

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 71 (1998)

**Heft:** 4

**Artikel:** Diffusionstheorie und Haven-Verhältnis in Festkörpern

**Autor:** Bohac, Petr

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-117113>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 15.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Diffusionstheorie und Haven-Verhältnis in Festkörpern

By

Petr Bohac

Nichtmetallische Werkstoffe,  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,  
Soneggstrasse 5, CH-8092 Zürich,  
Schweiz

(2.V.1997)

*Abstract.* It is shown in this work that the Haven ratio in solid electrolytes, which corresponds to the ratio between the tracer diffusion coefficient  $D^*$  and the diffusion coefficient  $D_\sigma$  calculated from ionic conductivity data using the Nernst-Einstein equation  $D_\sigma = kT\mu/q$ , is strongly dependent on temperature and can be approximately replaced by a  $T/T_0$ -ratio, where  $T_0$  is a characteristic temperature of ionic conductors. A possible explanation of this effect is given in terms of the reduced vibrational energy due to the quantum mechanical behaviour of lattice oscillations in solids. Quantum mechanical effects are suggested to be also responsible for the curvature of Arrhenius plots of solid ionic conductors as well as for the decrease of the ionic conductivity with increasing dopant content. It is proposed that the common explanation of the Haven ratio by jump correlations of the tracer isotope is wrong and that the Haven ratio reveals no information about the diffusion mechanism, as generally believed.

## 1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Festelektrolyte für Brennstoffzellen, Batterien und Sensoren erfordert ein Verständnis der Beziehungen zwischen der Festkörperdiffusion und der ionischen Leitfähigkeit. Trotz einer langen Entwicklung der Diffusionstheorie [1]-[7] und zahlreicher Studien über den Stoff- und Ladungstransport in Festkörpern [8]-[20] bestehen jedoch bei festen Ionenleitern bis heute noch ernste Widersprüche zwischen Experiment und Theorie.

Insbesondere stimmen die Werte der aus der ionischen Leitfähigkeit mit Hilfe der Nernst-Einstenschen Gleichung berechneten Diffusionskoeffizienten  $D_\sigma$  nicht mit denen überein, die mit radioaktiven Isotopen direkt bestimmt wurden,  $D^*$ . Die bestehenden Diskrepanzen lassen sich weder mit Korrelationseffekten [8]-[18] noch mit der Annahme von komplizierten Diffusionsmechanismen [2, 3, 10, 15, 16, 19] zufriedendstellend erklären.

Nach der Diffusionstheorie der zufälligen Schritte (random-walk) [1]-[5] versuchen thermisch angeregte Gitterteilchen auf die benachbarten Leerplätze zu springen. Für diese ungeordnete thermische Bewegung der Gitterbausteine ist keine externe Triebkraft notwendig [20]. Die mittlere Sprungfrequenz  $\Gamma = \nu \cdot \exp(-(\Delta E_D/kT))$  ist ein Produkt der Anzahl der Sprungversuche pro Sekunde, die durch die Schwingungsfrequenz des Kristalgitters  $\nu$  bestimmt wird, und der Menge der Partikel  $\exp(-(\Delta E_D/kT))$ , deren thermische Energie ausreicht, um die Aktivierungsenergiebarriere  $\Delta E_D$  zu überwinden. Als Schwingungsfrequenz wird häufig die Debyesche Grenzfrequenz der Gitterschwingungen  $\nu_0$  eingesetzt, die in der Größenordnung von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  liegt. Diese charakteristische maximale Phononfrequenz der Festkörper ist mit der Debye Temperatur  $\Theta_D$  durch die Gleichung  $\nu_0 = \Theta_D \cdot k/h$  verbunden, wobei  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $h$  die Plancksche Konstante sind.

Die Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten der ionischen Ladungsträger  $D_\sigma$  und der Ionenbeweglichkeit  $\mu = Bq$  ist die gutbekannte Nernst-Einstensche Gleichung:

$$D_\sigma = kT\mu/q \quad (1.1)$$

$q$  bedeutet die elektrische Ladung der Ionen. Diese fundamentale Gleichung wurde aus der thermischen Bewegung von suspendierten Kolloidteilchen abgeleitet [17, 18, 20, 22] und für verdünnte Lösungen von Salzen entwickelt [23], unter der Annahme eines idealen Verhaltens. Sie muss nicht eine universelle Gültigkeit auch für Kristallgitter besitzen [10].

Die Nernst-Einstensche Beziehung wird allgemein verwendet bei Berechnungen des Diffusionskoeffizienten der Ladungsträger  $D_\sigma$  aus experimentell ermittelten Werten der ionischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , gemäss der Formel  $D_\sigma = \sigma kT/n \cdot q^2$ . Die berechneten  $D_\sigma$  Werte sind allerdings meist ca. 10-30% höher, als die entsprechenden Tracerdiffusionskoeffizienten  $D^*$ , die mit radioaktiven Isotopen direkt erhalten wurden [8]-[18]. Das Verhältnis  $D^*/D_\sigma$  nennt man das Haven-Verhältnis  $H_R$

$$H_R = D^*/D_\sigma \quad (1.2)$$

Um die beobachtete Differenz zwischen  $D^*$  und  $D_\sigma$  zu erklären, wird angenommen, dass statistische Korrelationen zwischen den Richtungen der aufeinanderfolgenden Sprünge der Traceratome existieren, verglichen mit dem völlig zufälligen Diffusionsverhalten, das für  $D_\sigma$  verantwortlich ist. Bei korrelierter Bewegung ist die Wahrscheinlichkeit des Tracers an seiner

Ausgangsort zurückzuspringen gegenüber den Vorwärtssprüngen bevorzugt [4, 6]. Es werden daher mehr Sprünge benötigt, um die gleiche Strecke zu durchwandern. Eine Autorengruppe [18, 49, 50, 51, 52, 53] nimmt an, dass der Transport von Gitterteilchen grundsätzlich korreliert ist, während die Gitterleerstellen einer unkorrelierten, zufälligen Diffusion untergestellt sind. Dies führt zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit als aufgrund der korrelierten Tracerdiffusion zu erwarten wäre [18, 49, 50, 51, 52, 53]. Andere Autoren [4, 6, 54] gehen davon aus, dass nur die markierten Traceratome eine korrelierte Bewegung ausüben, während die normalen Gitterteilchen unkorreliert sind.

Aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung wurden für verschiedene Gittertypen und Diffusionsmechanismen Korrelationsfaktoren abgeleitet, die zwischen 1 und 0.33 variieren [3, 4, 8, 18, 24]. Allerdings unterscheiden sich die experimentellen Resultate für die Korrelationskoeffizienten oft ganz beträchtlich von den erwarteten  $H_R$  Werten [8]. Dazu kommt eine Temperaturabhängigkeit von  $H_R$ , die bisher nicht befriedigend erklärt werden konnte [12]. Um diese Diskrepanzen zu überwinden, werden in der heutigen Diffusionstheorie zusätzliche Korrekturen eingeführt. Sie reichen von der Annahme von komplexen interionischen Wechselwirkungen und gemischten Diffusionsmechanismen bis zu Defektassoziationen und Kollektivbewegungen [8, 9, 10, 15, 19, 20].

Für die Berechnung der mittleren thermischen Schwingungsenergie der Festkörper im Einklang mit der Quantumstheorie ersetzt man den Energiefaktor  $kT$ , der die klassische mittlere Energie eines atomaren Oszillators darstellt, durch den quantenmechanischen Ausdruck  $h \cdot \nu / [\exp(h\nu_0/kT) - 1]$ . Die Temperatur wird dabei auf eine charakteristische Temperatur  $\Theta$  bezogen [25]-[28]. Gemäss der Fermi-Dirac Statistik [25, 28, 78, 79] ist bei Metallen im Vergleich zum klassischen Gas nur ein geringer Bruchteil quasifreier Elektronen thermisch angeregt. Man erhält einen einheitlichen Verlauf für die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes,  $\rho(T)$ , wenn man als Abszisse  $T/\Theta_R$  wählt, indem man die Temperatur auf die charakteristische Widerstandstemperatur  $\Theta_R$  des Gitters bezieht [5]. Die charakteristische Widerstandstemperatur  $\Theta_R$  ist mit der charakteristischen Temperatur  $\Theta$  nicht gleich, weil longitudinale und transversale Schwingungen auf verschiedene Art zum elektrischen Widerstand und zur spezifischen Wärme beitragen [28]. Die kinetische Theorie liefert eine hypothetische Beweglichkeit des Elektronengases  $\mu_{th}$  proportional zu  $T^{-1/2}$ , die wirkliche Elektronenbeweglichkeit  $\mu$  ist jedoch proportional zu  $T^{-1}$ . Dies ergibt einen Faktor zwischen der theoretischen und tatsächlichen Elektronenbeweglichkeit  $\mu_{th}/\mu = T^{1/2}$ . Gemäss der Theorie der metallischen Leitfähigkeit auf der Grundlage der Fermi-Dirac Statistik [25, 28, 80] ist im Festkörper im Vergleich zum klassischen Gas nur ein geringer Bruchteil quasifreier Elektronen thermisch angeregt. Die thermische Energie des entarteten Elektronengases wird durch den Faktor  $T/T_F$  linear proportional gegenüber dem klassischen Wert reduziert [28]. Es gilt  $1/2mv^2 = 3/2kT \cdot (T/T_F)$ .  $T_F$  bezeichnet man als Fermi Temperatur. Sie liegt bei Festkörpern üblicherweise bei mehreren  $10^4\text{K}$ .

In der vorliegenden Arbeit wird die Differenz zwischen dem Tracerdiffusionskoeffizienten  $D^*$  und dem aus der ionischen Leitfähigkeit berechneten Diffusionskoeffizienten  $D_\sigma$  dadurch

erklärt, dass die fundamentale Nernst-Einsteinsche Gleichung für die Festkörper bei mittleren und tiefen Temperaturen aufgrund quantenmechanischer Natur der Phononen nicht gültig ist. Ein zusätzlicher empirischer Reduktionsfaktor  $T/T_0$  wird für die klassische Beziehung zwischen der Selbstdiffusion und der Beweglichkeit der Ladungsträger in Festkörpern vorgeschlagen, wo  $T_0$  eine für die Ionenleitung charakteristische Temperatur ist.

## 2 Die charakteristische Temperatur $T_0$

Die Sauerstoffionenleitfähigkeit  $\sigma$  des dotierten  $\text{ZrO}_2$  vermindert sich mit steigender Dotierungskonzentration, trotz einer erhöhten Anzahl der Leerstellen als Ladungsträger [30]-[33]. Die Arrheniuslinien dieses Festelektrolytes  $\log \sigma T$  versus  $1/T$  konvergieren bei hohen Temperaturen. Dieser Effekt wird in der Literatur meist mit der Assoziation der Punktdefekte bei Temperaturen unterhalb einer charakteristischen Temperatur  $T_0$  erklärt [32, 33, 60-69]. In Calcium stabilisiertem Zirkonoxid liegt  $T_0$  bei etwa 2300 K, für die Dotierung mit Yttriumoxid bei 2600 K [32].

Catlow [70], Abelard und Baumart [57], sowie Ananthapadmanabhan et al. [71] haben eine andere Erklärung für die Krümmung der Arrheniuskurven vorgeschlagen. Sie schreiben die beobachtete Erniedrigung ionischer Leitfähigkeit mit steigender Defektkonzentration nicht der Defektassoziation zu, sondern einer Erniedrigung der Ladungsträgerbeweglichkeit unterhalb von  $T_0$ . Diese Auffassung bestätigten die Untersuchungen der Relaxationsprozesse der Ionenleitfähigkeit im Zirkonoxid, dotiert mit Yttrium [72, 73], Calcium [55, 56], Indium [74] und Magnesium [73, 75], im Frequenzbereich 0-10<sup>8</sup> Hz und bei Temperaturen zwischen 450 K und 1200 K [55, 56]. Mit steigender Konzentration der Ladungsträger sinkt unterhalb von  $T_0$  ihre Beweglichkeit.

Aus der Sauerstoffionenleitfähigkeit und Tracerdiffusion wurde von Simpson und Carter [34] das Haven-Verhältnis  $H_R = D^*/D_\sigma$  im stabilisierten Zirkonoxid bestimmt. Park und Olander [35] stellten fest, dass sich  $H_R$  im Yttriumoxid-dotierten tetragonalen Zirkonoxid mit der Temperatur leicht ändert. Interessanterweise ist der  $H_R$ -Faktor im dotierten Zirkonoxid etwa gleich gross wie das  $T/T_0$  Verhältnis. Darüber hinaus zeigt auch seine Temperaturabhängigkeit etwa einen  $T/T_0$  Verlauf. Die Resultate der Berechnung  $T_0 = T/H_R$  aus den experimentellen Daten von Oishi and Ando [36] sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die berechneten  $T_0$  Werte stimmen mit den Werten von  $T_0$  aus der Konvergenz der Arrheniuskurven bei hohen Temperaturen [32] relativ gut überein.

Die Debye-Temperatur der monoklinen Zirkonoxid Modifikation wurde aus Messungen der Wärmekapazität oberhalb 50 K zu etwa 747 K bestimmt [37]. Annähernd entspricht die charakteristische Temperatur  $T_0$  im dotierten  $\text{ZrO}_2$  also einem Wert von ca.  $3\Theta_D$ .

Tabelle 1: Berechnete Werte für  $T_0$  im Y-TZP

Temperatur	$H_R$ [32]	$T_0 = T/H_R$
1550 K	0.69	2 246 K
1440 K	0.65	2 215 K
1290 K	0.61	2 114 K

### 3 Temperaturabhängigkeit vom Haven-Verhältnis

Die Messungen der Tracerdiffusion von  $\text{Ag}^+$ -Kationen sowie der ionischen Leitfähigkeit in Silberbromid [38, 39] zeigen einen deutlichen Anstieg von  $H_R$  mit steigender Temperatur. Das  $D^*/D_\sigma$  Verhältnis für  $\text{AgBr}$  ist als eine Funktion der Temperatur in Bild 3 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit von  $H_R$  ist im Temperaturintervall 400-700 K aus den experimentellen Daten von Friauf [38] und Miller mit Maurer [39] etwa linear. Falls wir nun analog zur Temperaturabhängigkeit der Ionenleitung bei  $\text{ZrO}_2$  eine charakteristische Temperatur  $T_0$  bei  $H_R = 1$  annehmen, erhalten wir für  $T_0$  von  $\text{AgBr}$  einen Wert von etwa 885 K. Das Produkt von  $H_R$  mit  $T_0/T$  beträgt dann annähernd 1 im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Auch das  $D^*/D_\sigma$  Verhältnis für  $\text{SrCl}_2$  [40] ist stark temperaturabhängig. Erneut erhöht sich  $H_R$  in  $\text{SrCl}_2$  etwa linear mit steigender Temperatur bis  $H_R = 1$  bei ca. 960 K. Ein ähnliches Verhalten wird ebenfalls bei den Chalkogeniden von Silber [41, 42] beobachtet. Die charakteristische Temperatur  $T_0$  bei der  $H_R = 1$  beträgt dann ca. 1806 K für  $\text{Ag}_2\text{S}$  und ca. 1321 K für  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Verschiedene Stoffe befinden sich offenbar bezüglich dem  $D^*/D_\sigma$  Verhältnis in vergleichbaren Zuständen, die durch das Verhältnis  $T/T_0 = H_R$  charakterisiert sind.

In Bild 3 sind die Literaturwerte vom Haven-Verhältnis einiger Festelektrolyte zusammengestellt [38]-[47]. Es ist gut ersichtlich, dass sie alle jeweils annähernd linear mit der Temperatur ansteigen und etwa an Linien mit dem Ursprung Null liegen. Diese Linien schneiden die Gerade  $H_R = 1$  bei den entsprechenden charakteristischen  $T_0$  Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen wird allerdings ein stärkeres, nichtlineares Absinken von  $H_R$  bis auf ca. 0.2 beobachtet [12, 46]. Wie aus der Bild 3 ersichtlich ist, ist in  $\text{Na-}\beta\text{-Aluminat}$  [43, 44] und  $\text{Ag-}\beta\text{-Aluminat}$  [45]  $H_R$  bei tiefen Temperaturen bedeutend kleiner als der theoretische Wert von 0.6, der für den Diffusionsmechanismus in einer zweidimensionalen Struktur vorgeschlagen wurde [8, 12, 43-48]. Wieder ist eine stark ausgeprägte, annähernd lineare Temperaturabhängigkeit von  $H_R$  vorhanden.

### 4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Diskrepanzen in experimentellen Daten über die Diffusion und Ionenleitfähigkeit der Festelektrolyte deuten darauf hin, dass die gegenwärtige Theorie der Transportprozesse in Feststoffen revidiert werden muss. Bei der theoretischen Behandlung der Diffusionsprozes-

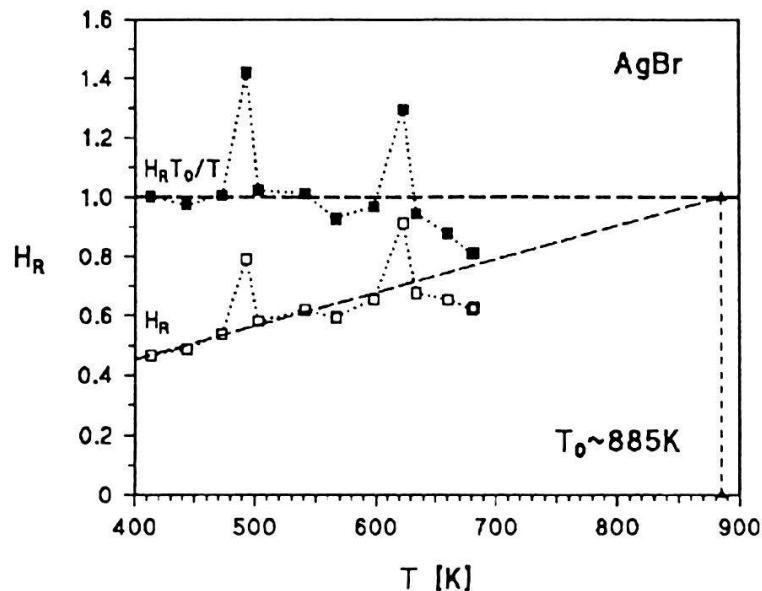


Abbildung 1: Temperaturabhängigkeit vom  $D^*/D_0$ -Verhältnis im Silberbromid

se geht man vom klassisch-atomistischen Modell mit der Boltzmannschen Energieverteilung der Gitterteilchen aus. Die atomistische Ableitung der Nernst-Einstenschen Gleichung setzt voraus, dass die Translationsenergie mobiler Teilchen je Mol  $3/2 RT$  beträgt. Die quantenmechanische Natur der Gitterschwingungen wird in der Theorie nicht berücksichtigt. Die phänomenologische Ableitung der Nernst-Einstenschen Gleichung beruht auf einem Gradienten des chemischen Potentials bzw. der Konzentration [77]. Allerdings laufen in reinen Stoffen Platzwechselvorgänge durch Selbstdiffusion auch ohne makroskopische Triebkräfte und Konzentrationsgefälle ab; auch unterscheiden sich Isotopatome bekanntlich nicht in ihren chemischen Eigenschaften.

Die Ursachen für die angenommenen Korrelationsfaktoren werden in der Literatur unklar und widersprüchlich dargestellt. Bei Leerstellenmechanismus sind die Bewegungen der Gitteratome und Gitterleerstellen gekoppelt, da jeder Sprung einer Leerstelle einem äquivalenten Sprung eines Gitteratoms in die umgekehrte Richtung entspricht. Gemäss der Auffassung von korrelierten Gitteratomen und unkorrelierten Leerstellen müsste jedoch [34, 35, 36] der unkorrelierte Leerstellenfluss grösser sein, als der Fluss von korrelierten Gitteratomen. Die zweite Auffassung von korrelierten Traceratomen und unkorrelierten Normalatomen setzt dann voraus, dass die Traceratome langsamer diffundieren als die unmarkierten Gitteratome. Weshalb soll aber eine allfällige Korrelation der Teilchensprünge so stark temperaturabhängig sein und die Diffusionskoeffizienten der Traceratome gegenüber Normalatomen bis zu einem Faktor von 5 erniedrigen?

Bei Metallen wird häufig eine Krümmung der Arrheniuslinien des Diffusionskoeffizienten

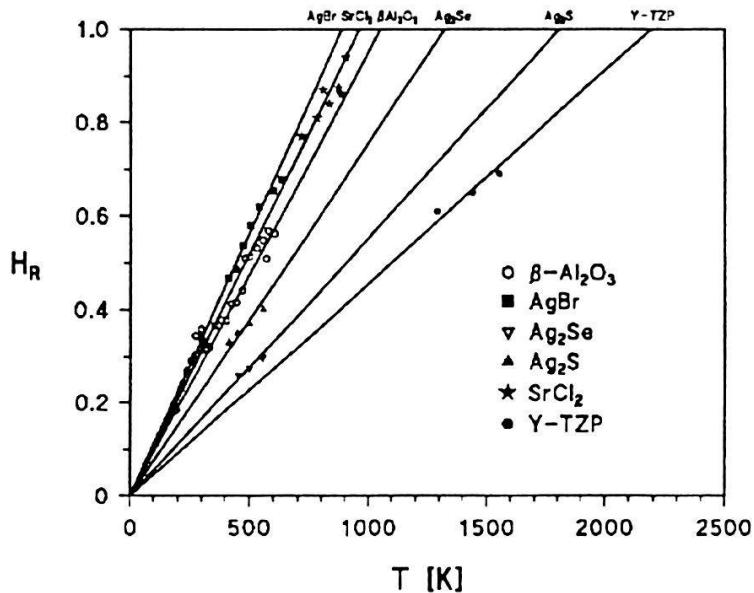


Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit von  $D^*/D_\sigma$  in Festelektrolyten

beobachtet, wenn die Diffusion in einem breiten Temperaturbereich und insbesondere bei tieferen Temperaturen untersucht wird. [59]-[63]. Eine ähnliche Krümmung weisen Arrheniuslinien der elektrischen Leitfähigkeit der Festelektrolyte auf. Als Ursache wird eine Koexistenz von zwei Diffusionsmechanismen [61, 62], das Auftreten einer metastabilen Phase [59] oder einer Assoziation der Gitterdefekte [64, 65, 66, 67, 68, 69] angenommen. Der quantenmechanische Charakter der Gitterschwingungen als eine mögliche Ursache dieser Krümmung wird in der heutigen Diffusionstheorie nicht berücksichtigt.

Aus der Analyse der Literaturdaten über die Diffusion und Ionenleitung fester Elektrolyte drängen sich folgende Folgerungen auf:

1. Die Diffusion in Feststoffen bei mässigen Temperaturen wird von der quantenmechanischen Energieverteilung der Gitterschwingungen beeinflusst. Die Nernst-Einsteinsche Beziehung muss daher für Festkörper bei mittleren und tiefen Temperaturen unterhalb von etwa  $3\Theta_D$  modifiziert werden. Annähernd kann als ein Reduktionsfaktor das  $T/T_0$  Verhältnis der vorliegenden Temperatur zur charakteristischen Temperatur  $T_0$  verwendet werden:  $D_\sigma \cong \mu kTq \cdot (T/T_0)$ . Dies bedeutet, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger von thermischen Gitterschwingungen in Festkörper weniger gestört wird als dies der Fall wäre durch die Temperaturbewegung nach der klassischen Physik. Erst bei der charakteristische Temperatur  $T_0$  werden alle Phononen thermisch angeregt.  $T_0$  liegt etwa bei  $3\Theta_D$  bis  $6\Theta_D$ .
2. Das Haven-Verhältnis  $H_R$  entspricht annähernd dem  $T/T_0$ -Verhältnis:  $H_R = D^*/D_\sigma \cong T/T_0$ . Es beinhaltet keine Information über den Diffusionsmechanismus oder geome-

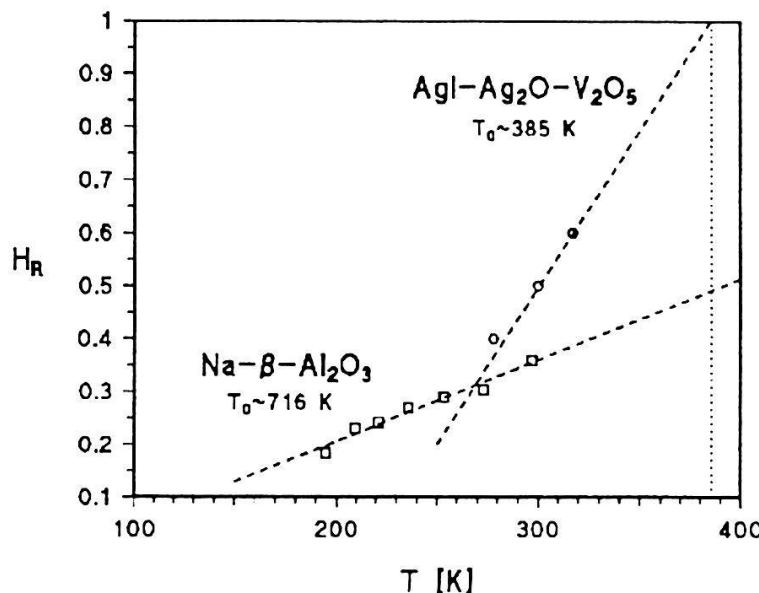


Abbildung 3:  $H_R$  in  $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ -Glas und  $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei tiefen Temperaturen [80,46]

trische Korrelationsfaktoren. Der Grund für die beobachteten Abweichungen zwischen  $D_\sigma$  und  $D^*$  liegt in der unzulässigen Verwendung des klassischen  $kT$ -Energiefaktors in der Nerstschen Gleichung auch für die kondensierte Materie bei mittleren und tiefen Temperaturen unterhalb von ca.  $3\Theta_D$ .

3. Die Konvergenz der Arrhenius Linien der elektrischen Leitfähigkeit von Zirkonoxid, das mit verschiedenen Mengen von Fremdoxiden stabilisiert wurde [31, 32, 33], lässt sich dadurch erklären, dass die gitterfremden Ionen beeinflussen das Phononenspektrum und erniedrigen dadurch die Beweglichkeit der Ladungsträger bei mässigen und tiefen Temperaturen. Erst bei Temperaturen  $T > T_0$ , wo bereits alle Schwingungen angeregt werden, wird die Beweglichkeit der Ladungsträger durch Wärmeschwingungen des Gitters im Einklang mit der klassischen Physik proportional zu  $kT$  reduziert und bleibt dann von der Konzentration des Dopants praktisch unabhängig [32, 33].

Der thermische Energiefaktor  $kT$  in der Nernst-Einstenschen Gleichung steht im Zusammenhang mit störendem Einfluss thermischer Bewegung senkrecht zur Driftrichtung. In Feststoffen wird die thermische Energie aufgrund des quantenmechanischen Charakters der Gitterschwingungen reduziert. Die freien Ladungsträger erfahren bei tieferen Temperaturen als ca.  $3\Theta_D$  eine gegenüber der klassischen Physik verminderte Reibung, d.h. sie werden durch die gequantelte thermische Bewegung des Gitters weniger gebremst. Durch die reduzierte Streung an Phononen nimmt ihre Beweglichkeit mit sinkender Temperatur stark zu. Allerdings wird die Beweglichkeit nicht von allen Gitterschwingungen gestört, sondern vielmehr nur durch solche, die quer zur Bewegungsrichtung stehen. Daher ist  $T_0$ , ähnlich wie bei den Metallen die charakteristische Widerstandstemperatur  $\Theta_R$ , nicht mit der Debye

Temperatur  $\Theta_D$  identisch.

Ausgehend von der Temperaturabhängigkeit von  $H_R$  stellt sich nicht nur die Frage nach der physikalischen Bedeutung des gefundenen  $T/T_0$  Faktors, sondern auch allgemein über der Gültigkeit der Maxwell-Boltzmann Statistik für die thermisch aktivierten Vorgänge in Festkörpern überhaupt. Bisher wurde noch keine zufriedenstellende, umfassende Erklärung für die Ursachen der beobachteten Krümmung der Arrheniusdarstellung für die Temperaturabhängigkeit der Transportprozesse in Festkörpern gefunden. Dies ist leider auch im Rahmen dieser Arbeit, die vielmehr auf die existierenden Widersprüche und Unklarheiten in der Diffusionstheorie aufmerksam machen will, nicht möglich.

Eine Erklärung könnte sich aus dem Vergleich der linearen  $T/T_0$  Abhängigkeit mit der aus der Quantentheorie und Metallphysik bekannten Funktionen ergeben. In Fig. 4 ist die Debye Funktion  $D_{(T/\Theta)} = (U - U_0)/3RT$  für den Quotienten der mittleren thermische Energie der Festkörper zum klassischen  $3RT$ -Wert als eine Funktion von  $T/\Theta$  dargestellt [29], zusammen mit der Funktion  $(T/3\Theta_D)^{1/2}$  und  $T/3\Theta_D$ . Es ist ersichtlich, dass die Funktion  $D_{(T/\Theta)}$  nur in einer sehr groben Näherung mit dem  $T/3\Theta$ -Verhältnis approximiert werden könnte. Eine etwas bessere Übereinstimmung zu  $T/3\Theta_D$  zeigt die  $(T/3\Theta_D)^{1/2}$  Funktion und der Quadrat der Debye Funktion. Es ist z.B. bekannt, dass eine  $(T/\Theta_R)^{1/2}$  Funktion sich beim Vergleich des Diffusionskoeffizienten der Elektronen mit dem aus der klassischen Nernst-Einsteinschen Gleichung berechnetem Wert ergibt, analog zu  $H_R$ .

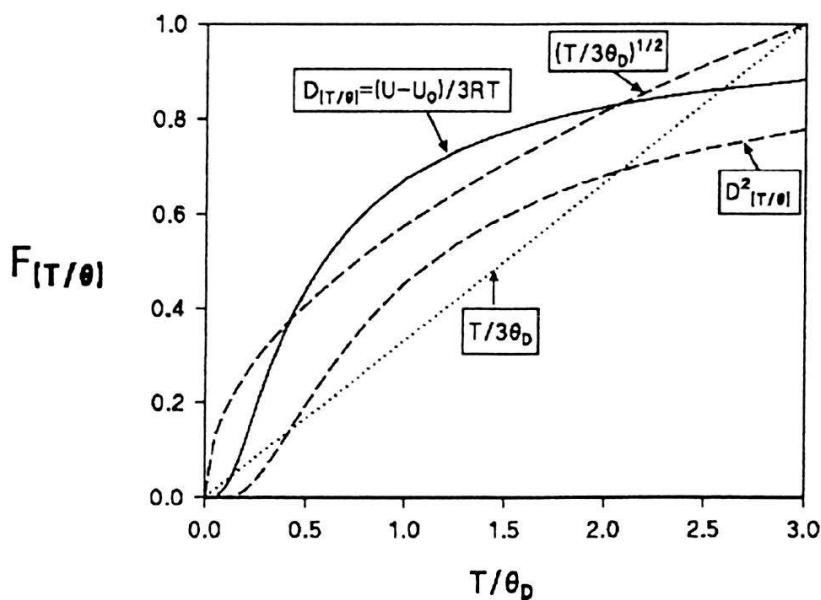


Abbildung 4: Die Abhängigkeit der Funktionen  $D_{(T/\Theta)}$  [29],  $D_{(T/\Theta)}^2$ ,  $(T/3\Theta_D)^{1/2}$  und  $T/3\Theta_D$  vom  $T/\Theta_D$  Verhältnis.

Der Autor dankt herzlich Herrn Prof. L. Gauckler, ETH-Zürich, für seine Unterstützung

und Interesse an dieser Arbeit sowie den Herren Prof. A. Orliukas und Prof. J. Grigas, Physikalische Fakultät der Universität Vilnius, für wertvolle Diskussionen.

## Literatur

- [1] J.P.Stark, Solid State Diffusion, John Wiley & Sons, New York (1976)
- [2] G.E.Murch und A.S.Novick, Diffusion in Crystalline Solids, Academic Press, Inc., New York (1984)
- [3] P Shewmon, Diffusion in Solids, TMS, Warrendale (1989)
- [4] H.Schmalzried, Festkörperreaktionen, Akademie Verlag, Berlin (1967)
- [5] G.E.R.Schulze, Metallphysik, Akademie Verlag, Berlin (1967)
- [6] K.Hauffe und C Seyferth, Reaktionen in und an festen Stoffen, Zweite Auflage, Springer Verlag, Berlin, (1966)
- [7] W.D.Kingery, H.K.Bowen und D.R.Uhlmann, Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley & Sons, New York (1975)
- [8] J.N.Mundy, Fast Ion Transport in Solids (eds. Vashista, Mundy, Shenoy) Elsevier North Holland, Inc. (1979) 159
- [9] D.Wolf, Fast Ion Transport in Solids (eds. Vashista, Mundy, Shenoy) Elsevier North Holland, Inc. (1979) 341
- [10] G.E.Murch, Solid State Ionics 5 (1981) 117
- [11] G.E.Murch, Solid State Ionics 6 (1982) 295
- [12] G.E.Murch, Solid State Ionics 7 (1982) 177
- [13] R.J.Friauf, J.Appl.Phys., Supplement 33 1962) 494 (
- [14] S.Hoshino, Solid State Ionics 48 (1991) 179
- [15] H.Sato und R.Kikuchi, Fast Ion Transport in Solids (eds. Vashista, Mundy, Shenoy) Elsevier North Holland, Inc. (1979) 337
- [16] H.Sato und R.Kikuchi, Mass Transport Phenomena in Ceramics (eds. Cooper, Heuer) Mat.Sci.Res. Vol.9, Plenum Press, (1974) 149
- [17] A.B.Lidiard, Handbuch der Physik 20 (ed. Flügge), Springer Verlag Berlin (1957) 246
- [18] A.D.LeClaire, Physical Chemistry 10 (ed. Jost), Acad. Press, New York (1970) 261
- [19] I.Yokota, J.Phys.Soc. Japan 21 (1966) 420

- [20] S.A.Rice, Phys. Rev. 112 (1958) 804
- [21] S.Glasstone, K.J.Ladler und H.Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York and London (1941)
- [22] A.Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 549
- [23] W.Nernst, Theoretische Chemie, Verlag Enke, Stuttgart(1921) 424
- [24] J.Bardeen, Phys. Rev. 76 (1949) 1403
- [25] G.Bush und H.Schade, Vorlesungen über Festkörperphysik, Birkenhauser Verlag, Basel and Stuttgart (1973)
- [26] N.W.Ashcroft und N.D.Mermin, Solid State Physics, Saunder College, Philadelphia (1976)
- [27] C.Zwikker, Physical Properties of Solid Materials, Pergamon Press (1955)
- [28] Ch.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R.Oldenbourg, München (1980)
- [29] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Teil 4: Kalorische Zustandsgrössen, Springer-Ver- lag (1961) 736
- [30] D.W.Strickler und W.G.Carlson, J.Amer.Ceram.Soc. 48 (1965) 286
- [31] I.I.Vishnevskii, B.Y.Sukharevskii und D.M.Shakhtin, Sov.Phys.Solid State 16 (1974) 951
- [32] D.K.Hohnke, Fast Ion Transport in Solids (eds. Vashista, Mundy, Shenoy), Elsevier North Holland, Inc. (1979) 669
- [33] D.K.Hohnke, Solid State Ionics 5 (1981) 531
- [34] L.A.Simpson und R.E.Carter, J.Am.Ceram.Soc. 49 (1966) 139
- [35] K.Park und D.R.Olander, J.Electrochem.Soc. 138 (1991) 1154
- [36] Y.Oishi und K.Ando, Transport in Nonstoichiometric Compounds (eds. Simkovich, Stubbican) Ple- num Press, New York (1985) 189
- [37] M.V.Nevitt, Y.Fang und S.K.Chan, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1990) 2502
- [38] R.J.Friauf, Phys. Rev. 105 (1957) 843
- [39] A.S.Miller und R.J.Maurer, J.Phys.Chem.Solids 4 (1958) 196
- [40] M.Beniere, M.Chemla und F.Beniere, J.Phys.Chem.Solids 40 (1979) 729
- [41] H.Okazaki, J.Phys.Soc. Japan, (1967) 355
- [42] I.Yokota, J.Phys.Soc. Japan (1966) 420

- [43] K.K.Kim, J.N.Mundy und W.K.Chen, *J.Phys.Chem.Solids* 40 (1979) 743
- [44] D.Wolf, *J.Phys.Chem.Solids* 40 (1979) 757
- [45] K.K.Kim, G.V.Chandrashekhar, W.K.Chen und J.N.Mundy, *Fast Ion Transport in Solids* (eds. Vashista, Mundy, Shenoy), Elsevier North Holland, Inc. (1979) 329
- [46] G.V.Chandrashekhar und K.K.Kim, *Solid State Commun.* 37 (1981) 299
- [47] H.Sato, *Solid State Ionics* 5 (1981) 183
- [48] E.S.Gopal, *Specific heat at low temperatures*, Heywood, London (1966)
- [49] J.Bardeen und C.Heering, *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, (eds. Shockley, Holomon, Mauer, Seitz) John Wiley & Sons, New York (1952) 261
- [50] Y.Haven, *Defects in Crystalline Solids*, The Physical Society, London (1955) 261
- [51] K.Compaan und Y.Haven, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1952) 786
- [52] K.Compaan und Y.Haven, *Trans. Faraday Soc.*, 54 (1958) 1498
- [53] A.D.Le Claire, *Mat.Sci.Res.* 9 (1974) 17
- [54] D.Wolf, *Mass Transport in Solids* (ed. Beniere, Catlow) Plenum Press, New York und London (1983) 149
- [55] A.Orliukas, P.Bohac, K.Sasaki und L.Gauckler, *J.European Ceram.Soc.* 12 (1993) 87
- [56] A.Orliukas, P.Bohac, K.Sasaki und L.Gauckler, *High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, (eds. Poulsen et al.) Riso National Lab., Roskilde, Denmark (1993) 369
- [57] P.Abelard und J.F.Baumart, *Phys. Rev. (B)* 26 (1982) 1005
- [58] F.Seitz, *Phys.Rev.* 74 (1948) 1513
- [59] Ch.Herzig und H.Eckseler, *Z.Metallkde.* 70 (1979) 215
- [60] H.M.Gilder und D.Lazarus, *Phys. Rev.* 11 (1975) 4916
- [61] J.N.Mundy, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 2431
- [62] J.N.Mundy, T.E.Miller und R.J.Porte, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 2445
- [63] G.J.Dienes, *J.Appl.Phys.* 21 (1950) 1189
- [64] A.Nakamura und J.B.Wagner, *J.Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1542
- [65] A.S.Nowick, D.Y.Wang, D.S.Park und J.Griffith, in *Fast Ion Transport in Solids* (eds. Vashista, Mundy, Shenoy), Elsevier North Holland, Inc. (1979) 673

- [66] M.Weller und H.Schubert, *J.Am.Ceram.Soc.* 69 (1986) 573
- [67] M.Weller und H.Schubert, *Solid State Ionics*, (ed. Balkanskii, Takahashi, Tuller) Elsevier, Amster- dam (1992) 568
- [68] E.C.Subbarao und T.V.Ramakrishnan, *Fast Ion Transport in Solids* (eds. Vashista, Mundy, Shenoy), Elsevier North Holland, Inc. (1979) 653
- [69] S.P.S.Badwal, *J. Mat. Sci.* 19 (1984) 1767
- [70] C.R.A.Catlow, in *Nonstoichiometric Oxides* (ed. O.T.Sørensen), Academic Press, New York (1981) 61
- [71] P.V.Ananthapadmanabhan, N.Venkatramani, V.K.Rohatgi, A.C.Momin und K.S.Venkateswarlu, *J.Eur.Ceram.Soc.* 6 (1990) 11
- [72] A.Orliukas, K.Sasaki, P.Bohac und L.Gauckler, *Proceedings 2nd Intl. Symp. Solid Oxide Fuel Cells*, The European Communities, Athens (1991) 377
- [73] A.Orliukas, P.Bohac, K.Sasaki und L.Gauckler, *Solid State Ionics* 70/71 (1994)
- [74] L.Gauckler, K. Sasaki, H.Heinrich, P.Bohac und A.Orliukas, *Science and Technology of Zirconia V*, (eds. Badwal, Bannister, Hannink), Technomic Publishing (1993) 555
- [75] P.Bohac, A.Orliukas, K.Sasaki und L.Gauckler, *Solid State Ionic Materials* (ed. Chowdari et al.), World Scientific Publishing Co., Singapore (1994) 155
- [76] W.J.Moore und D.O.Hummel, *Physikalische Chemie*, W. De Gruyter, Berlin-New York, (1973)
- [77] H.G.Van Buren, *Imperfections in Crystals*, Second Edition, North-Holland Publ. Company, Amster- dam (1961) 406
- [78] K.Simonyi, *Physikalische Elektronik*, B.G.Teubner, Stuttgart (1972)
- [79] R.Herrmann und U. Preppernau, *Elektronen im Kristall*, Springer-Verlag, Wien-New York (1979)
- [80] R.S.Kumar, K.Hariharan, M.Dhanabalan and K.V.Reddy, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 441-446