

DEC A 431 / D 431 / C 25  
 DK 532.72 : 539.215 - 8  
 Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971), H. 8

# Zur Diffusion entlang Korngrenzen und Versetzungen

Von J. Mimkes \*)

Mitteilung aus der Deutschen Steinzeug- und Kunststoffwarenfabrik, Abteilung FRIALIT-Entwicklung, Mannheim-Friedrichsfeld

## Zusammenfassung:

Es werden die vier wichtigen Lösungen der Gleichungen für die Diffusion entlang Korngrenzen und Versetzungen bei endlicher Quelle zusammengestellt. Die Lösungen für zeitlich konstante Quellen lassen sich aus denen für die endliche Quelle durch Inte-

gration berechnen. Für drei gebräuchliche Meßmethoden werden die Lösungen an Beispielen aus der Literatur diskutiert: Ni<sup>2+</sup>-Diffusion entlang Korngrenzen in MgO, Te-Selbstdiffusion entlang Versetzungen und Ni<sup>2+</sup>-Diffusion entlang Versetzungen in MgO.

## Diffusion along grain boundaries and dislocations

### Summary:

The author gives four important solutions for the diffusion along grain boundaries and dislocations for a finite source. The solutions for infinite sources can be calculated, by integration, from those

for finite sources. Solutions for three common experimental methods are discussed using examples from the literature: Ni<sup>2+</sup> diffusion along grain boundaries in MgO, spontaneous Te diffusion along dislocations and Ni<sup>2+</sup> diffusion along dislocations in MgO.

## La diffusion le long des joints de grains et des dislocations

### Résumé:

Les quatre solutions importantes des équations rendant compte de la diffusion de long des joints de grains et des dislocations pour une source limitée sont résumées. Les solutions pour des sources constantes dans le temps, dont la source limitée, peuvent être cal-

culées par intégration. Pour les trois méthodes de mesure utilisées, les solutions sont discutées sur des exemples de la littérature technique: diffusion de Ni<sup>2+</sup> le long des joints de grains dans MgO, auto-diffusion de Te le long des dislocations et diffusion de Ni<sup>2+</sup> le long des dislocations dans MgO.

## 1. Einführung

In der Materialforschung ist das Verhalten von Korngrenzen und Versetzungen bei Diffusionsvorgängen von großer Bedeutung für das Verständnis von Materialeigenschaften. Dies gilt insbesondere für keramische Stoffe, die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Während man bei Metallen, die oft eine hohe Diffusionsrate entlang Korngrenzen und Versetzungen aufweisen<sup>1)</sup>, recht gut mit Näherungen<sup>2)</sup> für die theoretische Lösung des Diffusionsproblems auskommt, ist dies bei halbleitenden und keramischen Stoffen nicht der Fall, da bei diesen Materialien oft geringere Diffusionsraten entlang Korngrenzen und Versetzungen gefunden werden. Es sind dann exakte Lösungen des Diffusionsproblems notwendig, damit man die richtigen Werte für die Aktivierungsenergie der Diffusion und die Korngrenzendifferenz bzw. den Versetzungsradius erhält. Im folgenden sollen einige wichtige Lösungen der Korngrenzen- und Versetzungsdiffusion zusammengestellt und an Diffusionsexperimenten diskutiert werden.

## 2. Experimentelle Anordnung

Diffusionsversuche werden i. a. an rechteckigen Einkristallen durchgeführt, bei denen die Korngrenze eine zur Oberfläche senkrechte Ebene bildet, so daß sich ein räumlich zweidimensionales Diffusionsproblem ergibt. Bei vielen Stoffen ist es schwierig, ebene Kleinwinkelkorngrenzen durch Bikristalle herzustellen. Es ist dann experimentell einfacher, durch mechanisches Verbiegen des Einkristalls Stufenversetzungen zu erzeugen<sup>3)</sup>, die möglichst senkrecht zur Oberfläche stehen sollten. Dies ergibt ein räumlich dreidimensionales Diffusionsproblem.

Das zur Diffusion vorgesehene Material dampft man gewöhnlich auf die Oberfläche auf und betrachtet die dünne Schicht als endliche Quelle der Diffusion<sup>4)</sup>. Zeitlich konstante Quellen stellt man durch dicke Schichten bzw. bei höheren Temperaturen durch Kontakt mit gleichem Material in der Dampfphase her<sup>5)</sup>.

Das Diffusionsprofil bestimmt man entweder nach kurzer Diffusionszeit als Funktion des Ortes, oder bei festem Ort als Funktion der Zeit. Im ersten Fall gilt  $(Dt)^{1/2} \ll l$ ,  $D$  ist die Diffusionskonstante des Kristalls,  $t$  die Diffusionszeit und  $l$  die Länge des Kristalls in Diffusionsrichtung. Die Messung der Ortsabhängigkeit erfolgt durch Abschneiden dünner Schichten parallel zur bedampften Oberfläche. Die Flächenverteilung läßt sich durch Verwendung von Mikrosonden<sup>6)</sup> ermitteln. Läßt sich der Kristall nicht schneiden, so muß man die parallelen Schichten abschleifen oder -ätzen und sich auf integrale Messungen der Konzentration des diffundierten Materials in der abgetrennten Schicht beschränken. In diesem Fall lassen sich Zähler oder Photoschichten verwenden, wenn das diffundierte Material radioaktiv ist oder nach der Diffusion im Reaktor aktiviert worden ist.

Gilt  $(Dt)^{1/2} \approx l$ , so mißt man gewöhnlich die Verteilung des diffundierten Materials auf der Rückseite des Kristalls als Funktion der Zeit. Im allgemeinen beschränkt man sich dabei wieder auf die Messung der integralen Konzentration der gesamten Fläche. Diese experimentelle Erleichterung wird durch erschwerte Auswertung der Ergebnisse erkauft, da ein weiterer Parameter an die gemessenen Werte angepaßt werden muß.

## 3. Theoretische Lösungen

Die Lösungen der Diffusionsgleichungen werden durch die Geometrie der Differentialgleichungen, die Anfangs-

\*) Dr. J. Mimkes, jetzt II. Physikalisches Institut der TU Berlin, D 1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

\*) R. N. Ghosh tagore: Phys. Rev. 155 (1967), 603

1) R. S. Barnes: Nature 166 (1950), 1032

2) B. J. Wuensch und T. Vasilos, in: *Mass transport in oxides*, NBS Spec. Publ. Nr. 296, 1967

3) J. C. Fisher: J. Appl. Phys. 22 (1951), 74

4) B. J. Wuensch und T. Vasilos: J. Amer. Ceram. Soc. 47 (1964), 63

4) M. Wuttig und H. K. Birnbaum: Phys. Rev. 147 (1960), 495

und die Randbedingungen bestimmt. Im folgenden werden die räumlich zweidimensionalen Gleichungen der Korngrenzendiffusion und die der dreidimensionalen Versetzungsdiffusion untersucht. Als Anfangsbedingung wird eine endliche und eine zeitlich konstante Quelle betrachtet, als Randbedingung wird für den Fall  $(D t)^{1/4} \ll l$  ein unendlich ausgedehnter Kristall und für  $(D t)^{1/4} \approx l$  ein endlicher Kristall angenommen. Daraus ergeben sich acht Lösungen des Diffusionsproblems.

Die Differentialgleichungen der Korngrenzendiffusion für eine endliche Quelle der Stärke  $\gamma$  lauten:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\gamma}{D} \delta(z) \delta(t) \quad |x| > a \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{1}{D'} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\gamma}{D'} \delta(z) \delta(t) \quad |x| < a \quad (2)$$

$$c = c^*, \quad D \frac{\partial c}{\partial x} = D' \frac{\partial c}{\partial x} \quad |x| = a \quad (3)$$

Hierbei ist  $c^*$  die Konzentration des diffundierenden Stoffes und  $D'$  die Diffusionskonstante innerhalb der Korngrenze, außerhalb gilt entsprechend  $c$  und  $D$ . Die Korngrenze mit der Stärke  $2a$  verläuft parallel zur  $y$ - $z$ -Ebene, die Diffusion erfolgt in  $z$ -Richtung,  $\delta$  ist die Deltafunktion. Die Lösung der Gleichungen läßt sich mit Hilfe von Fourier-Laplace-Transformationen finden.

1. Für den Fall des in  $z$ -Richtung unendlich ausgedehnten Kristalls lautet die Fourier-Laplace-Transformation:

$$\tilde{c}(x, \mu, \lambda) = \int_0^\infty \int_0^\infty c(x, z, t) \cdot \cos(\mu z) \cdot \exp(-\lambda t) dz dt \quad (4)$$

und die Differentialgleichungen lassen sich überführen in:

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} = k^2 \tilde{c} - \gamma/D \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} = k'^2 \tilde{c} - \gamma/D' \quad (6)$$

mit  $k^2 = \mu^2 + \lambda^2/D$   $k'^2 = \mu^2 + \lambda^2/D'$

Mit den zusätzlichen Randbedingungen  $\partial c^*/\partial x = 0$  bei  $x=0$  und  $\partial c/\partial x = 0$  bei  $x \rightarrow \infty$  erhält man folgende Lösung der transformierten Differentialgleichungen (5) und (6)

$$\tilde{c}(x, \mu, \lambda) = \gamma/(D k^2) + A \exp(-k x) \quad (7)$$

$$\tilde{c}(x, \mu, \lambda) = \gamma/(D' k'^2) + A' \cosh(k' x) \quad (8)$$

Die Größen  $A$  und  $A'$  lassen sich durch die Randbedingung (3) bestimmen, die Rücktransformation erfolgt durch die Gleichung

$$c(x, z, t) = 1/(2 \pi^2 i) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{c}(x, \mu, \lambda) \cdot \cos(\mu z) \cdot \exp(\lambda t) dz dt \quad (9)$$

Die dabei notwendigen mathematischen Schritte lassen sich bei Whipple<sup>7)</sup> nachlesen. Für die räumliche Verteilung der Korngrenzendiffusion im unendlich ausgedehnten Kristall ergibt sich bei endlicher Quelle für den Bereich außerhalb der Korngrenzen die Lösung<sup>8)</sup>

$$c(\xi, \zeta, t) = \gamma(\pi D t)^{-1/4} \quad (10)$$

$$\cdot \left\{ \exp(-\zeta^2/4) + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \int_1^4 \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\sigma}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{4-1}{4-\sigma}\right)^{1/4} \left(\xi - \alpha + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] \frac{d\sigma}{\sigma^{1/4}} \right\}$$

Die reduzierten Parameter  $\xi, \zeta, \alpha, \beta$  sind definiert durch

$$\xi = x \cdot (D t)^{-1/4}, \quad \zeta = z \cdot (D t)^{-1/4}, \quad \alpha = a \cdot (D t)^{-1/4},$$

$$\beta = D'/D, \quad \beta = (\Delta - 1) \cdot \alpha$$

Für den Bereich des Inneren der Korngrenze  $|x| < a$  läßt sich die Konzentration  $c^*(x, z, t)$  mit Hilfe von Gl. (3) aus der Konzentration  $c(x, z, t)$  des äußeren Bereichs berechnen:

$$c^*(\xi, \zeta, t) = c(\alpha, \zeta, t) - \frac{\alpha}{\Delta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{\xi^2 - \alpha^2}{2 \alpha^2} \right)^n \frac{\partial c}{\partial \xi} \Big|_{\xi=a} \quad (11)$$

Da in den meisten Fällen die Konzentration  $c^*$  innerhalb der Korngrenzen vernachlässigt werden kann im Vergleich zu der des äußeren Bereichs, ist die Lösung (11) nur in speziellen Fällen von Bedeutung<sup>9)</sup>.

2. Im Fall langer Diffusionszeiten [ $(D t)^{1/4} \approx l$ ] muß man die endliche Länge  $l$  des Kristalls in  $z$ -Richtung berücksichtigen. Die Differentialgleichungen (1) und (2) werden dann durch die folgende Transformation gelöst

$$\tilde{c}_n(x, \lambda) = 1/l \cdot \int_{-l}^{+l} \int_0^\infty c(x, z, t) \cdot \cos(\mu_n z) \cdot \exp(-\lambda t) dz dt \quad (12)$$

mit  $\mu_n = n \pi/l$ . Für die räumliche Verteilung der Korngrenzendiffusion bei endlicher Quelle ergibt sich mit der zusätzlichen Randbedingung  $\partial c/\partial z = \partial c^*/\partial z = 0$  bei  $z=l$  die Lösung

$$c(x, z, t) = \gamma/l \quad (13)$$

$$\cdot \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (1 - b_n) \cos(\mu_n z) \cdot \exp(-\mu_n^2 D t) \right]$$

$$b_n(x) = (\Delta - 1) \mu_n^2 \int_1^l \exp(-(\Delta - 1) \mu_n^2 \sigma) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x - a + \sigma/\alpha}{2(D t - \sigma)^{1/4}}\right) d\sigma \quad (14)$$

Der Beitrag der Korngrenzendiffusion für  $|x| > a$  wird durch  $b_n(x)$  gegeben, innerhalb der Korngrenze gilt bei gleicher Lösung (13)

$$b_n^*(x) = b_n(a) - \frac{\alpha}{\Delta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{x^2 - \alpha^2}{2 \alpha^2} \right)^n \frac{\partial b_n(x)}{\partial x} \Big|_{x=a} \quad (15)$$

3. Die Differentialgleichungen der Versetzungsdiffusion für eine endliche Quelle der Stärke  $\gamma$  lauten:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\gamma}{D} \delta(z) \delta(t) \quad r > a \quad (16)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{1}{D'} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\gamma}{D'} \delta(z) \delta(t) \quad r < a \quad (17)$$

$$c = c^* \quad D \frac{\partial c}{\partial r} = D' \frac{\partial c}{\partial r} \quad r = a \quad (18)$$

Die Berechnung der Lösung erfolgt wie im zweidimensionalen Fall durch Fourier-Laplace-Transformationen. Für den in  $z$ -Richtung unendlich ausgedehnten Kristall benutzt man die Transformation (9) und ersetzt  $z$  durch die Variable  $r$ . Sei  $d$  die Versetzungsichte, dann ist  $\pi A^2 = 1/d$  die Grundfläche des Kristallzylinders mit der Diffusität  $D$ , der im Mittel eine Versetzung einschließt. Mit der zusätzlichen Bedingung  $\partial c^*/\partial r = 0$  bei  $r=0$  und  $\partial c/\partial r = 0$  bei  $r=A$  erhält

<sup>7)</sup> R. T. P. Whipple: Phil. Mag. 45 (1954), 1225

<sup>8)</sup> T. Suzuki: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964), 839

<sup>9)</sup> J. Minkes und M. Wuttig: J. Appl. Phys. 41 (1970), 3205

man außerhalb der Versetzung, d. h. für  $r > a$  die Lösung<sup>10)</sup>

$$c(\varrho, \zeta, t) = \frac{\gamma}{(\pi D t)^{1/4}} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left[ \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4}\right) + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \int_1^4 \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\sigma} - \frac{\sigma-1}{a\beta}\right) \right. \\ & \cdot \left\{ \left(\frac{a}{\varrho}\right)^{1/4} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{A-1}{A-\sigma}\right)^{1/4} \left(\varrho - a + 2 \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] \right. \\ & \left. + \left(\frac{a}{2\sigma - \varrho}\right)^{1/4} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{A-1}{A-\sigma}\right)^{1/4} \left(\varrho + a - 2 \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] \right\} \frac{d\sigma}{\sigma^{1/4}} \end{aligned}$$

mit  $\varrho = r(Dt)^{-1/4}$  und  $a' = A \cdot (Dt)^{-1/4}$

Für den Bereich  $r < a$  innerhalb der Versetzung erhält man mit Hilfe von Gl. (18)

$$c(\varrho, \zeta, t) = c(a, \zeta, t) - \frac{A}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} \left( \frac{\varrho^2 - a^2}{a^2} \right)^n \frac{\partial c}{\partial \varrho} \Big|_{\varrho=a} \quad (20)$$

4. Im Fall langer Diffusionszeiten  $(Dt)^{1/4} \approx l$  benutzt man analog die endliche Fourier-Laplace-Transformation (12) und ersetzt  $z$  durch  $r$ . Als Lösung für die Bedingung  $\partial c / \partial z = 0$  bei  $z = l$  erhält man wieder Gl. (13), der Beitrag der Versetzungsdiffusion außerhalb der Versetzung wird gegeben durch<sup>11)</sup> ( $r > a$ )

$$b_n(r) = (A-1) \mu_n^2 \int_0^{Dt} \exp[-(A-1) \mu_n^2 \sigma - \sigma/a^2] d\sigma$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left\{ \left(\frac{a}{r}\right)^{1/4} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \frac{r-a+2\sigma/a}{(Dt-\sigma)^{1/4}}\right] \right. \\ & \left. + \left(\frac{a}{2A-r}\right)^{1/4} \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \frac{r+a-2\sigma/a}{(Dt-\sigma)^{1/4}}\right] \right\} \quad (21) \end{aligned}$$

Innerhalb der Versetzungen gilt ( $r < a$ )

$$b_n(r) = b_n(a) - \frac{a}{A} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} \left( \frac{r^2 - a^2}{a^2} \right)^n \frac{\partial b_n(r)}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (22)$$

Damit sind die vier Lösungen, welche die Korngrenzen- und Versetzungsdiffusion für den unendlich langen und den endlichen Kristall im Fall der endlichen Quelle beschreiben, gefunden.

5. Bei zeitlich konstanten Quellen muß in den Differentialgleichungen der Korngrenzen- und Versetzungsdiffusion die Funktion  $\delta(t)$  durch die Heaviside-Funktion  $h(t)$  ersetzt werden. Die Berechnungen werden ganz analog durchgeführt, im Fall der in Diffusionsrichtung  $z$  unendlich ausgedehnten Korngrenzen ergibt sich<sup>7)</sup>

$$c(\xi, \zeta, t) = \gamma \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{\zeta}{2}\right) - \frac{\partial}{\partial \zeta} \int_1^4 \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4}\right) \right. \\ \left. \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{1}{2} \left(\frac{A-1}{A-\sigma}\right)^{1/4} \left(\xi - a + \frac{\sigma-1}{\beta}\right)\right] \frac{d\sigma}{\sigma^{1/4}} \right] \quad (23)$$

Diese Lösung für die zeitlich konstante Quelle erhält man auch, wenn man die Lösung (10) für die endliche Quelle von  $z$  bis  $\infty$  integriert:

$$c(\text{konst. Quelle}) = \int_s^{\infty} c(\text{endl. Quelle}) dz$$

Diese Regel gilt auch für die übrigen behandelten Randbedingungen, und da sich die Integration expliziert

<sup>10)</sup> J. Minkes und M. Wuttig: Phys. Rev. B 2 (1970), 1619

<sup>11)</sup> J. Minkes und M. Wuttig: J. Amer. Ceram. Soc. 54 (1971), 65

durchführen läßt, kann auf die Berechnung der übrigen Lösungen für die zeitlich konstante Quelle verzichtet werden.

#### 4. Diskussion

Die theoretischen Lösungen der Diffusion ermöglichen jetzt die Bestimmung der Parameter Diffusionskonstante  $D$ , Diffusionskonstantenverhältnis  $A = D/D$  und Korngrenzendiffe bzw. Versetzungsradius  $a$  durch Anpassung an die experimentellen Ergebnisse. Für die drei wichtigsten Meßmethoden soll dies an den folgenden Beispielen aus der Literatur verdeutlicht werden.

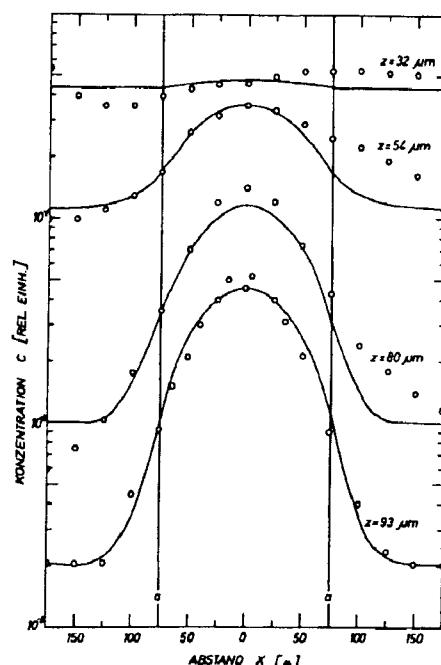


Bild 1. Experimentelles und berechnetes Konzentrationsprofil von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{MgO}$  Bikristallen nach 312 h bei  $1200^\circ\text{C}$ <sup>8,9)</sup>

Bild 1 zeigt die räumliche Verteilung von  $\text{Ni}^{2+}$  entlang einer Korngrenze in  $\text{MgO}$ . Wuensche und Vasilos<sup>6)</sup> untersuchten die Diffusion einer dünnen Schicht von  $\text{Ni}^{2+}$  nach 312 h Diffusionszeit bei  $1200^\circ\text{C}$  mit Hilfe der Mikrosonde. Die Ordinate gibt die Konzentration des diffundierten Nickels in einer zur bedampften Oberfläche parallelen Schicht an, auf der Abszisse ist der Abstand von der Korngrenzenmitte aufgetragen. Es wurden die Diffusionsprofile von Schichten im Abstand von 32, 54, 80 und 93  $\mu\text{m}$  untersucht.

Da  $(Dt)^{1/4} = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \ll l$  ist, wurde zur Auswertung die Lösung (10, 11) für Korngrenzendiffusion bei endlicher Quelle und unendlicher Kristallausdehnung benutzt. Die ausgezogenen Kurven geben mit  $D = 2.9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $A = 1.5$  und  $a = 75 \mu\text{m}$  die optimale Anpassung der Lösung (10, 11) an die Experimente wieder<sup>8)</sup>. Die große Ausdehnung der Korngrenze mit  $a = 75 \mu\text{m}$  scheint in diesem Fall durch Ausscheidung einer Silicatphase in der Korngrenze bedingt zu sein<sup>12)</sup>.

In Bild 2 sind die von Ghosh tagore durchgeführten Messungen der Selbstdiffusion von Te entlang Versetzungen nach 30 min bei  $400^\circ\text{C}$  dargestellt. Die

<sup>8)</sup> B. J. Wuensche und T. Vasilos: J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966), 433

Menge des diffundierten Te wurde integral über dünne, etwa  $1 \mu\text{m}$  große Schichten gemessen, die parallel zur bedampften Oberfläche abgetrennt wurden. Die Ordinate gibt die gesamte Menge  $Q$  des in der dünnen Schicht enthaltenen radioaktiven Te an, die Abszisse das Quadrat der Entfernung der abgetrennten Schicht von der Oberfläche. Zur Auswertung mußte, mit

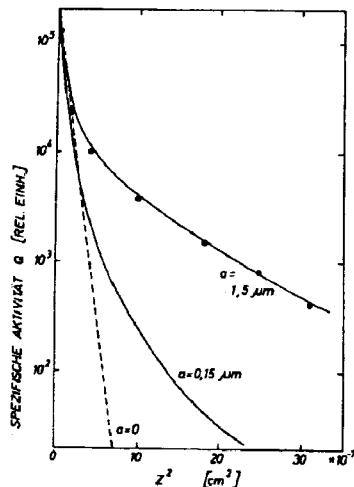


Bild 2. Experimentelles und berechnetes Konzentrationsprofil bei Selbstdiffusion von Te entlang Versetzungen nach 30 min bei  $400^\circ\text{C}$  mit Versetzungsradius  $a$  als Parameter<sup>4, 10</sup>)

$(Dt)^{1/4} = 1,4 \mu\text{m} \ll l$ , die Lösung (19) für den Fall der Versetzungsdiffusion bei endlicher Quelle und unendlicher Kristallänge über die ganze Fläche integriert werden,

$$Q(z, t) = 2\pi \int_0^a c(r, z, t) r dr + 2\pi \int_a^A c(r, z, t) r dr \quad (24)$$

Die mit  $D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $A = 38 \pm 13$  und  $a = 1,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  optimal angepaßte Lösung  $Q(z, t)$  deckt sich mit den experimentellen Werten<sup>10</sup>). Zum Vergleich wurde noch die Anpassung für  $a = 0,15 \mu\text{m}$  eingezeichnet, die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der Diffusion für  $a = 0$ , d. h. ohne Versetzungen an.

In Bild 3 sind abschließende Messungen<sup>11</sup>) der Versetzungsdiffusion von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{MgO}$  wiedergegeben, die bei  $1200$  und  $1250^\circ\text{C}$  für mehrere tausend Stunden durchgeführt wurden. Die Ordinate zeigt die auf der Rückseite des  $0,02 \text{ cm}$  dicken Kristalls integral gemessene Menge radioaktiven Nickels, auf der Abszisse wurde die Zeit aufgetragen. In diesem Fall ist  $(Dt)^{1/4}$

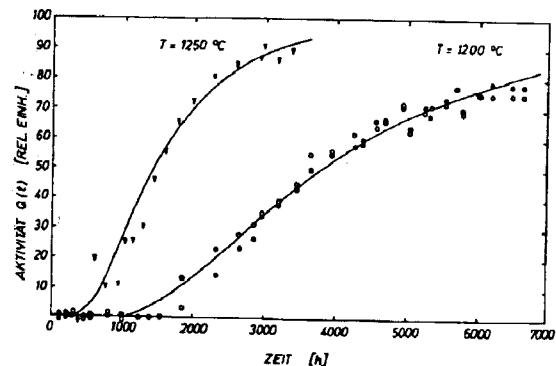


Bild 3. Experimentelle und berechnete Konzentrationsprofile bei Diffusion von  $\text{Ni}^{2+}$  entlang Versetzungen in  $\text{MgO}$  bei  $1200$  und  $1250^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Diffusionszeit<sup>11</sup>)

$= 10^{-2} \text{ cm} \approx l$ , zur Anpassung an die experimentellen Werte muß die Lösung (21, 22) für die Versetzungsdiffusion bei endlicher Quelle und endlicher Länge des Kristalls entsprechend Gl. (24) über die Fläche integriert werden. Die ausgezogenen Kurven geben die optimale Anpassung der theoretischen Lösung  $Q(l, t)$  mit  $D = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $1200^\circ\text{C}$ ,  $D = 7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $1250^\circ\text{C}$  und  $A < 10$  für beide Temperaturen wieder. Wegen des geringen Einflusses der Versetzungen auf die Diffusion war die Anpassung des Versetzungsradius  $a$  an die experimentellen Werte nicht möglich. Wie schon die Messungen der Korngrenzendiffusion von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{MgO}$  in Bild 1, deuten auch die Ergebnisse der Versetzungsdiffusion von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{MgO}$  in Bild 3 darauf hin, daß in ionischen Kristallen die Kationendiffusion nur wenig von Korngrenzen oder Versetzungen beeinflußt wird.

Eingegangen am 17. 11. 1970