den obigen Beziehungen erhält man für die beiden Teilströme .

$$j_{1-2} = \frac{r \cdot a \cdot c(x)}{6}$$

$$j_{2-1} = \frac{r \cdot a \cdot c(x+a)}{6}$$

Der **Netto**strom j_x in x - Richtung nach dem 1. Fickschen Gesetz ist nun genau die **Differenz** der beiden Teilströme, wir erhalten

$$j_x = j_{1-2} - j_{2-1}$$

$$j_x = -\frac{a \cdot r}{6} \cdot (c(x+a) - c(x))$$

- Erweitern wir mit a/dx (und berücksichtigenm dass $dx = a$ gesetzt wurde) erhalten wir für **eine** Dimension

$$j_x = -\frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{c(x+a) - c(x)}{dx} = -\frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

- Wir müssen nur noch den **Vorfaktor** vor der Ableitung mit dem **Diffusionskoeffizienten** D gleichsetzen , d.h. wir definieren jetzt

$$D := \frac{a^2 \cdot r}{6}$$

- und wir haben unmittelbar das **1. Ficksche Gesetz**

$$j_x = - \frac{a^2 \cdot r}{6} \cdot \frac{dc(x)}{dx} = - D \cdot \frac{dc(x)}{dx}$$

Das 1. Ficksche Gesetz kann also für den eindimensionalen Fall der Diffusion in kubisch primitiven Kristallen in einfacher Weise physikalisch sauber hergeleitet werden (Mathematiker hätten allerdings etwas Bauchweh bei der verwendeten Identität $dx = a$).

- Gleichzeitig erhalten wir (für das kubisch primitive Gitter) einen Ausdruck für den *phänomenologischen* Diffusionskoeffizienten D , der ausschließlich die *atomaren* Größen *Gitterkonstante* und *Sprungrate* enthält.

Die Erweiterung auf (fast) beliebige Kristalle ist nun schnell pauschal zu vollziehen.

- Die einzige Größe, die Gittereigenschaften widerspiegelt, ist der Faktor $1/6$ und die Sprungdistanz, die nicht immer $= a$ sein muß, sondern allgemein, für den Sprungtyp i , Δx_i sein kann. Der Index i numeriert, auf das obige Beispiel bezogen, die 6 geometrisch verschiedenen Sprünge und berücksichtigt, daß in komplizierteren Gittern, die x -Komponente des Sprungs von i abhängen kann.
- Der Diffusionskoeffizient ist dann gegeben durch

$$D(T) = g \cdot a^2 \cdot r(T)$$

- wobei g eine gitterspezifische Konstante, der sogenannte **Geometriefaktor** ist, und $D(T)$ die Temperaturabhängigkeit der Sprungrate hat.

Der Geometriefaktor g eines Gitters ist dabei wie folgt definiert:

$$g = \frac{1}{2} \cdot \sum_i \left(\frac{\Delta x_i}{a} \right)^2$$

- Der Faktor $1/2$ berücksichtigt, daß in der Summierung über alle möglichen Sprünge nur die Hälfte genommen werden darf, da die andere Hälfte dem Rücksprung entspricht; der Ausdruck $\Delta x_i/a$ berücksichtigt nur die x -Komponente eines Sprungs in Bruchteilen der Gitterkonstante a des betrachteten Gitters.
- Für einfache Gitter ist g leicht berechenbar und für das **fcc** und **bcc** Gitter netterweise $= 1$; wir machen dazu gleich eine Übung.

Die Erweiterung auf *drei* Dimensionen ist damit auch schnell vollzogen.

- In *isotropen* Kristallen (das sind neben den kubischen Kristallen auch alle Polykristalle mit statistischer Orientierung der Körner), ist *keine* Richtung ausgezeichnet; die Gleichung für die x Komponente gilt auch für die y - und z -Komponente des Diffusionsstroms. Mit der bekannten [Gleichung für die Sprungrate](#) erhalten wir die verallgemeinerte *Vektorgleichung* des 1. Fickschen Gesetzes:

$$j(r, T) = - D_0 \cdot \exp - \frac{E_M}{kT} \cdot \nabla c(x, y, z)$$

- In dem Vorfaktor D_0 steckt jetzt alles was nicht so ganz spannend oder gut bekannt ist: Die Anlauffrequenz(en), der Geometriefaktor, die Gitterkonstante(n), und vielleicht noch (unwichtige) Terme, die wir hier gar nicht betrachtet haben.

In *anisotropen* Kristallen wird es komplizierter. Dann muß jede Richtung getrennt betrachtet werden, aus dem skalaren Diffusionskoeffizient wird ein **Tensor**. Damit wollen wir uns aber hier nicht weiter befassen.

Übung 6.2-4

Gitterfaktoren

Es bleibt noch eine Frage offen, die Frage die wirklich von **Einstein** (und **Smoluchowski**) zuerst gestellt und beantwortet wurde (die obige Ableitung folgt indirekt daraus).

- Wenn ein Teilchen bei *jedem* Sprung eine fixe Distanz zurücklegt und *jede* möglich Richtung eines Sprungs *gleich wahrscheinlich ist* (d. h. die Sprünge sind rein statistisch), wie weit kommt es dann *im Mittel* nach N Sprüngen?
- Oder, gegeben die Sprungrate r , wie weit kommt es im Mittel nach t Sekunden (entsprechend $r \cdot t$ Sprüngen)?
- Eine einfache Frage, mit einer sehr einfachen Antwort, und einer sehr schwierigen Herleitung!

Dieses Thema wollen wir im nächsten Unterkapitel näher betrachten.