

# **Anwendung von Punktelektroden auf die Messung der chemischen Diffusion gemischter Leiter am Beispiel des Kupfersulfids**

Wiemhöfer, Hans-Dieter

First published in:

Druckausg. erschienen in Dortmund, 1982, 146 S.

Münstersches Informations- und Archivsystem multimedialer Inhalte (MIAMI)

URN: urn:nbn:de:hbz:6-23439463116

ANWENDUNG VON PUNKTELEKTRODEN AUF DIE MESSUNG DER  
CHEMISCHEN DIFFUSION GEMISCHTER LEITER AM BEISPIEL  
DES KUPFERSULFIDS

Von der Abteilung Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung eines akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte  
DISSERTATION

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Hans-Dieter WIEMHÖFER  
aus Dortmund

Referent: Prof. Dr. H. Rickert  
Korreferent: Doz. Dr. J.P. Pohl

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 1982

Für Elisabeth,  
Martin und Matthias

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität Dortmund ausgeführt.

Für die Förderung dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. H. Rickert.

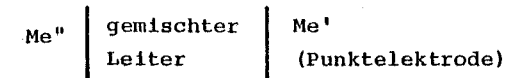
Ferner möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für ihre freundliche Unterstützung Dank sagen.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Zusammenfassung	-1-
2. Problemstellung	-3-
3. Literaturübersicht: Punktelektroden und bisherige elektrochemische Meßmethoden zur chemischen Diffusion	
3-1. Chemischer Diffusionskoeffizient und Beziehungen zu anderen Transportgrößen	-6-
3-2. Elektrochemische Methoden zur Untersuchung der chemischen Diffusion	-10-
3-3. Eigenschaften und bisherige Anwendungen von Punktelektroden	-14-
4. Literaturübersicht zu den Eigenschaften des Kupfersulfids bei tiefen Temperaturen	
4-1. Phasendiagramm des Kupfer-Schwefel-Systems	-17-
4-2. Kristallstrukturen von monoklinem Chalkosit und Djurleit	-19-
4-3. Eigenschaften der Elektronen in monoklinem Chalkosit und Djurleit	-21-
4-4. Bisherige Ergebnisse zum Kupfertransport in monoklinem Chalkosit und Djurleit	-24-

	<u>Seite</u>		<u>Seite</u>
4-5. Aktivität des Kupfers in monoklinem Chalkosit und Djurleit als Funktion der Konzentration des Kupfers	-28-	6-3. Meßprinzip	-68-
5. Theoretische Grundlagen zur Messung chemischer Diffusionskoeffizienten mit inerten Punktelektroden		6-4. Durchführung der Messungen	-72-
5-1. Elektrochemische Zelle mit inerten Punktelektroden	-34-	7. Meßverfahren: Methodik der Auswertung und Diskussion	
5-2. Ohm'scher Widerstand als Meßgröße bei der chemischen Diffusion in Elektronenleitern	-35-	7-1. Methodik der Auswertung	-74-
5-3. Stationärer Zustand an der Punktelektrode	-37-	7-2. Vergleich der galvanostatischen, potentiostatischen und Wechselstrommessungen	-77-
5-4. Chemischer Diffusionskoeffizient und 2. Fick'sches Gesetz	-43-	7-3. Abhängigkeit von Spannungs- bzw. Stromamplituden	-79-
5-5. Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes	-48-	8. Meßergebnisse zur chemischen Diffusion im Kupfersulfid	
5-6. Ohm'scher Widerstand als Funktion der Zeit	-53-	8-1. Stöchiometrie- und Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten	-82-
5-7. Temperaturerhöhung an der Punktelektrode (Joule'sche Wärme)	-59-	8-2. Komponentendiffusionskoeffizient und ionische Teilleitfähigkeit	-84-
6. Experimentelles		8-3. Fehlordnung im Tieftemperaturchalkosit	-88-
6-1. Präparation und Stöchiometriebestimmung des Kupfersulfids	-64-	8-4. Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren	-93-
6-2. Meßzelle	-66-		

### 1. Zusammenfassung

Am Beispiel des Tieftemperaturkupfersulfids wird gezeigt, daß Messungen des Widerstandes als Funktion der Zeit an elektrochemischen Ketten der Form



benutzt werden können, um chemische Diffusionskoeffizienten in gemischt leitenden festen Verbindungen zu bestimmen. Die Kette besteht aus dem gemischten Leiter zwischen einer chemisch inerten Punktelektrode  $\text{Me}'$  und einer großflächigen inerten Gegenelektrode  $\text{Me}''$ .

Bei Ein- oder Abschalten konstanter Ströme und Spannungen bzw. Umschalten auf neue konstante Werte ändert sich die Stöchiometrie der Verbindung an der Punktelektrode durch chemische Diffusion. Wenn die Leitfähigkeit von der Stöchiometrieänderung abhängt, ist damit eine Widerstandsänderung verbunden.

Für Punktelektroden mit halbkugelförmiger Kontaktfläche wurde über die Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes und für kleine elektrische Potentialdifferenzen die relative Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zeit allgemein berechnet.

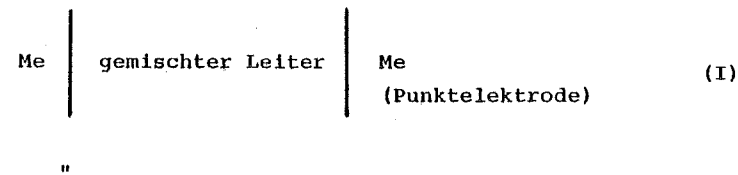
Mit diesem Verfahren konnte der chemische Diffusionskoeffizient in monoklinem Chalkosit als Funktion der Stöchiometrie gemessen werden sowie die chemische Diffusion im Djurleit untersucht werden.

	<u>Seite</u>
9. Literaturverzeichnis	-96-
10. Tabellen	-104-
11. Verzeichnis der verwendeten Symbole	-113-
12. Verzeichnis der Abbildungen	-116-

Der chemische Diffusionskoeffizient im Kupfersulfid hängt deutlich von der Stöchiometrie ab. Für  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  bei  $20^\circ\text{C}$  ergibt sich  $\tilde{D}_{\text{Cu}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , für  $\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$   $\tilde{D}_{\text{Cu}} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  und für  $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$   $\tilde{D}_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Aus der Stöchiometrieabhängigkeit kann für monoklines Chalkosit auf einen Kupfertransport nach zwei verschiedenen Mechanismen geschlossen werden. Die Fehlstellenkonzentrationen im Kupfersulfid liegen beim Chalkosit in der Größenordnung der Stöchiometrieabweichung.

## 2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Meßmethode entwickelt, bei der aus instationären Messungen an der elektrochemischen Zelle



chemische Diffusionskoeffizienten von gemischt leitenden festen Verbindungen mit überwiegender elektronischer Teil leitfähigkeit ermittelt werden können.

Bei Einschalten einer Potentialdifferenz in Zelle (I) ändert sich das chemische Potential der Komponenten der Verbindung an der Punktelektrode durch chemische Diffusion; es entsteht ein Stöchiometriegradient im Bereich um diese Elektrode. Wenn die elektronische Teilleitfähigkeit vom chemischen Potential abhängt, beobachtet man eine der Stöchiometrieänderung entsprechende Widerstandsänderung im gemischten Leiter, die die Meßgröße in den Experimenten zur Messung des chemischen Diffusionskoeffizienten darstellt.

Die Widerstandsänderung während der chemischen Diffusion soll für die gegebene Zelle (I) und einen gemischten Leiter mit überwiegender Elektronenleitung allgemein abgeleitet werden.



Die Lösung des zugrundeliegenden Diffusionsproblems soll allgemein für verschiedene experimentelle Bedingungen angegeben werden. Sowohl potentiostatische Messungen mit Ein- oder Abschalten bzw. Umschalten der in Zelle (I) angelegten Potentialdifferenzen wie auch galvanostatische Bedingungen bei Ein-, Aus- oder Umschalten konstanter Ströme sollen dabei behandelt werden.

Es wird von kleinen Potentialdifferenzen bzw. Strömen ausgegangen. Dadurch wird die Lösung des Diffusionsproblems vereinfacht.

Die Anwendung von Punktelektroden auf die Messung chemischer Diffusionskoeffizienten bietet eine Erweiterung bisheriger elektrochemischer Techniken in diesem Zusammenhang. Vor allem zwei Gesichtspunkte sind hier zu nennen:

- a) Verbindungen mit guter elektronischer Leitfähigkeit (z.B.  $\sigma > 0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) können mit niedrigen Stromstärken gemessen werden.
- b) die charakteristischen Zeiten für die Einstellung stationärer Zustände können deutlich verkleinert werden, so daß recht kleine chemische Diffusionskoeffizienten ( $\tilde{D} \ll 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) noch gemessen werden können.

Am Beispiel des Kupfersulfids, speziell der Tieftemperaturphasen monoklines Chalkosit ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S} - \text{Cu}_{1,995}\text{S}$ ) und Djurleit ( $\text{Cu}_{1,96}\text{S} - \text{Cu}_{1,93}\text{S}$ ) soll die Methode auf die Messung des chemischen Diffusionskoeffizienten des Kupfers angewandt werden. Temperatur- und Stöchiometrieabhängig-

keit des chemischen Diffusionskoeffizienten ermöglichen eine Diskussion der bis jetzt ungeklärten Fehlordnung.

Die Wahl des Kupfersulfids als Testsubstanz steht in Zusammenhang mit dessen potentieller Anwendung in den CdS-Cu<sub>2</sub>S-Dünnschichtsolarzellen zur Direkterzeugung elektrischer Energie aus dem Sonnenlicht. Quantitative Daten zu den Transportvorgängen, insbesondere zur chemischen Diffusion im Kupfersulfid werden benötigt, um Vorgänge bei der Bildung des Kupfersulfids sowie bei unerwünschten Veränderungen der Zusammensetzung des Kupfersulfids in den Solarzellen zu analysieren.

3. Literaturübersicht: Punktelektroden und bisherige elektrochemische Meßmethoden zur chemischen Diffusion

3.1. Chemischer Diffusionskoeffizient und Beziehungen zu anderen Transportgrößen

Den Ausgleich von Stöchiometrieunterschieden innerhalb einer festen Verbindung bezeichnet man als chemische Diffusion. Der Diffusionskoeffizient, der solche Ausgleichsvorgänge beschreibt, wird als chemischer Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  bezeichnet. Er wurde zuerst von C. Wagner <sup>1-3)</sup> im Zusammenhang mit seiner Theorie der Deckschichtbildung auf Metallen eingeführt, und in der Folge von Darken <sup>4)</sup> und Wagner <sup>5)</sup> theoretisch diskutiert.

Treibende Kräfte für die chemische Diffusion sind Gradienten der chemischen Potentiale in der Verbindung, die zu einem Nettofluß neutraler Teilchen führen.

Mikroskopisch werden dabei in vielen festen Verbindungen geladene Teilchen, Ionen und Elektronen, transportiert. Über die Elektroneutralitätsbedingung sind allerdings Ionen- und Elektronenflüsse gekoppelt, so daß insgesamt ein Transport neutraler Teilchen während des Stöchiometrieausgleichs beobachtet wird.

In vielen Fällen überwiegt in festen Verbindungen die Leitfähigkeit einer Ionensorte die der anderen Ionen bei weitem. Man wählt dann das starre Teilgitter der unbeweglichen Ionen als Bezugssystem für die einzelnen Stromdichten, z.B. das Teilgitter der Schwefelionen im Kupfer- oder Silbersulfid. Für eine Verbindung  $MX_v$ , in der nur  $M^{z+}$ -Ionen

und Elektronen beweglich sein sollen, ist der chemische Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}_M$  definiert als Proportionalitätsfaktor zwischen Teilchenstromdichte  $j_M$  und Konzentrationsgradient  $\text{grad } c_M$  der Teilchensorte M <sup>6)</sup>:

$$j_M = - \tilde{D}_M \text{ grad } c_M \quad (3-1)$$

Dies ist die Form des 1. Fick'schen Gesetzes und  $\tilde{D}_M$  wird auch als Fick'scher Diffusionskoeffizient bezeichnet. Für den Zusammenhang zwischen dem chemischen Diffusionskoeffizienten und den Teilleitfähigkeiten der Elektronen und Ionen gilt <sup>6)</sup>:

$$\tilde{D}_M = \frac{\sigma_{M^{z+}} \sigma_e}{(\sigma_{M^{z+}} + \sigma_e) z^2 F^2} \frac{d\mu_M}{dc_M} \quad (3-2)$$

Statt durch die Teilleitfähigkeiten  $\sigma_{M^{z+}}$ ,  $\sigma_e$  kann man  $\tilde{D}_M$  auch mit Hilfe der von C. Wagner <sup>1-3)</sup> eingeführten Komponentendiffusionskoeffizienten  $D_{M^{z+}}$ ,  $D_e$  schreiben. Die Teilleitfähigkeiten lassen sich als Funktion von Konzentrationen  $c_i$  und elektrischer Beweglichkeit  $u_i$  der Teilchen ausdrücken:

$$\sigma_i = z_i F c_i u_i \quad (i = e, M^{z+}) \quad (3-3)$$

Der Zusammenhang zwischen elektrischer Beweglichkeit und Komponentendiffusionskoeffizient ergibt sich über die Nernst-Einstein-Gleichung:

$$D_i = \frac{RT}{F} u_i \quad (3-4)$$

Der chemische Diffusionskoeffizient lautet dann mit den Gleichungen (3-2) bis (3-4):

$$\tilde{D}_M = \frac{D_{M^{z+}} D_e c_e}{z c_M D_{M^{z+}} + c_e D_e} \frac{d \ln a_M}{d \ln c_M} \quad (3-5)$$

Für einen überwiegenden Elektronenleiter ist  $\sigma_e \gg \sigma_{M^{z+}}$  bzw.  $c_e D_e \gg c_M D_{M^{z+}}$  und man kann Gleichung (3-5) vereinfachen zu

$$\tilde{D}_M = D_{M^{z+}} \frac{d \ln a_M}{d \ln c_M} \quad (3-6)$$

Der chemische Diffusionskoeffizient unterscheidet sich vom Komponentendiffusionskoeffizienten um den Faktor  $d \ln a_M / d \ln c_M$ . Dieser Faktor ist in festen Verbindungen mit engem stöchiometrischen Existenzbereich häufig sehr groß gegen eins. Er nimmt den Wert eins an, wenn die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials  $\mu_M$  dem Ausdruck für eine ideale Lösung entspricht, was gleichbedeutend mit einer Proportionalität zwischen Aktivität und Konzentration ist. Neben dem Faktor  $d \ln a_M / d \ln c_M$ , der rein thermodynamische Eigenschaften der Verbindung, insbesondere der Fehlordnung beinhaltet, ist der Komponentendiffusionskoeffizient in Gleichung (3-6) bestimmt durch den mikroskopischen

Diffusionsmechanismus der Ionen  $M^{z+}$  und damit durch Konzentration und Beweglichkeit der beteiligten Punktfehlstellen. Verläuft die Diffusion der Ionen  $M^{z+}$  hauptsächlich über Leerstellen  $V_M$  dieser Ionen, so gilt:

$$D_{M^{z+}} = \frac{c_V}{c_M} D_V = x_V D_V \quad (3-7)$$

$x_V$  ist der Molenbruch und  $D_V$  der Diffusionskoeffizient der Leerstellen  $V_M$ .

Die Temperaturabhängigkeit von  $D_V$  läßt sich in vielen Fällen durch eine Arrheniusbeziehung mit einer als Schwellenenergie bezeichneten Aktivierungsenergie  $E_A$  beschreiben:

$$D_V = D_V^0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3-8)$$

Die Gleichungen (3-7) und (3-8) zusammen mit Gleichung (3-6) können benutzt werden, um aus stöchiometrie- und temperaturabhängigen Messungen des chemischen Diffusionskoeffizienten Hypothesen zum Fehlordnungstyp der jeweiligen festen Verbindung zu testen.

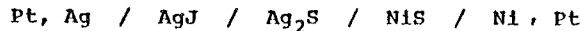
Zu weiteren Details der Zusammenhänge zwischen Diffusionsmechanismen, Fehlordnung und Diffusionskoeffizienten gibt es zahlreiche Übersichten (5-11).

3-2. Elektrochemische Methoden zur Untersuchung der chemischen Diffusion

Nach den grundlegenden Arbeiten von M.H. Hebb <sup>12)</sup> und C. Wagner <sup>13,14)</sup> zur Bedeutung und zu den Anwendungsmöglichkeiten verschiedener Kontakte bzw. Elektroden in elektrochemischen Zellen ist eine Vielzahl elektrochemischer Methoden entwickelt worden, um die chemische Diffusion in gemischt leitenden festen Verbindungen zu untersuchen. Hierzu gibt es eine ganze Reihe von Übersichtsarbeiten <sup>15-18,20-22)</sup>.

Allen Methoden gemeinsam ist, daß der Auf- oder Abbau von Stöchiometriegradien verfolgt wird.

Galvanische Ketten können benutzt werden, um über die Zeitabhängigkeit der EMK Transportvorgänge in einer festen Verbindung zu verfolgen. Mrowec und Rickert <sup>23)</sup> bestimmten so den chemischen Diffusionskoeffizienten im Nickelsulfid über die Kette

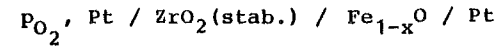
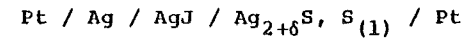


Die EMK war dabei ein Maß für die sich ändernde Aktivität des Schwefels und über die Gibbs-Duhem-Gleichung auch des Nickels an der Phasengrenze  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{NiS}$ .

Ähnlich wurde von Weiss <sup>24)</sup> der chemische Diffusionskoeffizient im  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  bei 440 - 460°C gemessen an der Kette



Weitere Beispiele sind die Messungen von Chu, Rickert und Weppner an  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  bzw. Wüstit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) mit den folgenden Ketten <sup>25)</sup>



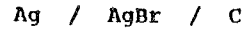
sowie die kinetischen Messungen mit  $\text{ZrO}_2$ -Elektrolyten zur Sauerstoffdiffusion in festen und flüssigen Metallen von Rickert und Mitarbeitern <sup>26-29)</sup>.

Für Festelektrolyte mit geringer Elektronenleitfähigkeit wurde ein anderer Typ elektrochemischer Zellen benutzt, bei denen sich die gemischt leitende Verbindung zwischen einer reversiblen und einer inerten, den Ionenfluß blockierenden Elektrode befindet. Stationäre Messungen der Strom-Spannungskurven nach der von C. Wagner <sup>13,14)</sup> entwickelten Methode dienten zunächst dazu, die elektronischen Teilleitfähigkeiten in überwiegenden Ionenleitern zu bestimmen, zum Beispiel in den Silberhalogeniden <sup>34)</sup>, den Kupferhalogeniden <sup>35)</sup>, stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ThO}_2$  <sup>31,36)</sup>.

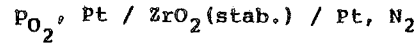
In der Folgezeit wurden auch instationäre Messungen an solchen Zellen durchgeführt <sup>20, 21, 33)</sup>.

So konnte Weiss <sup>30)</sup> den chemischen Diffusionskoeffizienten

in AgBr mit der folgenden Kette bestimmen:



indem er nach vorhergehender Polarisation der Kette die zeitliche Änderung der EMK auswertete. Burke, Rickert und Steiner <sup>31)</sup> haben über die Depolarisation der Kette



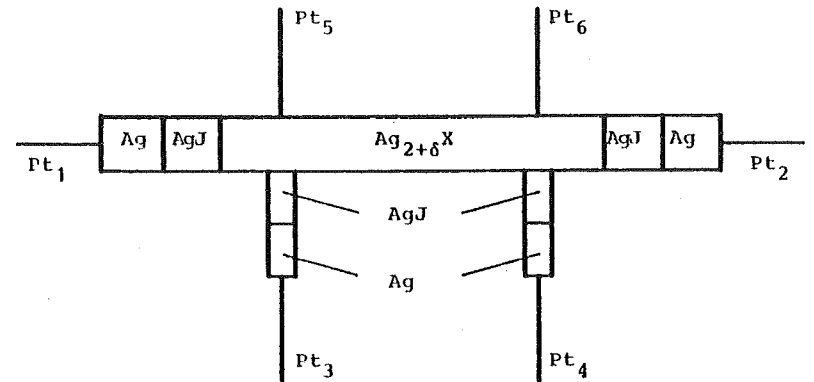
die chemische Diffusion in dotiertem Zirkondioxid untersucht.

Von Joshi <sup>32)</sup> wurden instationäre Messungen an der analogen Zelle



mit CuCl als gemischtem Leiter durchgeführt.

I. Yokota <sup>37)</sup> sowie im Anschluß daran Miyatani und Mitarbeiter <sup>38-41)</sup> führten Messungen zur chemischen Diffusion an Kupfer- und Silberchalkogeniden in symmetrischen elektrochemischen Ketten durch. Zellen der Form



benutzte Yokota, um die Differenz des elektrochemischen Potentials der Silberionen mit Ag/AgJ-Sonden bzw. des elektrochemischen Potentials der Elektronen mit Pt-Sonden entlang der Probe als Funktion der Zeit zu messen, sowohl nach Ein-, wie auch nach Abschalten angelegter Potentialdifferenzen.

Die elektrochemischen Techniken zur Bestimmung chemischer Diffusionskoeffizienten sind mittlerweile auf viele andere Verbindungen neben den hier erwähnten angewandt worden. Die Anwendung dieser Techniken auf die Untersuchung von Festelektrolyten und Elektrodenmaterialien im Hinblick auf die Entwicklung neuer elektrochemischer Energiespeicher und Feststoffbatterien hat in letzter Zeit erhebliche Bedeutung gewonnen <sup>42)</sup>.

3-3. Eigenschaften und bisherige Anwendungen von Punkt-  
elektroden

Unter der Bezeichnung Punktelektroden versteht man Elektroden mit sehr kleiner Kontaktfläche, im allgemeinen Metallspitzen oder -nadeln mit Durchmessern an der Spitze von 0,1 mm und darunter. Im weiteren Sinne handelt es sich um Elektroden, deren Kontaktfläche zum Elektrolyten oder Probekörper sehr viel kleiner als die Kontaktfläche an der Gegenelektrode ist. Eine ideal punktförmige Elektrode gibt es natürlich nicht. Mit dem Wort "Punkt" soll die sehr geringe Ausdehnung der Kontaktfläche unterstrichen werden.

Die Stromdichte in unmittelbarer Nachbarschaft zur Punktelektrode ist deshalb sehr viel größer als an der Gegenelektrode. Nennenswerte Potentialdifferenzen treten im wesentlichen an der Punktelektrode auf, so daß Experimente mit Punktelektroden durch Eigenschaften und Vorgänge in einem engen Bereich um deren Kontaktfläche bestimmt werden.

Punktelektroden spielen seit langem eine wichtige Rolle in der Halbleiterphysik. Sie werden zur Untersuchung von elektrischen Kontakten, insbesondere von Sperrschichteffekten an Dioden eingesetzt (43-45). Einige Verfahren zur Messung der Leitfähigkeit fester Stoffe basieren auf der Anwendung einer oder mehrerer Punktelektroden (46,47). Der Vorteil bei der Wahl von Punktelektroden ist, daß die Probengeometrie bei genügend großen Abmessungen der

Proben keine Rolle spielt, da für das Verhalten der Punktelektroden nur die unmittelbare Umgebung zur Kontaktfläche entscheidend ist. Leitfähigkeitsmessungen mit nur einer Punktelektrode neben einer großflächigen Gegenelektrode sind unter der Bezeichnung "Spreading Resistance Technique" bekannt (46,48).

Die Kontaktflächen der Punktelektroden werden dabei als Halbkugelfläche oder als ebene Kreisfläche ("Scheibe") ausgeführt. In diesen beiden Fällen lassen sich sehr einfache Ausdrücke für den Ohm'schen Widerstand in einer solchen Zelle mit Punktelektrode angeben. Für den Abstand der Gegenelektrode von der Punktelektrode wird in der mathematischen Berechnung  $\Delta r \rightarrow \infty$  gesetzt.

Für eine ebene, kreisförmige Kontaktfläche mit dem Radius a ist dann der Widerstand

$$R = \frac{1}{4a\sigma} \quad (3-9)$$

für eine halbkugelförmige Kontaktfläche mit dem Radius a ergibt sich

$$R = \frac{1}{2\pi a\sigma} \quad (3-10)$$

wobei  $\sigma$  die Leitfähigkeit der Probe ist.

In Verbindung mit elektrochemischen Problemstellungen gibt es ebenfalls Beispiele für die Anwendung von Punktelektroden.

In der Polarographie werden kleine Quecksilbertropfen als

kugelsymmetrische Punktelektroden verwendet. In flüssigen Elektrolyten wurde die Kinetik von Elektrodenreaktionen mit Punktelektroden untersucht (49, 50, 51). Miyatani (52) wandte erstmals zeitabhängige Messungen mit Punktelektroden auf die Bestimmung der ionischen Teilleitfähigkeit in festem Kupfersulfid an. Kleitz und Mitarbeiter (53-54) führten thermodynamische und kinetische Untersuchungen an stabilisiertem Zirkondioxid durch, allerdings ohne die verwendeten Punktelektroden quantitativ zu behandeln. Ebenfalls an stabilisiertem Zirkondioxid hat Lohmar (55) vor kurzem stationäre und instationäre Messungen mit Punktelektroden durchgeführt. Er wertete Teilleitfähigkeiten, Konzentrationen und Diffusionskoeffizienten der quasi-freien Elektronen in dem Sauerstoffionenleiter aus, wobei er kugelsymmetrische Punktelektroden benutzte.

#### 4. Literaturübersicht zu den Eigenschaften des Kupfersulfids bei tiefen Temperaturen

##### 4-1. Phasendiagramm des Kupfer-Schwefel-Systems

Das Phasendiagramm des Kupfer-Schwefel-Systems ist, ähnlich wie das anderer Übergangsmetallsulfide, relativ komplex. Bei niedrigen Temperaturen treten eine ganze Reihe stabiler Phasen mit verschiedenen Stöchiometrien und Kristallstrukturen auf. Zusätzliche metastabile Phasen und einige sehr langsam ablaufende Phasenumwandlungen erschweren die Herstellung definierter Phasen, insbesondere bei Temperaturen unter 200°C.

Mittlerweile ist das Phasendiagramm des Cu-S-Systems von zahlreichen Autoren untersucht worden (62-68).

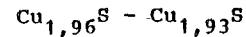
Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem für die vorliegende Arbeit interessanten Bereich von Zusammensetzung und Temperatur ( $x$  in  $\text{Cu}_x\text{S}$ :  $2,0 > x > 1,7$ ;  $T = 0 - 450^\circ\text{C}$ ); Grundlage für die angegebenen Stöchiometrien der Phasen sind vor allem die elektrochemischen Untersuchungen von Mathieu und Rickert (65), die von Potter (68) erweitert wurden.

Für monoklines Tieftemperaturchalkosit und das ebenfalls monokline Djurleit, an denen in dieser Arbeit chemische Diffusionskoeffizienten gemessen werden sollen, findet man die folgenden stöchiometrischen Existenzgrenzen (65):

monoklines Chalkosit  
( $T < 103 - 93^{\circ}\text{C}$ )



monoklines Djurleit  
( $T < 93 - 72^{\circ}\text{C}$ )



Monoklines Chalkosit wandelt sich bei Temperaturen zwischen  $T = 103 \pm 2^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) und  $93^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Cu}_{1,995}\text{S}$ ) in das bei  $T = 103 - 435^{\circ}\text{C}$  stabile hexagonale Chalkosit um, dessen stöchiometrische Existenzbreite im Bereich der Umwandlung hexagonal-monoklin nicht genau bekannt ist, aber wohl größer als die des monoklinen Chalkosits sein dürfte <sup>67, 68</sup>).

Djurleit wandelt sich bei Temperaturen  $T = 93^{\circ}\text{C}$  bis  $T = 72^{\circ}\text{C}$  in ein Gleichgewichtsgemisch aus hexagonalem Chalkosit und kubischem Digenit ( $\approx \text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ) um. Bei dieser Umwandlung entstehen aber sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen beträchtliche Mengen einer metastabilen tetragonalen Phase ( $\text{Cu}_{1,98}\text{S} - \text{Cu}_{1,93}\text{S}$ ) des Kupfersulfids <sup>68</sup>, die sich nur sehr langsam zu den stabilen Phasen umlagert (mehrere Tage bis Wochen). Dies muß bei der Herstellung des Djurleits berücksichtigt werden.

Tetragonales Kupfersulfid wird bei Drucken ab 1 kbar und  $T > 100^{\circ}\text{C}$  stabil <sup>69</sup>). Daher kann auch intensives Mörsern von Kupfersulfidproben zur Bildung der tetragonalen Phase führen.

#### 4-2. Kristallstrukturen von monoklinem Chalkosit und Djurleit

Auf der Basis des Schwefelteilgitters kann man die festen Kupfersulfide in zwei Klassen von Kristallstrukturen einteilen. Die eine leitet sich von einem hexagonal dichtest gepackten Schwefelteilgitter ab und tritt bei hohen Kupfergehalten und Temperaturen unter  $435^{\circ}\text{C}$  auf; hierzu gehören monoklines Chalkosit, das ebenfalls monokline Djurleit und das hexagonale Chalkosit (Abb. 1).

Die andere Reihe leitet sich vom kubisch dichtest gepackten (= kubisch flächenzentrierten) Schwefelteilgitter ab; zu ihr gehören die bei hohen Temperaturen bzw. niedrigerem Kupfergehalt existierenden Phasen kubisches Digenit, Anilit und die metastabilen Phasen Tieftemperaturdigenit und tetragonales Kupfersulfid.

Phasenumwandlungen, die ein Umordnen des Schwefelteilgitters erfordern, sind gehemmt und laufen sehr langsam ab, während Phasenumwandlungen unter Erhalt des Schwefelteilgitters mit nur geringer Hysterese ablaufen, da sie nur eine Veränderung im Teilgitter der ab  $75^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ) bzw.  $103^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) hochbeweglichen Kupferionen erfordern <sup>63, 64</sup>).

Die Symmetrie und die Atomlagen in den Elementarzellen des monoklinen Chalkosits und des Djurleits sind erst vor kurzem von H.T. Evans <sup>70-74</sup>) durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt worden. In beiden Fällen liegt eine monokline Symmetrie vor.



In beiden Kristallstrukturen besetzt der Überwiegende Teil der Kupferatome trigonale Lücken im hexagonal dichtest gepackten Schwefelteilgitter. Ein Drittel der Kupferatome im Chalkosit und im Djurleit besetzt trigonale Lücken innerhalb der Ebenen der Schwefelschichten, insgesamt ist damit jede dritte trigonale Lücke innerhalb der Schwefelschichten besetzt. Der Rest der Kupferatome befindet sich vorwiegend auf trigonalen Lücken zwischen den Schwefelschichten, so daß im monoklinen Chalkosit z.B. etwas weniger als jede vierte trigonale Lücke zwischen den Schwefelschichten besetzt ist. Teilweise sind die Positionen der Kupferatome vom Zentrum der  $S_3$ -Dreiecke verschoben und die Koordination nähert sich der eines verzerrten  $CuS_4$ -Tetraeders.

Nach Evans enthält die asymmetrische Baueinheit im monoklinen Chalkosit 24 verschiedene Kupferatome, von denen 21 trigonale  $CuS_3$ -Gruppen und der Rest verzerrte  $CuS_4$ -Tetraeder bilden. In Djurleit gibt Evans 62 verschiedene Kupferatome an, 52 treten in  $CuS_3$ -Einheiten, 9 in verzerrten  $CuS_4$ -Tetraedern und ein Kupferatom in einer  $CuS_2$ -Einheit in linearer Koordination auf <sup>72-74</sup>).

Die Grundzüge der beiden komplexen Kristallstrukturen sind in den Abbildungen 2 und 3 veranschaulicht. Beide Strukturen sind abgeleitet von der Struktur des hexagonalen Chalkosits, in dem die Kupferionen hochbeweglich und ihre Positionen über verschiedene trigonale, tetraedrische und linear koordinierte Plätze "verschmiert" sind <sup>82,83</sup>).

#### 4-3. Eigenschaften der Elektronen in monoklinem Chalkosit und Djurleit

Die Kupfersulfide mit Stöchiometrien nahe der Zusammensetzung  $Cu_2S$ , Chalkosit, Djurleit und Digenit, sind ausgesprochene p-Halbleiter <sup>80</sup>).

Die Bandstruktur und der Bandabstand zwischen Valenz- und Leitungsband sind in monoklinem und hexagonalem Chalkosit, sowie im Djurleit identisch <sup>77-81</sup>), was die enge Verwandtschaft der Kristallstrukturen dieser Phasen unterstreicht.

In hexagonalem und monoklinem Chalkosit und im Djurleit ist der Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante  $E_g = 1,2 \pm 0,1$  eV. In den beiden Chalkositphasen befindet sich das Fermi-Niveau in der Nähe der Valenzbandoberkante, die genaue Lage hängt von der Stöchiometrie  $x$  ab.

Die Konzentration der Defektelektronen steigt mit zunehmendem Kupferdefizit relativ zur "idealen" Stöchiometrie  $Cu_2S$ . Im Djurleit und Digenit sind die Defektelektronen ( $c_h > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) entartet. Das Fermi-Niveau  $E_F$ , das identisch mit dem elektrochemischen Potential der Elektronen ist, liegt innerhalb des Valenzbandes.

Zur Leitfähigkeit  $\sigma_h$  und zur Konzentration  $c_h$  der Defektelektronen in den Kupfersulfiden bei niedrigen Temperaturen gibt es zahlreiche Literaturangaben. Übersichtsartikel hierzu findet man bei Shuey <sup>80</sup>) und Savelli, Bougnot et al. <sup>85</sup>).

Viele Ergebnisse können allerdings nicht ohne weiteres verglichen werden, da nur grobe Angaben zur Stöchiometrie des Kupfersulfids gemacht werden. Die Leitfähigkeit in den Kupfersulfiden hängt aber sehr stark von der Stöchiometrie ab.

In den Messungen zur vorliegenden Arbeit wird explizit die Stöchiometrieabhängigkeit der elektronischen Teilleitfähigkeit benutzt, um Stöchiometrieänderungen zu verfolgen. Eingehende Messungen zur Stöchiometrieabhängigkeit der Leitfähigkeit in monoklinem Chalkosit wurden von Wagner <sup>86)</sup> an dünnen  $Cu_xS$ -Schichten ( $T = 20^\circ C$ ) und von Schmidt <sup>87)</sup> an gepreßten  $Cu_xS$ -Tabletten ( $T = 20-80^\circ C$ ) durchgeführt. Für Djurleit liegen Ergebnisse zur Stöchiometrieabhängigkeit von Nimura et al. <sup>88)</sup>, Okamoto und Kawai <sup>89)</sup> und ebenfalls Schmidt <sup>87)</sup> vor.

Tab. 4-1. <sup>86-89)</sup>; Defektelektronen in monoklinem Chalkosit und Djurleit

Stöchiom.	Phase*)	$\frac{\sigma_h}{(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})}$	$\frac{c_h}{(\text{cm}^{-3})}$	$\frac{u_h}{(\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1})}$
$Cu_{2,000}S$	CC	3-4	$4 \cdot 10^{18}$	$5 \pm 1$
$Cu_{1,995}S$	CC	40	$1 \cdot 10^{20}$	2,0
$Cu_{1,96}S$	DJ	300	$2 \cdot 10^{21}$	0,90
$Cu_{1,93}S$	DJ	500	$4 \cdot 10^{21}$	0,75

\*) CC - monoklines Chalkosit  
 DJ - monoklines Djurleit

Die Abb. 4 und 5 zeigen Ergebnisse für die Leitfähigkeit als Funktion von x bei Temperaturen von  $20^\circ C$  und  $60^\circ C$ , wobei x das Kupfer-zu-Schwefel-Verhältnis in der Formel  $Cu_xS$  angibt <sup>86, 87, 89)</sup>.

Innerhalb des stöchiometrischen Existenzbereiches des monoklinen Chalkosits und des Djurleits besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit  $\sigma_h$  und Stöchiometrieabweichung  $\Delta x = 2-x$ .

Eine leichte Abweichung von der Linearität ist zum großen Teil auf eine geringfügige Abnahme der elektrischen Beweglichkeit  $u_h$  der Defektelektronen mit steigendem Kupferdefizit  $\Delta x = 2-x$  zurückzuführen <sup>86, 88)</sup>.

Tabelle 4-1. gibt für je zwei Stöchiometrien des Chalkosits und des Djurleits die entsprechenden Werte von Teilleitfähigkeit, Konzentration und elektrischer Beweglichkeit der Defektelektronen an.

Die Defektelektronenkonzentration  $c_h$  entspricht größenordnungsmäßig sowohl im monoklinen Chalkosit als auch im Djurleit der Konzentration der unbesetzten Kupferplätze <sup>86,88)</sup>, die man durch Vergleich der tatsächlichen Stöchiometrie  $Cu_xS$  mit der "idealen" Stöchiometrie  $Cu_{2,000}S$  errechnen kann. Die Abweichungen der Konzentration  $c_h$  liegen bei 10 - 20 % von diesem errechneten Wert.

4-4. Bisherige Ergebnisse zum Kupfertransport in monoklinem Chalkosit und Djurleit

Messungen zum Kupfertransport in Kupfersulfiden bei niedrigen Temperaturen ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ) wurden bisher von Miyatani <sup>52)</sup>, Etienne <sup>90)</sup>, Ishikawa und Miyatani <sup>40)</sup> und Castel und Vedel <sup>91)</sup> durchgeführt. Dabei benutzten die einzelnen Autoren recht unterschiedliche Meßverfahren.

Meßergebnisse sind durchweg nur für monoklines Chalkosit ( $\text{Cu}_x\text{S}$ :  $2,000 > x > 1,995$ ) angegeben, bei Etienne <sup>90)</sup> auch für Tieftemperaturdigenit ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ), während Transportgrößen des Kupfers im Djurleit ( $\text{Cu}_x\text{S}$ :  $1,96 > x > 1,93$ ) nicht bekannt sind.

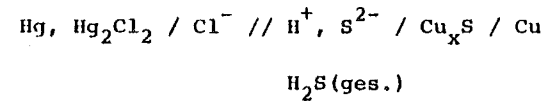
Die ersten Messungen zum Transport von Kupfer im Tieftemperaturchalkosit wurden 1956 von Miyatani <sup>52)</sup> veröffentlicht. Er benutzte eine analoge Meßanordnung mit einer Platinpuntelektrode auf einer gepreßten Kupfersulfidprobe, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wird. Er wertete den zeitlichen Verlauf der Spannung nach Einschalten eines konstanten Stromes aus.

Miyatani gibt Teilleitfähigkeiten der Kupferionen von  $1,3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei  $15^{\circ}\text{C}$  bis  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei  $80^{\circ}\text{C}$  an.

Aus der Steigung in einer Arrhenius-Auftragung  $\log \sigma_{\text{Cu}^+}$  gegen den Reziprokwert der absoluten Temperatur erhält er eine Schwellenenergie für den Kupferionentransport von  $E_A = 0,30 \text{ eV}$ .

Die von Miyatani untersuchten Proben bestehen aus Kupfersulfid im Gleichgewicht mit Kupfer, also  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ , wie ein Vergleich der angegebenen Leitfähigkeiten mit Meßergebnissen von R. Wagner <sup>86)</sup> und Schmidt <sup>87)</sup> zeigt. Im Gegensatz zu den Angaben Miyatanis kann deshalb aus seinen Ergebnissen keine Stöchiometrieabhängigkeit der Teilleitfähigkeit der Kupferionen im Kupfersulfid abgeleitet werden.

A. Etienne <sup>90)</sup> führte EMK-Messungen an wachsenden Kupfersulfidfilmen auf einer Kupferanode in saurer,  $\text{H}_2\text{S}$ -gesättigter Lösung unter galvanostatischen Bedingungen durch. Die von ihr benutzte galvanische Kette ist



Das Elektrodenpotential der Anode und damit die EMK hängen nur von der Aktivität des Kupfers im Kupfersulfid an der Elektrodenoberfläche ab. Die Auswertung ergibt, daß bei konstantem Strom und konstanter Überspannung die zeitliche Änderung der EMK  $E$  der Kette umgekehrt proportional zur Teilleitfähigkeit der Kupferionen ist nach folgender Beziehung

$$\frac{dE}{dt} = \frac{I^2}{2F \sigma_{\text{Cu}^+}} \frac{M_{\text{Cu}_x\text{S}}}{\rho_{\text{Cu}_x\text{S}}}$$

A. Etienne gibt für Temperaturen zwischen  $T = 30^{\circ}\text{C}$  und  $73^{\circ}\text{C}$  folgende Komponentendiffusionskoeffizienten des Kupfers in

Chalkosit und Digenit an <sup>90)</sup>;

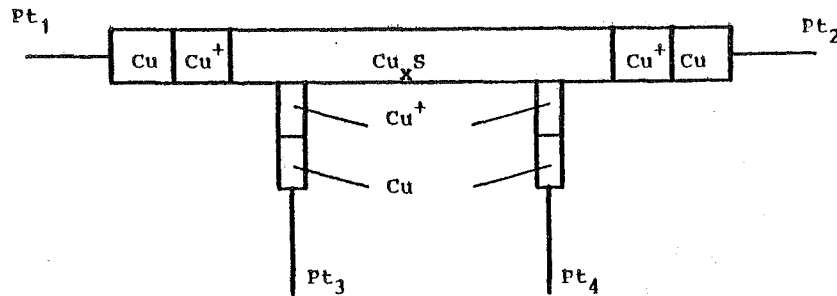
Chalkosit:  $D_{Cu^+} = 8,1 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{5870}{T}\right) \frac{cm^2}{s}$

$D_{Cu^+} = 1,1 \cdot 10^{-10} cm^2/s$  bei  $T = 50^\circ C$

Digenit:  $D_{Cu^+} = 3,6 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{6100}{T}\right) \frac{cm^2}{s}$

$D_{Cu^+} = 2,4 \cdot 10^{-10} cm^2/s$  bei  $T = 50^\circ C$

Von Ishikawa und Miyatani <sup>40)</sup> wurde die Teilleitfähigkeit der Kupferionen im Chalkosit mit der folgenden galvanischen Kette bestimmt:

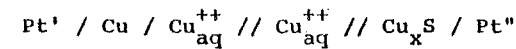


$Cu^+$  = fester  $Cu^+$ -Ionenleiter

( $\gamma CuBr \cdot C_6H_{12}N_4CH_3Br$ ) <sup>92)</sup>

Sie benutzten einen von Takahashi <sup>92)</sup> entdeckten Kupferionenleiter, um zwischen zwei  $Cu/Cu^+$ -Sonden die Differenz des elektrochemischen Potentials der  $Cu^+$ -Ionen zu messen, während zwischen zwei weiteren  $Cu/Cu^+$ -Elektroden ein reiner  $Cu^+$ -Ionenstrom fließt. Aus diesen Messungen erhalten Ishikawa und Miyatani für monoklines Chalkosit bei  $100^\circ C$  unabhängig von der Stöchiometrie  $\sigma_{Cu^+} = 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ . Allerdings ist der von den gleichen Autoren angegebene stöchiometrische Existenzbereich des Chalkosits mit  $2,000 > x > 1,999$  sehr viel kleiner als der von Mathieu und Rickert <sup>65)</sup> sowie von Potter <sup>68)</sup> angegebene Bereich ( $2,000 > x > 1,995$ ).

Vor kurzem berichteten Castel und Vedel <sup>91)</sup> über potentiostatische Messungen an dünnen  $Cu_xS$ -Schichten ( $0,1 - 1 \mu m$ ). Sie benutzten die Kette



mit einer sauren  $CuSO_4$ -Lösung als Elektrolyt, eine Kette, die in dieser Form bereits von Mathieu und Rickert <sup>65)</sup> für EMK-Messungen an dünnen  $Cu_xS$ -Schichten benutzt wurde. Castel und Vedel analysierten den Strom-Zeit-Verlauf nach Anlegen konstanter Spannungen in der obigen Kette.

Sie erhielten für den chemischen Diffusionskoeffizienten des Kupfers im Kupfersulfid Werte zwischen  $7 \cdot 10^{-8} cm^2/s$  bei  $25^\circ C$  und  $4,2 \cdot 10^{-7} cm^2/s$  bei  $76^\circ C$ . Innerhalb des stöchiometrischen Existenzbereiches des Chalkosits nimmt nach

ihren Ergebnissen der chemische Diffusionskoeffizient leicht zu mit abnehmendem Kupfergehalt, bei 76°C z.B. von  $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) auf  $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $\text{Cu}_{1,995}\text{S}$ ).

Als Komponentendiffusionskoeffizient geben Castel und Vedel an

$$D_{\text{Cu}^+} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

den sie nach Gleichung (3-6) aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten berechnen mit dem folgenden Wert für den darin vorkommenden Faktor:

$$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = 5 \cdot 10^3 \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

4-5. Aktivität des Kupfers in monoklinem Chalkosit und Djurleit als Funktion der Konzentration des Kupfers

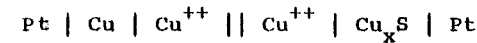
Nach Gleichung (3-6) sind chemischer und Komponentendiffusionskoeffizient der Metallionen in einer Verbindung mit überwiegender Elektronenleitfähigkeit und starrem Anionenteilgitter folgendermaßen verknüpft:

$$\tilde{D}_M = \frac{d \ln a_M}{d \ln c_M} \cdot D_M \quad (3-6)$$

Dieser Fall trifft für die erwähnten Kupfersulfide zu.

Um zu den chemischen Diffusionskoeffizienten, die aus Messungen von Ausgleichsvorgängen in der Verbindung erhalten werden, die entsprechenden Komponentendiffusionskoeffizienten bzw. mit den Gleichungen (3-3) und (3-4) die ionische Teilleitfähigkeit zu ermitteln, muß die Aktivität  $a_M$  des Metalls als Funktion der Konzentration  $c_M$  bekannt sein.

Für das Beispiel des Tieftemperaturkupfersulfids (monoklines Chalkosit, Djurleit, Digenit) kann dieser Zusammenhang und damit der Faktor  $d \ln a_M / d \ln c_M$  in Gleichung(3-6) aus EMK-Messungen an der folgenden Kette entnommen werden:



Diese Messungen wurden von Mathieu und Rickert <sup>65)</sup> als Funktion der Stöchiometrie  $x$  im Bereich  $2,0 > x > 1,7$  an dünnen Schichten und für Temperaturen zwischen 15°C und 90°C durchgeführt.

Die EMK dieser Kette hängt nach der folgenden Beziehung von den Werten des chemischen Potentials des Kupfers an den beiden Elektroden Cu und  $\text{Cu}_x\text{S}$  ab:

$$2 F \cdot E = \mu_{\text{Cu}}^0(\text{Cu}) - \mu_{\text{Cu}}(\text{Cu}_x\text{S}) \quad (4-1)$$

ihren Ergebnissen der chemische Diffusionskoeffizient leicht zu mit abnehmendem Kupfergehalt, bei 76°C z.B. von  $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) auf  $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $\text{Cu}_{1,995}\text{S}$ ).

Als Komponentendiffusionskoeffizient geben Castel und Vedel an

$$D_{\text{Cu}^+} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

den sie nach Gleichung (3-6) aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten berechnen mit dem folgenden Wert für den darin vorkommenden Faktor:

$$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = 5 \cdot 10^3 \quad (T = 25^\circ\text{C})$$

4-5. Aktivität des Kupfers in monoklinem Chalkosit und Djurleit als Funktion der Konzentration des Kupfers

Nach Gleichung (3-6) sind chemischer und Komponentendiffusionskoeffizient der Metallionen in einer Verbindung mit überwiegender Elektronenleitfähigkeit und starrem Anionenteilgitter folgendermaßen verknüpft:

$$\tilde{D}_M = \frac{d \ln a_M}{d \ln c_M} \cdot D_M z^+ \quad (3-6)$$

Dieser Fall trifft für die erwähnten Kupfersulfide zu.

Um zu den chemischen Diffusionskoeffizienten, die aus Messungen von Ausgleichsvorgängen in der Verbindung erhalten werden, die entsprechenden Komponentendiffusionskoeffizienten bzw. mit den Gleichungen (3-3) und (3-4) die ionische Teilleitfähigkeit zu ermitteln, muß die Aktivität  $a_M$  des Metalls als Funktion der Konzentration  $c_M$  bekannt sein.

Für das Beispiel des Tieftemperaturkupfersulfids (monoklines Chalkosit, Djurleit, Digenit) kann dieser Zusammenhang und damit der Faktor  $d \ln a_M / d \ln c_M$  in Gleichung(3-6) aus EMK-Messungen an der folgenden Kette entnommen werden:



Diese Messungen wurden von Mathieu und Rickert <sup>65)</sup> als Funktion der Stöchiometrie  $x$  im Bereich  $2,0 > x > 1,7$  an dünnen Schichten und für Temperaturen zwischen 15°C und 90°C durchgeführt.

Die EMK dieser Kette hängt nach der folgenden Beziehung von den Werten des chemischen Potentials des Kupfers an den beiden Elektroden Cu und  $\text{Cu}_x\text{S}$  ab:

$$2 F \cdot E = \mu_{\text{Cu}}^0(\text{Cu}) - \mu_{\text{Cu}}(\text{Cu}_x\text{S}) \quad (4-1)$$

Für das chemische Potential des Kupfers  $\mu_{\text{Cu}}$  gilt allgemein:

$$\mu_{\text{Cu}} = \mu_{\text{Cu}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cu}} \quad (4-2)$$

so daß man Gleichung (4-1) auch schreiben kann als

$$2 F \cdot E = - RT \ln a_{\text{Cu}} \quad (4-3)$$

Daraus erhält man einen Ausdruck für den Faktor

$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}}$ :

$$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = - \frac{2F}{RT} \frac{dE}{d \ln c_{\text{Cu}}} \quad (4-4)$$

Die Ergebnisse der oben erwähnten EMK-Messungen geben die EMK E als Funktion des molaren Verhältnisses von Kupfer und Schwefel im Kupfersulfid an.

Folgende Beziehung gilt zwischen der Konzentration  $c_{\text{Cu}}$  des Kupfers und dem stöchiometrischen Verhältnis x:

$$d \ln c_{\text{Cu}} = \frac{dc_{\text{Cu}}}{c_{\text{Cu}}} = \frac{dc_{\text{Cu}}}{xc_{\text{S}}} = \frac{dx}{x} \quad (4-5)$$

oder kurz:

$$d \ln c_{\text{Cu}} = d \ln x \quad (4-6)$$

Der Faktor  $\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}}$  kann also aus der Steigung an der Kurve E(x) berechnet werden gemäß folgender Gleichung:

$$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = - \frac{2 \cdot F \cdot x}{RT} \frac{dE}{dx} \quad (4-7)$$

Abb. 6 zeigt die coulometrische Titrationskurve E(x) nach Mathieu und Rickert für den stöchiometrischen Existenzbereich des monoklinen Chalkosits bei 25°C. Zusätzlich angegeben ist die Steigung  $dE/dx$  als Funktion der Stöchiometrie x. Für Chalkosit kann in Gleichung (4-7) annähernd konstant  $x \approx 2$  gesetzt werden.

Wie man dann aus Abb. 6 ersieht, ist der Faktor

$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}}$  für Zusammensetzungen zwischen  $\text{Cu}_{2,000\text{S}}$  bis  $\text{Cu}_{1,997\text{S}}$  konstant. Er ist annähernd temperaturunabhängig zwischen 15°C und 90°C. Bei höheren Kupferdefiziten verringert sich der Zahlenwert des Faktors.

$$\begin{aligned} \frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} &= 5 \cdot 10^3 (\text{Cu}_{2,000\text{S}} - \text{Cu}_{1,997\text{S}}) \quad (4-8) \\ &= 2,3 \cdot 10^3 (\text{Cu}_{1,996\text{S}}) \\ &= 1 \cdot 10^2 (\text{Cu}_{1,995\text{S}}) \end{aligned}$$

Im stöchiometrischen Existenzbereich des Djurleits erhalten Mathieu und Rickert eine erheblich kleinere Steigung  $dE/dx$  verglichen mit der des Chalkosits (Abb. 6). Sie ist an der coulometrischen Titrationskurve stöchiometrieunabhängig

und beträgt:

$$\frac{dE}{dx} = 0,82 \text{ V} \quad (T = 25^\circ\text{C}, \quad (4-9)$$

$$\text{Cu}_{1,96}\text{S} - \text{Cu}_{1,93}\text{S})$$

Mit einer mittleren Stöchiometrie von  $x = 1,95$  erhält man dann

$$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = 1,3 \cdot 10^2 \quad (T = 25^\circ\text{C}, \quad (4-10)$$

$$\text{Djurleit})$$

In Tabelle 4-2. sind diese und andere Daten des Tieftemperaturkupfersulfids, die bei der Auswertung der Messungen dieser Arbeit benötigt werden, zusammengefaßt.

Tabelle 4-2.	Daten des Kupfersulfids ( $T = 25^\circ\text{C}$ )
Dichte <sup>96)</sup>	$\rho = 5,72 \text{ g/cm}^3$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) $\rho = 5,65 \text{ g/cm}^3$ ( $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ )
Molgewicht:	$M = 159,3 \text{ g/Mol}$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ )
Stöchiometrie <sup>65)</sup> ( $\text{Cu}_x\text{S}$ )	$2,000 > x > 1,995$ (Chalkosit) $1,96 > x > 1,93$ (Djurleit)
Wärmeleitfähigkeit <sup>97)</sup>	$\kappa = 5 \cdot 10^{-3} \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ grd}^{-1}$
Konzentration der Kupferionen	$c_{\text{Cu}^+} = 4,37 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) $c_{\text{Cu}^+} = 4,25 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ( $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ )
Umrechnungsfaktoren <sup>65)</sup>	$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = 5,0 \cdot 10^3$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S} - \text{Cu}_{1,997}\text{S}$ ) $= 2,3 \cdot 10^3$ ( $\text{Cu}_{1,996}\text{S}$ ) $= 1,3 \cdot 10^2$ ( $\text{Cu}_{1,96}\text{S} - \text{Cu}_{1,93}\text{S}$ ) $\frac{D_{\text{Cu}^+}}{\sigma_{\text{Cu}^+}} = 3,67 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) $\frac{D_{\text{Cu}^+}}{\sigma_{\text{Cu}^+}} = 3,77 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ( $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ )



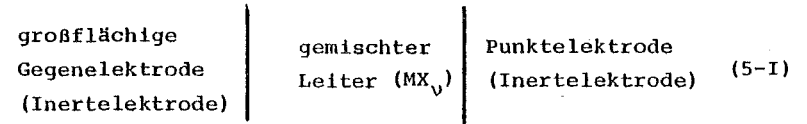
5. Theoretische Grundlagen zur Messung chemischer Diffusionskoeffizienten mit inerten Punktelektroden

5-1. Elektrochemische Zelle mit inerten Punktelektroden

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete elektrochemische Zelle besteht aus einer gemischt leitenden Verbindung zwischen zwei inerten Elektroden, durch deren Grenzfläche nur Elektronen hindurchtreten können. Eine der beiden Elektroden besteht aus einer Metallspitze mit sehr kleiner Kontaktfläche im Vergleich zur großflächigen Gegenelektrode. Dadurch sind elektrochemische Vorgänge nach Ein- oder Abschalten von Potentialdifferenzen auf den Bereich um die Punktelektrode beschränkt.

Im Bereich um die Gegenelektrode bleiben die Aktivitäten und Teilleitfähigkeiten der Verbindung unverändert. Sie sind festgelegt durch die bei der Herstellung der Probe definierten Anfangswerte der Aktivitäten. Insgesamt verhält sich die Gegenelektrode zusammen mit dem gemischten Leiter im Bereich vor der Elektrode wie eine reversible Elektrode mit konstanter Aktivität der Komponenten der Verbindung.

Die elektrochemische Zelle ist deshalb äquivalent zu den Zellen, die den stationären Polarisationsmessungen nach Hebb und Wagner <sup>12-14)</sup> zugrunde liegen:



Wie von Rickert <sup>56)</sup> am Beispiel des ZrO<sub>2</sub> gezeigt wurde, lassen sich die Vorgänge an den Punktelektroden mit analogen theoretischen Ansätzen behandeln, wie sie von Wagner entwickelt wurden. <sup>13, 14, 57)</sup>

5-2. Ohm'scher Widerstand als Meßgröße bei der chemischen Diffusion in Elektronenleitern

Die theoretische Behandlung der chemischen Diffusion an Punktelektroden soll für den Fall überwiegender Elektronenleitung durchgeführt werden, d.h. für Feststoffe, in denen die elektronische Teilleitfähigkeit groß gegen die der Ionen ist.

In solchen Substanzen treten elektrische Potentialdifferenzen U nur unter Stromfluß auf ("Ohm'scher Spannungsabfall"). Nach Abschalten eines Stromes ist die Spannung U sofort Null, falls keine größeren Kapazitäten vorhanden sind.

Die Meßgröße in einem solchen Fall ist der Ohm'sche Wider-

stand  $R$  der Zelle, gegeben durch das Verhältnis Spannung  $U$  zu Strom  $I$ . Der Ohm'sche Widerstand in gemischten Leitern mit Überwiegender Elektronenleitung kann für die Messung der chemischen Diffusion benutzt werden, wenn die Teilleitfähigkeit der Elektronen, die praktisch der Gesamtleitfähigkeit entspricht, von der Stöchiometrie der Verbindung abhängt. Der Widerstand hängt dann von Stöchiometriegradienten über die entsprechende ortsabhängige Leitfähigkeit der Probe substanz ab.

Das Anlegen elektrischer Potentialdifferenzen in solchen gemischten Leitern erzeugt bei genügend großen chemischen Diffusionskoeffizienten Stöchiometriegradienten und dadurch auch Änderungen der Leitfähigkeit. Die damit verbundenen Widerstandsänderungen als Funktion der Zeit können deshalb zur Messung chemischer Diffusionskoeffizienten ausgenutzt werden.

Im folgenden werden die Grundlagen zur Bestimmung chemischer Diffusionskoeffizienten an Punktelektroden in allgemeiner Form nach Vorschlägen von Rickert <sup>58)</sup> entwickelt. Die Ansätze gelten für Messungen mit kleinen Potentialdifferenzen.

Es sollen binäre bzw. quasi-binäre Verbindungen mit Überwiegender Elektronenleitfähigkeit betrachtet werden, in denen die Teilleitfähigkeit einer Ionensorte die der übrigen Ionen überwiegt. Das durch die übrigen Ionen gebildete starre Teilgitter ist Bezugssystem für die Formulierung der Stromdichten.

### 5-3. Stationärer Zustand an der Punktelektrode

Es soll eine binäre Verbindung  $MX_v$  als gemischter Leiter in der elektrochemischen Zelle (5-I) betrachtet werden. Es soll nur eine Ionensorte beweglich sein; ohne Beschränkung der Allgemeinheit werden im folgenden  $M^{z+}$ -Ionen als bewegliche Ionen behandelt. Es soll also folgende Ungleichheit für die verschiedenen Teilleitfähigkeiten angenommen werden:

$$\sigma_e \gg \sigma_{M^{z+}} \gg \sigma_{X^{z/v}} \quad (5-1)$$

Wie bereits oben begründet, sind an der großflächigen Elektrode das chemische Potential  $\mu_M$  und die Teilleitfähigkeiten  $\sigma_e$ ,  $\sigma_{M^{z+}}$  konstant:

$$\mu_M, \sigma_e, \sigma_{M^{z+}} = \text{const.} \quad (5-2)$$

Als Geometrie der Kontaktfläche zur Punktelektrode wird eine Halbkugelfläche mit dem Radius  $a$  gewählt. In der Umgebung der Punktelektrode sind die Äquipotentialflächen kugelsymmetrisch. Die Ortsabhängigkeit der physikalischen Größen in der Verbindung kann als Funktion des Abstands  $r$  vom Mittelpunkt der Halbkugel dargestellt werden. Dies ist schematisch in Abb. 7 dargestellt.

Die Gegenelektrode befindet sich in einem sehr großen

Abstand  $r'' \gg a$  von der Punktelektrode und man kann zur Vereinfachung  $r'' \rightarrow \infty$  setzen.

Die elektrische Potentialdifferenz  $U$  zwischen den beiden Elektrodengrenzflächen multipliziert mit der Faraday-Konstante  $F$  entspricht der Differenz der elektrochemischen Potentiale  $\eta_e$  der Elektronen zwischen den beiden Elektroden

$$UF = \eta_e'' - \eta_e' \quad (5-3)$$

Die Potentialdifferenz  $U$  führt zunächst zu einem Transport von Elektronen und Ionen, wobei für die Stromdichten der beiden Teilchensorten gilt:

$$j_{M^{z+}} = - \frac{\sigma_{M^{z+}}}{z^2 F^2} \text{grad } \eta_{M^{z+}}' \quad (5-4)$$

$$j_e = - \frac{\sigma_e}{F^2} \text{grad } \eta_e \quad (5-5)$$

Die Stromdichte ist proportional zum Gradienten des elektrochemischen Potentials und zur Teilleitfähigkeit der Ionen bzw. der Elektronen. Für lange Zeiten wird ein stationärer Zustand erreicht, bei dem der Ionenfluß verschwindet, falls die Spannung  $U$  kleiner als die Zersetzungsspannung des gemischten Leiters ist.

$$j_{M^{z+}} = 0 \quad \text{stationär} \quad (5-6)$$

Da die ionische Teilleitfähigkeit einen endlichen Wert  $\sigma_{M^{z+}} \neq 0$  haben soll, folgt aus Gleichung (5-6), daß im stationären Zustand der Gradient des elektrochemischen Potentials in der gesamten Probe verschwindet:

$$\text{grad } \eta_{M^{z+}} = 0 \quad \text{stationär} \quad (5-7)$$

Insbesondere gilt nach Integration von  $r' = a$  bis  $r''$ :

$$\eta_{M^{z+}}'' - \eta_{M^{z+}}' = 0 \quad \text{stationär} \quad (5-8)$$

Darüberhinaus gilt für das elektrochemische Gleichgewicht zwischen Ionen  $M^{z+}$ , Elektronen und neutralen Teilchen  $M$  die folgende Beziehung zwischen den elektrochemischen Potentialen  $\eta_{M^{z+}}$ ,  $\eta_e$  und dem chemischen Potential  $\mu_M$ :

$$\mu_M = \eta_{M^{z+}} + z\eta_e \quad (5-9)$$

Aus (5-9) folgt allgemein:

$$\eta_e'' - \eta_e' = \frac{1}{z} (\mu_M'' - \mu_M') - \frac{1}{z} (\eta_{M^{z+}}'' - \eta_{M^{z+}}') \quad (5-10)$$

Im stationären Zustand ergibt Gleichung (5-8) zusammen mit Gleichung (5-10) in (5-3) eingesetzt:

$$UF = \frac{1}{z} (\mu_M'' - \mu_M') \quad (5-11)$$

Die elektrische Potentialdifferenz  $U$  liegt wegen  $\mu_M'' = \text{const.}$  (5-2) das chemische Potential  $\mu_M'$  direkt an der Phasengrenze zur Punktelektrode im gemischten Leiter  $\text{MX}_V$  fest.

Für den Fall kleiner elektrischer Potentialdifferenzen  $U$  in der Zelle (5-1) kann man die stationäre Verteilung der Konzentration und der Teilleitfähigkeit der Elektronen und des chemischen Potentials  $\mu_M(r)$  herleiten.

Im stationären Zustand trägt wegen Gleichung (5-6) nur die Stromdichte  $j_e$  der Elektronen zur elektrischen Gesamtstromdichte  $i_{\text{ges}}$  bei:

$$i_{\text{ges}} = -F j_e \quad \text{stationär} \quad (5-12)$$

Für die elektrische Stromdichte gilt aufgrund der Kugelsymmetrie:

$$i_{\text{ges}} = \frac{I_{\text{ges}}}{2\pi r^2} \quad (5-13)$$

$I_{\text{ges}}$  ist die ortsunabhängige elektrische Stromstärke.

Setzt man (5-13) für  $i_{\text{ges}}$  in Gleichung (5-12) ein und benutzt (5-5) zur Substitution von  $j_e$ , so ergibt sich:

$$\sigma_e \frac{dn_e}{dr} = \frac{F I_{\text{ges}}}{2\pi r^2} \quad \text{stationär} \quad (5-14)$$

Für den Gradienten des elektrochemischen Potentials der Elektronen wurde der entsprechende Ausdruck in Kugelkoordinaten eingesetzt:

dinaten eingesetzt:

$$\text{grad } n_e = \frac{dn_e}{dr} \quad (5-15)$$

Durch Differentiation von Gleichung (5-9) nach  $r$  und mit Gleichung (5-7) folgt im stationären Zustand:

$$\frac{dn_e}{dr} = \frac{1}{z} \frac{d\mu_M}{dr} \quad (5-16)$$

und man kann (5-14) nach Trennung der Variablen schreiben:

$$\sigma_e d\mu_M = \frac{z F I_{\text{ges}}}{2\pi} \frac{dr}{r^2} \quad (5-17)$$

Die Teilleitfähigkeit  $\sigma_e$  ist innerhalb des stöchiometrischen Existenzbereichs einer festen Verbindung eine stetige Funktion des chemischen Potentials  $\mu_M$ . Man kann für genügend kleine Änderungen des chemischen Potentials eine lineare Näherung ansetzen<sup>58)</sup>:

$$\sigma_e(\mu_M) = \sigma_e'' + \left(\frac{d\sigma_e}{d\mu_M}\right)_{\mu_M''} (\mu_M - \mu_M'') \quad (5-18)$$

Setzt man (5-18) in (5-17) ein, erhält man durch Integration zwischen  $(\mu_M, r)$  und  $(\mu_M'', r'' \rightarrow \infty)$ :

$$\sigma_e''(\mu_M - \mu_M'') + \frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma_e}{d\mu_M}\right)_{\mu_M''} (\mu_M - \mu_M'')^2 = \frac{z F I_{\text{ges}}}{2\pi r} \quad (5-19)$$

Der zweite Summand auf der linken Seite ist gemäß der Voraussetzung kleiner elektrischer Potentialdifferenzen  $U$  klein im Vergleich zum ersten Term und kann in erster Näherung vernachlässigt werden; es ergibt sich:

$$\mu_M(r) - \mu_M'' = \frac{z F I_{\text{ges}}}{2\pi r \sigma_e''} \quad (5-20)$$

Bezieht man die Differenz  $\mu_M(r) - \mu_M''$  der chemischen Potentiale auf die maximale Differenz  $\mu_M'(a) - \mu_M''$  zwischen den beiden Elektrodengrenzflächen, so resultiert:

$$\frac{\mu_M(r) - \mu_M''}{\mu_M' - \mu_M''} = \frac{a}{r} \quad (5-21)$$

Für die elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_e(r)$  erhält man aus Gleichung (5-21) mit Gleichung (5-18):

$$\frac{\sigma_e(r) - \sigma_e''}{\sigma_e' - \sigma_e''} = \frac{a}{r} \quad (5-22)$$

und bei konstanter elektrischer Beweglichkeit  $u_e$  der Elektronen gilt ein Ausdruck dieser Form auch für die stationäre Konzentrationsverteilung der Elektronen:

$$\frac{c_e(r) - c_e''}{c_e' - c_e''} = \frac{a}{r} \quad (5-23)$$

Zusammenfassend ergibt sich bei genügend kleinen elektrischen Potentialdifferenzen  $U$  in der Kette (5-I) eine einfache Abhängigkeit des chemischen Potentials  $\mu_M$  und des elektrochemischen Potentials der Elektronen  $\eta_e$ , sowie der Leitfähigkeit und der Konzentration der Elektronen vom reziproken Radius  $1/r$  um die Punktelektrode, wie in Abb. 8 schematisch dargestellt.

Die Voraussetzung kleiner elektrischer Potentialdifferenzen  $U$  ist, wie aus den Gleichungen (5-11) und (5-18) folgt, äquivalent zur Bedingung:

$$|\sigma_e' - \sigma_e''| \ll \sigma_e'' \quad (5-24)$$

d.h. die Leitfähigkeit an der Punktelektrode  $\sigma_e'$  sollte nur wenig (z.B.  $< 10\%$ ) vom Ausgangswert  $\sigma_e''$  der ungestörten Probe abweichen.

#### 5-4. Chemischer Diffusionskoeffizient und 2. Fick'sches Gesetz

Die Teilchenstromdichten  $j_{M^{z+}}$  und  $j_e$  werden zunächst als Funktion des chemischen Potentialgradienten  $d\mu_M/dr$  und der elektrischen Gesamtstromdichte  $i_{\text{ges}}$  ausgedrückt. Durch Differentiation von Gleichung (5-9) nach  $r$  ergibt sich:

$$\frac{d\mu_M}{dr} = \frac{dn_{M^{z+}}}{dr} + z \frac{dn_e}{dr} \quad (5-25)$$

Die elektrische Stromdichte setzt sich im allgemeinen Fall aus den Anteilen der beiden Teilchensorten Elektronen und Ionen zusammen:

$$i_{ges} = F(z j_{M^{z+}} - j_e) \quad (5-26)$$

Mit den Gleichungen (5-25) und (5-26) können die Gradienten der elektrochemischen Potentiale in den Gleichungen (5-4) und (5-5) für die Teilchenstromdichten eliminiert werden und man erhält:

$$j_{M^{z+}} = - \frac{\sigma_e \sigma_{M^{z+}}}{(\sigma_e + \sigma_{M^{z+}}) z^2 F^2} \frac{d\mu_M}{dr} + \frac{\sigma_{M^{z+}}}{\sigma_e + \sigma_{M^{z+}}} \frac{i_{ges}}{zF} \quad (5-27)$$

$$j_e = - \frac{\sigma_e \sigma_{M^{z+}}}{(\sigma_e + \sigma_{M^{z+}}) z^2 F^2} \frac{d\mu_M}{dr} - \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_{M^{z+}}} \frac{i_{ges}}{F} \quad (5-28)$$

Statt des chemischen Potentials  $\mu_M$  der Teilchen M wählt man gewöhnlich deren Konzentration  $c_M$  als Variable, die identisch mit der Konzentration der Ionen  $c_{M^{z+}}$  ist:

$$\frac{d\mu_M}{dr} = \frac{d\mu_M}{dc_M} \cdot \frac{dc_M}{dr} \quad (5-29)$$

Die Zeitabhängigkeit der lokalen Teilchenkonzentrationen  $c_i(r,t)$  mit  $i = e, M^{z+}$  wird durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \text{div } j_i \quad (5-30)$$

Für Kugelsymmetrie kann man den Differentialoperator "div" durch den folgenden Ausdruck in Kugelkoordinaten ersetzen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_i) \quad (5-31)$$

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, soll die Änderung der Leitfähigkeiten  $\sigma_e, \sigma_{M^{z+}}$  klein gegen deren Anfangswerte sein. Bei der Anwendung des Operators in (5-31) auf die Ausdrücke (5-27) und (5-28) für die beiden Stromdichten sollen für die Leitfähigkeiten in erster Näherung die Anfangswerte eingesetzt werden:

$$\sigma_e(r,t) = \sigma_e''; \quad \sigma_{M^{z+}}(r,t) = \sigma_{M^{z+}}'' \quad (5-32)$$

Gleiches gilt für die Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration

$$\frac{d\mu_M}{dc_M} = \left( \frac{d\mu_M}{dc_M} \right) c_M'' \quad (5-33)$$

Für die elektrische Gesamtstromdichte verschwindet wegen der durch Gleichung (5-13) gegebenen Radiusabhängigkeit die Divergenz "div  $i_{ges}$ ":

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{i_{ges}}{2\pi r^2} \right) = 0 \quad (5-34)$$

Einsetzen von Gleichung (5-27) bzw. (5-28) in die Kontinuitätsgleichung (5-31) unter Benutzung von (5-29) und (5-32,33,34) ergibt:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\sigma_e \sigma_{M^{z+}}}{(\sigma_e + \sigma_{M^{z+}}) zF^2} \cdot \frac{d\mu_M}{dc_e} \cdot \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_e}{\partial r} \right) \quad (5-35)$$

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = \frac{\sigma_e \sigma_{M^{z+}}}{(\sigma_e + \sigma_{M^{z+}}) z^2 F^2} \cdot \frac{d\mu_M}{dc_M} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_M}{\partial r} \right) \quad (5-36)$$

Falls keine weiteren geladenen Gitterfehler in der Verbindung vorhanden sind und die Anionen ortsfest sind, erhält man aus der Elektroneutralitätsbedingung für die Konzentrationsänderungen der Elektronen und des Metalls bei Stöchiometrieänderung:

$$dc_e = z dc_{M^{z+}} = z dc_M \quad (5-37)$$

Aufgrund von Gleichung (5-37) folgt, daß (5-35) und (5-36) identisch sind. Beide Gleichungen haben die Form des 2. Fick'schen Gesetzes geschrieben in Kugelkoordinaten:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\tilde{D}_M}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (5-38)$$

$\tilde{D}_M$  ist der in Abschnitt 3-1 diskutierte chemische Diffusionskoeffizient:

$$\tilde{D}_M = \frac{\sigma_e \sigma_{M^{z+}}}{(\sigma_e + \sigma_{M^{z+}}) zF^2} \frac{d\mu_M}{dc_e} \quad (5-39)$$

Die vorkommenden Größen in Gleichung (5-39) sind in der oben angegebenen Näherung identisch mit den Ausgangswerten in der ungestörten Probe.

Für den hier betrachteten Fall Überwiegender Elektronenleitung (5-1) kann man (5-39) vereinfachen zu:

$$\tilde{D}_M = \frac{\sigma_{M^{z+}}}{zF^2} \frac{d\mu_M}{dc_e} \quad (5-40)$$

bzw. mit Gleichung (5-37)

$$\tilde{D}_M = \frac{\sigma_{M^{z+}}}{z^2 F^2} \frac{d\mu_M}{dc_M} \quad (5-41)$$

Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Gleichung (3-4) und dem Ausdruck für das chemische Potential als Funktion der Aktivität  $a_M$  <sup>6)</sup>  $\mu_M = \mu_M^0 + RT \ln a_M$  erhält man den Zusammenhang

mit dem Komponentendiffusionskoeffizienten der Ionen  $D_{M^{z+}}$

$$\tilde{D}_M = D_{M^{z+}} \frac{d \ln a_M}{d \ln c_M} \quad (5-42)$$

5-5. Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes

Die Lösung  $c_i(r, t)$  des 2. Fick'schen Gesetzes in Form der Gleichung (5.38) kann für bestimmte Randbedingungen und Anfangsverteilungen abgeleitet werden (59, 60, 61):

Als Anfangsverteilung wird hier die in Gleichung (5-23) gegebene stationäre Konzentrationsverteilung benutzt; für den Fall homogener Proben zur Zeit  $t = 0$  (Kette (5-I) für Zeiten  $t \rightarrow 0$  und  $U = 0$ ) ist die Anfangsverteilung

$$c_e(r, 0) = c_e'' \quad (5-43)$$

Die Randbedingung für Messungen an der Zelle (5-I) ergibt sich aus der Eigenschaft der Elektroden, den Ionenfluß zu blockieren. Es gilt:

$$j_{M^{z+}} = 0 \quad \text{für } r = a, r \rightarrow \infty \quad (5-44)$$

Einsetzen von Gleichung (5-27) unter Benutzen der Gleichungen (5-13) und (5-29) ergibt nach Umstellen:

$$\left(\frac{dc_e}{dr}\right)_{r=a} = \frac{z F I_{ges}}{2\pi\sigma'_e a^2 \left(\frac{d\mu_M}{dc_e}\right) c'_e} \quad (5-45a)$$

$$\left(\frac{dc_e}{dr}\right)_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (5-45b)$$

In Gleichung (5-45a) können die Teileitfähigkeiten  $\sigma'_e$  und die Ableitung des chemischen Potentials  $d\mu_M/dc_M$  gemäß Gleichung (5-32,33) in erster Näherung ersetzt werden durch die konstanten Werte in der ungestörten Probe. Es gilt dann für galvanostatische Versuche ( $I_{ges} = \text{const.}$ ):

$$\frac{dc_e}{dr} = \text{const.} \quad \text{für } r = a \quad (5-46)$$

sowie Zeiten  $t > 0$

Hält man im Experiment stattdessen die elektrische Potentialdifferenz  $U$  konstant, so kann man trotzdem als Randbedingung in erster Näherung Gleichung (5-46) benutzen. Die relative Änderung von  $I_{ges}$  in Gleichung (5-45a) ist nach Voraussetzung sehr klein; sie ist umgekehrt proportional zur Widerstandsänderung, die auf jeden Fall kleiner als die Änderung der Leitfähigkeit  $\sigma'_e$  an der Punktelektrode ist.



**Tab. 5-1: Randbedingung, Anfangsverteilung und Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes für verschiedene experimentelle Bedingungen**

**a) Einschaltmessungen**

(galvanostatisch und potentiostatisch)

$$\left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r=a} = \text{const.}; \quad \left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r \rightarrow \infty} = 0$$

$$c_e(r, 0) = c_e''$$

$$c_e(r, t) = c_e'' + [c_e'(\infty) - c_e''] \frac{a}{r} + [c_e'' - c_e'(\infty)] G(r, t) \cdot \frac{a}{r}$$

**b) Umschaltmessungen**

(galvanostatisch und potentiostatisch)

$$\left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r=a} = \text{const.}; \quad \left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r \rightarrow \infty} = 0$$

$$c_e(r, 0) = c_e'' + (c_e'(0) - c_e'') \frac{a}{r}$$

$$c_e(r, t) = c_e'' + [c_e'(\infty) - c_e''] \frac{a}{r} + [c_e'(0) - c_e'(\infty)] G(r, t) \cdot \frac{a}{r}$$

**c) Ausschaltmessungen**

(Wechselstrom)

$$\left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r=a} = \left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r \rightarrow \infty} = 0$$

$$c_e(r, 0) = c_e'' + [c_e'(0) - c_e''] \frac{a}{r}$$

$$c_e(r, t) = c_e'' + [c_e'(0) - c_e''] G(r, t) \cdot \frac{a}{r}$$

Speziell für Abschaltmessungen wird aus (5-46) wegen

$$I_{\text{ges}} = 0:$$

$$\frac{dc_e}{dr} = 0 \quad \text{für } r = a, t > 0 \quad (5-47)$$

und  $I_{\text{ges}} = 0$

In Tabelle (5-1.) sind die zur Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes verwendeten Anfangs- und Randbedingungen, sowie die Lösung selbst für verschiedene experimentelle Bedingungen zusammengefaßt.

Die Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes für die angegebenen Anfangs- und Randbedingungen lautet <sup>59-61)</sup> allgemein:

$$c_e(r, t) = \frac{a}{r} [c_e'(0) - c_e'(\infty)] G(r, t) + \frac{a}{r} [c_e'(\infty) - c_e''] + c_e'' \quad (5-48)$$

Die Funktion  $c_e(r, t)$  ist in Abb. 9 dargestellt für den Fall von Abschaltmessungen, für die  $c_e'(\infty) = c_e''$  wird.

Die Funktion  $G(r, t)$  hat die folgende Form:

$$G(r, t) = \text{erf}\left(\frac{r-a}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(\frac{r-a}{a} + \frac{\sqrt{Dt}}{a}\right) \text{erfc}\left(\frac{r-a}{2\sqrt{Dt}} + \frac{\sqrt{Dt}}{a}\right) \quad (5-49)$$

$G(r, t)$  hängt also lediglich von den "reduzierten" und dimensionslosen Variablen  $\frac{r-a}{a}$  und  $\frac{\sqrt{Dt}}{a}$  ab; die Funktion hat den Anfangswert  $G(r, 0) = 1$  und geht für lange Zeiten gegen Null:  $G(r, \infty) = 0$ .

Für die Zeit  $t = 0$  erhält man aus (5-48) die Anfangsverteilung

$$c_e(r,0) = \{c_e^i(0) - c_e^{\prime\prime}\} \frac{a}{r} + c_e^{\prime\prime} \quad (5-50a)$$

Die Verteilung  $c_e(r,\infty)$  für Zeiten  $t \rightarrow \infty$  hat die gleiche  $r$ -Abhängigkeit:

$$c_e(r,\infty) = \{c_e^i(\infty) - c_e^{\prime\prime}\} \frac{a}{r} + c_e^{\prime\prime} \quad (5-50b)$$

Eine wichtige Eigenschaft der Lösung  $c_e(r,t)$  in Gleichung (5-48) ist, daß sie sowohl Einschaltmessungen mit  $c_e^i(0) = c_e^{\prime\prime}$  als auch Abschaltmessungen mit  $c_e^i(\infty) = c_e^{\prime\prime}$ , sowie Umschaltmessungen beschreibt, bei denen Spannung oder Strom in der Zelle (5-1) lediglich auf neue konstante Werte geändert werden.

### 5-6. Ohm'scher Widerstand als Funktion der Zeit

Der Widerstand des Elektronenleiters  $MX_V$  in der Zelle (5-1) stellt den eigentlichen Meßwert bei der Messung des chemischen Diffusionskoeffizienten dar. Die Zeitabhängigkeit des Widerstandes kann aus der Lösung des Diffusionsproblems (5-48) abgeleitet werden. Zunächst wird dazu ein allgemeiner Ausdruck für den Ohm'schen Widerstand an der Punktelektrode abgeleitet.

Da die betrachtete feste Verbindung ein guter Elektronenleiter sein soll, ist die elektrische Stromdichte fast ausschließlich durch die Stromdichte der Elektronen gegeben:

$$i_{ges} = -F j_e \quad (5-51)$$

Mit den Gleichungen (5-5) und (5-13) folgt nach Umstellen:

$$\frac{d\eta_e}{dr} = \frac{F I_{ges}}{2\pi r^2 \sigma_e(r)} \quad (5-52)$$

Integration nach Trennung der Variablen  $\sigma_e$  und  $r$  ergibt:

$$UF = \int_{\eta_e^i}^{\eta_e^{\prime\prime}} d\eta_e = \frac{F I_{ges}}{2\pi} \int_a^{\infty} \frac{dr}{\sigma_e(r) r^2} \quad (5-53)$$

Hieraus erhält man durch Vergleich mit dem Ohm'schen Gesetz in der Form  $U = R \cdot I$  den folgenden Ausdruck, der den Ohm'schen Widerstand als Funktion der Leitfähigkeits-"verteilung"  $\sigma_e(r)$  in der Probe wiedergibt:

$$R = \frac{1}{2\pi} \int_a^\infty \frac{dr}{\sigma_e(r) \cdot r^2} \quad (5-54)$$

Speziell für die ungestörte homogene Probe mit  $\sigma_e(r) = \sigma_e''$  ergibt sich

$$R = \frac{1}{2\pi a \sigma_e''} \quad (5-55)$$

Mit der Annahme konstanter elektrischer Beweglichkeit  $u_e$  der Elektronen kann man aus  $c_e(r,t)$  gemäß Gleichung (5-48) direkt durch Multiplizieren mit  $e \cdot u_e$  den entsprechenden Ausdruck für  $\sigma_e(r,t)$  erhalten. Mit Gleichung (5-54) resultiert dann ein Ausdruck für den zugehörigen Widerstand als Funktion der Zeit. Es ist zweckmäßig, das Integral durch die folgende Substitution umzuformen:

$$\text{Substitution: } u = \frac{a}{r}; \quad \frac{dr}{r^2} = -\frac{du}{a} \quad (5-56)$$

Daraus ergibt sich mit (5-54) und (5-48)

$$R = \frac{1}{2\pi a \sigma_e''} \int_0^1 \frac{du}{\left\{ 1 + \frac{\sigma_e'(\infty) - \sigma_e''}{\sigma_e''} u + \frac{\sigma_e'(0) - \sigma_e'(\infty)}{\sigma_e''} G(u,t) u \right\}} \quad (5-57)$$

Es gilt nach Voraussetzung (5-24):

$$|\sigma_e' - \sigma_e''| \ll \sigma_e'' \quad (5-24)$$

Die Größen  $u$  und  $G(u,t)$  sind kleiner oder gleich eins.

Man kann deshalb den Integranden in (5-57) entwickeln gemäß der folgenden Reihe:

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - \dots \text{ für } x < 1 \quad (5-58)$$

Für genügend kleine  $x$  kann man die Reihe nach dem ersten linearen Glied abbrechen.

Aus Gleichung (5-57) erhält man:

$$R = \frac{1}{2\pi a \sigma_e''} \int_0^1 du \left\{ 1 - \frac{\sigma_e'(\infty) - \sigma_e''}{\sigma_e''} u - \frac{\sigma_e'(0) - \sigma_e''}{\sigma_e''} G(u,t) u \right\} \quad (5-59)$$

Zur Zeit  $t = 0$  gilt dann:

$$R(0) = \frac{1}{2\pi a \sigma_e''} \left( 1 - \frac{\sigma_e'(0) - \sigma_e''}{2\sigma_e''} \right) \quad (5-60)$$

im anderen Fall für  $t \rightarrow \infty$ :

$$R(\infty) = \frac{1}{2\pi a \sigma_e''} \left( 1 - \frac{\sigma_e'(\infty) - \sigma_e''}{2\sigma_e''} \right) \quad (5-61)$$

Eine übersichtlichere Darstellung der Zeitabhängigkeit des Widerstands erhält man, wenn man zur relativen Widerstandsänderung übergeht. Sie wird hier definiert als:

$$\Delta R_{rel}(t) = \frac{R(t) - R(\infty)}{R(0) - R(\infty)} \quad (5-62)$$

Einsetzen der Ergebnisse aus den Gleichungen (5-59, 60, 61) ergibt :

$$\Delta R_{rel}(t) = \frac{\int_0^1 G(u,t) u \, du}{\int_0^1 u \, du} = 2 \int_0^1 G(u,t) u \, du \quad (5-63)$$

Der Vorteil dieser Größe ist, daß die probenspezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma_e$  nicht mehr auftauchen. Die relative Widerstandsänderung nach Gleichung (5-63) beschreibt bei Gültigkeit der Voraussetzungen Experimente an Proben mit verschiedenen Leitfähigkeiten.

Das Integral in Gleichung (5-63) ist nicht geschlossen lösbar; es kann aber leicht numerisch oder graphisch gelöst werden.

Abb. 10 zeigt die relative Widerstandsänderung  $\Delta R_{rel}$  als Funktion der Wurzel aus der reduzierten Zeit  $\sqrt{Dt}/a$ . Sie wurde sowohl durch graphische als auch durch numerische Integration (16-Punkte-Gauß-Verfahren) berechnet.

In Tab. 5-2. ist die Funktion  $\Delta R_{rel}$  für einige Werte von  $\sqrt{Dt}/a$  angegeben.

Tab. 5-2. Berechnete relative Widerstandsänderung  $\Delta R_{rel}(t)$  für verschiedene Werte  $\frac{\sqrt{Dt}}{a}$

$\frac{\sqrt{Dt}}{a}$	$\Delta R_{rel}(t) = \frac{R(t) - R(\infty)}{R(0) - R(\infty)}$
0,0	1,000
0,2	0,952
0,4	0,868
0,6	0,785
0,8	0,710
1,0	0,644
1,2	0,587
1,4	0,539
1,6 *)	0,496
1,8	0,460
2,0	0,428
2,5	0,363
3,0	0,315
4,0	0,248
5,0	0,205
7,0	0,152
9,0	0,119
11,0	0,098

\*)  $t_{1/2} = 2,56 \frac{a^2}{D}$  ("Halbwertszeit")

Für lange Zeiten wurde die folgende Näherungsfunktion für  $\Delta R_{rel}(t)$  gefunden:

$$\Delta R_{rel}(t) = 1 - \exp\left(-\frac{2a}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \quad (5-64)$$

$$\text{gültig für } t > 4 \frac{a^2}{D}$$

Beide Funktionen sind in Abb. 11 dargestellt.

Die obige Näherungsfunktion erleichtert die Auswertung der experimentellen Ergebnisse. Eine Auftragung von

$\ln(|R(t) - R(0)|)$  gegen  $1/\sqrt{t}$  sollte für Zeiten  $t > 4a^2/D$  eine Gerade ergeben mit der Steigung  $m = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{a}{\sqrt{D}}$  und dem Achsenabschnitt  $\ln(|R(0) - R(\infty)|)$ . Man kann so auf den Endwert  $R(\infty)$  extrapolieren und aus der Steigung bei bekanntem Radius  $a$  der Punktelektrode den chemischen Diffusionskoeffizienten bestimmen.

### 5-7. Temperaturerhöhung an der Punktelektrode (Joule'sche Wärme)

Mit dem elektrischen Strom durch den Kontakt Punktelektrode / gemischter Leiter wird eine vom Widerstand der Zelle abhängige elektrische Leistung zugeführt, die im Bereich um die Punktelektrode in Form von Joule'scher Wärme frei wird und zu einer Temperaturerhöhung führt. Die Größe dieser Temperaturerhöhung wird von der Wärmeleitfähigkeit der Proben substanz und der Möglichkeit abhängen, die entstandene Wärme schnell abzutransportieren.

Die Anwendbarkeit der geschilderten Methode zur Messung chemischer Diffusionskoeffizienten hängt davon ab, wie groß die Temperaturerhöhung bei den im Experiment auftretenden elektrischen Leistungen ist.

Deshalb soll im folgenden ein Ausdruck hergeleitet werden, mit dem eine obere Grenze für die Temperaturerhöhung bei kleinen Spannungen und Strömen in der Zelle (5-I) abgeschätzt werden kann. Es soll der stationäre Zustand betrachtet werden, bei dem die pro Volumenelement und Zeit entstehende Joule'sche Wärme gerade vollständig durch den Wärme fluß im stationären Temperaturgradienten abgeführt wird.

Die pro Volumenelement  $dV = 2\pi r^2$  und Zeitintervall  $dt$  zugeführte Wärmemenge  $d^2Q$  ist

$$\left(\frac{d^2Q}{dV dt}\right)_1 = \frac{I_{ges}}{2\pi r^2 F} \frac{dn_e}{dr} \quad (5-65)$$

Den Gradienten  $dn_e/dr$  kann man mit den Gleichungen (5-5) und (5-13) ersetzen und man erhält:

$$\left(\frac{d^2 Q}{dV dt}\right)_1 = \frac{I_{ges}^2}{4\pi^2 r^4 \sigma_e} \quad (5-66)$$

Die durch den Wärmefluß aus dem Volumen  $dV$  in der Zeit  $dt$  abtransportierte Wärmemenge ist gleich der negativen Divergenz der Wärmestromdichte  $j_Q$ :

$$\left(\frac{d^2 Q}{dV dt}\right)_2 = -\text{div } j_Q = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_Q) \quad (5-67)$$

Im stationären Zustand, d.h. bei stationärer Temperaturverteilung, muß die Summe über beide Beiträge gemäß (5-66) und (5-67) Null ergeben:

$$\left(\frac{d^2 Q}{dV dt}\right)_1 + \left(\frac{d^2 Q}{dV dt}\right)_2 = 0 \quad (5-68)$$

und man erhält die folgende Gleichung:

$$\frac{I_{ges}^2}{4\pi^2 r^2 \sigma_e} = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j_Q) \quad (5-69)$$

Integration zwischen  $r = \infty$  und  $r$  ergibt

$$\frac{I_{ges}^2}{4\pi^2 \sigma_e r} = C - r^2 j_Q \quad (5-70)$$

wobei die Integrationskonstante  $C$  der Grenzwert des Produkts  $r^2 j_Q$  für  $r \rightarrow \infty$  ist.

Für die Wärmestromdichte gilt das 1. Fourier'sche Gesetz mit der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ :

$$j_Q = -\kappa \frac{dT}{dr} \quad (5-71)$$

Setzt man (5-71) in (5-70) ein und integriert nach Umstellen des Ausdrucks über  $r$  in den Grenzen  $r \rightarrow \infty$  und  $r$ , so erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta T(r) &= T(r) - T(\infty) \\ &= \int_{\infty}^r \left( \frac{I_{ges}^2}{4\pi^2 \sigma_e \kappa} \cdot \frac{1}{r^3} - \frac{C}{\kappa r^2} \right) dr \end{aligned} \quad (5-72)$$

bzw.

$$\Delta T(r) = \frac{C}{\kappa} \cdot \frac{1}{r} - \frac{I_{ges}^2}{8\pi^2 \sigma_e \kappa} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (5-73)$$

Die Konstante  $C$  muß durch eine geeignete Randbedingung festgelegt werden.

Nimmt man an, daß direkt an der Kontaktfläche die entsprechende Wärme immer in das Metall der Punktelektrode abgeleitet werden kann, so gilt im Extremfall  $\Delta T(r=a) = 0$ . Mit dieser Bedingung ergibt sich folgende Temperaturverteilung aus (5-73):

$$\Delta T(r) = \frac{I_{ges}^2}{8\pi^2 \sigma_e \kappa a} \cdot \frac{(r-a)}{r^2} \quad (5-74)$$

mit der maximalen Temperaturerhöhung bei  $r = 2a$ :

$$\Delta T_{\max} = \frac{I_{\text{ges}}^2}{32\pi^2 \sigma_e \kappa a^2} \quad (5-76)$$

Nimmt man stattdessen an, daß keine Wärme in die Punktelektrode hinein abfließt, so ist das Maximum der Temperaturerhöhung bei  $r = a$ . Es ergibt sich die folgende Temperaturverteilung:

$$\Delta T(r) = \frac{I_{\text{ges}}^2}{8\pi^2 \sigma_e \kappa a} \left( \frac{2r - a}{r^2} \right) \quad (5-77)$$

mit dem Maximalwert

$$\Delta T_{\max} = \frac{I_{\text{ges}}^2}{8\pi^2 \sigma_e \kappa a^2} \quad (5-78)$$

Die tatsächliche Temperaturerhöhung an der Punktelektrode dürfte zwischen den beiden Extremwerten nach den Gleichungen (5-76) und (5-78) liegen.

Mit der Gleichung (5-55) für den Widerstand der Punktelektrode (für  $I \rightarrow 0$ ) kann man (5-76) und (5-78) noch weiter vereinfachen:

$$r = 2a: \Delta T_{\max} = \frac{P_{\text{elektr.}}}{16\pi\kappa a} \quad (5-79)$$

bzw.

$$r = a: \Delta T_{\max} = \frac{P_{\text{elektr.}}}{4\pi\kappa a} \quad (5-80)$$

$P_{\text{elektr.}}$  bezeichnet dabei die zugeführte elektrische Leistung. Setzt man  $P_{\text{elektr.}} = U^2/R$  und für den Widerstand  $R$  den Ausdruck gemäß Gleichung (5-55) ein, erhält man eine weitere Form der Gleichungen (5-76) und (5-78):

$$r = 2a: \Delta T_{\max} = \frac{\sigma U^2}{8 \kappa} \quad (5-81)$$

$$r = a: \Delta T_{\max} = \frac{\sigma U^2}{2 \kappa} \quad (5-82)$$

In dieser Form wurden sie bereits von R. Holm<sup>75)</sup> bei der allgemeinen Diskussion von Temperaturerhöhungen an elektrischen Kontakten benutzt.

Mit den Daten für  $\text{Cu}_2\text{S}$  bei  $25^\circ\text{C}$  gemäß den Tabellen 4-1. und 4-2. ergibt sich nach Gleichung (5-81)  $\Delta T_{\max} = 0,01$  grad. bzw. nach Gleichung (5-82)  $\Delta T_{\max} = 0,04$  grad., wenn man für die Spannung  $U = 10$  mV setzt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen am Kupfersulfid kann man deshalb Temperaturerhöhungen an der Punktelektrode vernachlässigen.

6. Experimentelles

6-1. Präparation und Stöchiometriebestimmung des Kupfer-sulfids

Kupfersulfid wurde aus den Elementen durch die Reaktion von Kupfer und Schwefel bei 450°C hergestellt.

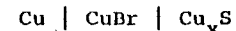
Kupferstäbe (99,995 %, Demetron) von 1-2 cm Länge und Schwefel (Koch-Light), der zuvor nach einem von V. Wartenberg 76) angegebenen Verfahren gereinigt worden war, wurden im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis in einer 15 cm langen Glasampulle unter Vakuum ( $p < 10^{-5}$  Torr) abgeschmolzen und etwa drei bis vier Tage bei 450°C getempert. Nach langsamem Abkühlen erhielt man einen je nach Stöchiometrie grauschwarzen bis blauschwarzen Kupfersulfidstab, der innen hohl war. Das Kupfersulfid wurde gemörsert, zu Tabletten gepreßt und erneut bei etwa 400°C getempert. Die so erhaltenen Proben wurden unter Stickstoff aufbewahrt.

Die Stöchiometrie, d.h. das Verhältnis x der Molzahlen von Kupfer und Schwefel im Kupfersulfid gemäß der Formel  $Cu_xS$  kann durch sorgfältige Einwaage der Elemente Kupfer und Schwefel bei der Herstellung mit einer relativen Genauigkeit von  $\pm 1$  % festgelegt werden. Da der stöchiometrische Existenzbereich, d.h. die Differenz zwischen maximalem und minimalem Wert von x für monoklines Chalkosit sehr klein ist 65, 68), sind größere Genauigkeiten

von  $\pm 0,1$  % bei der Stöchiometriebestimmung notwendig, um Daten des monoklinen Chalkosits, insbesondere Stöchiometrieabhängigkeiten zu messen.

Zwei Methoden wurden dazu benutzt. Die elektrische Leitfähigkeit des Kupfersulfids als Funktion der Stöchiometrie ist sehr genau bekannt 86, 87) (Abb. 4 und 5). Die Stöchiometrie kann deshalb durch Messung der Leitfähigkeit einer Kupfersulfidprobe mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden. Die Leitfähigkeit des Kupfersulfids bei verschiedenen Temperaturen wurde nach dem van-der-Pauw-Verfahren 46, 47, 87) an dünnen  $Cu_xS$ -Tabletten gemessen. Als Kontakte wurden vier Platinnadeln verwendet.

Eine zweite Methode erlaubt neben der Bestimmung einer unbekanntes Stöchiometrie auch die Einstellung einer Kupfersulfidprobe auf eine gewünschte Stöchiometrie. Dabei wird die folgende galvanische Kette bei Temperaturen zwischen 300°C und 460°C verwendet:



Die EMK dieser Kette ist bei konstanter Temperatur eine Funktion der Stöchiometrie x des Kupfersulfids und kann, da dieser Zusammenhang bekannt und von etlichen Autoren gemessen worden ist 84, 93-95), zur Stöchiometriebestimmung des Kupfersulfids ausgenutzt werden. Darüberhinaus kann die Stöchiometrie gezielt durch coulometrische Titration,



d.h. den Fluß bestimmter Ladungsmengen durch die obige Kette, verändert werden, da durch das ionenleitende Kupferbromid nur  $\text{Cu}^+$ -Ionen transportiert werden.

Es zeigte sich allerdings, daß die Verwendung dieser Kette zur Stöchiometriebestimmung nicht ganz unproblematisch ist, da während des Aufheizens und Abkühlens unter Umständen metastabile Phasen des Kupfersulfids entstehen.

Die Stöchiometriebestimmung wurde daher nach beiden erwähnten Methoden mit dem Schwerpunkt auf der Leitfähigkeitsmessung durchgeführt.

## 6-2. Meßzelle

Zur Durchführung der Messungen des Ohm'schen Widerstands an einer Punktelektrode als Funktion der Zeit war eine Meßzelle nötig, die eine sichere und erschütterungsfreie Halterung der Punktelektrode und einen konstanten Druck auf die Punktelektrode gewährleistet. Aus diesem Grund wurde die in Abb. 12 gezeigte Meßzelle konstruiert. Die Punktelektrode und die  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Tablette ( $\varnothing$  8 mm, Dicke 3-5 mm) befinden sich in Halterungen aus Teflon, die fest in die jeweiligen Metallscheiben aus Messing einge-

paßt sind. Die Punktelektrode besteht aus einem Platindraht von 0,5 mm Durchmesser, der an einem Ende zu einer feinen Spitze geschliffen ist. Sie wird über eine Schraube mit sehr feinem Gewinde (0,3 mm pro Umdrehung) auf die  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Tablette gedrückt. Der Kontaktradius hängt stark vom Andruck der Punktelektrode auf die Tablette ab.

In den Messungen lagen die Werte für den Kontaktradius der Punktelektrode zwischen 0,1 und 0,03 mm.

Die Größe des Kontaktradius kann ermittelt bzw. kontrolliert werden, wenn der Widerstand an der Punktelektrode gemessen wird und gleichzeitig die Leitfähigkeit der Tablette bekannt ist. Es gilt nach Gleichung (5-55):

$$a = \frac{1}{2\pi\sigma R}$$

Dieser Zusammenhang gilt bei halbkugelförmiger Kontaktfläche an der Punktelektrode. Lichtmikroskopische Betrachtung der Auflagepunkte der Punktelektroden zeigte, daß die bei der Auswertung zugrunde gelegte Halbkugelgeometrie eine gute Näherung an die reale Kontaktgeometrie darstellt. Verformungen der Metallspitzen, insbesondere ein Abflachen an den Punktelektroden, sind besonders mit weichen Metallen bei stärkerem Andrücken zu erwarten. Die Kontaktfläche wird sich in solchen Fällen der Form einer Scheibe annähern.

Die Proben-tablette kann in der gezeigten Anordnung seitlich, also in der Ebene senkrecht zur Punktelektrode, ver-

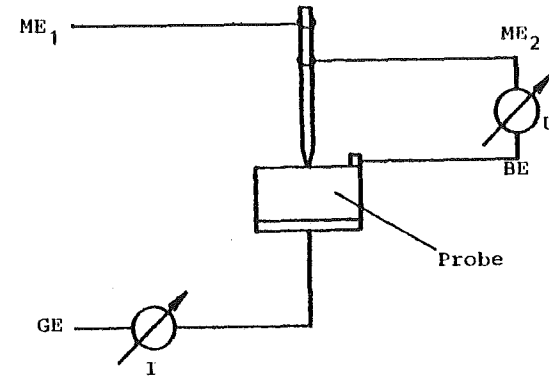
schoben werden, so daß an verschiedenen Auflagepunkten auf der Tablette gemessen werden kann.

Neben der Punktelektrode auf der Stirnseite der Tablette, die die Meßelektrode darstellt, ist am Rand ein Platindraht zwischen Halterung und Tablette eingeklemmt, der als Bezugselektrode benutzt wird, um Kontaktspannungen an der Gegenelektrode sowie den Widerstand der Zuleitungen zu umgehen; aus dem gleichen Grund ist die Punktelektrode mit zwei Zuleitungen versehen, von denen eine genau wie die Bezugselektrode zur stromlosen Spannungsmessung benutzt wird.

Auf der flachen Unterseite der Tablette befindet sich die Gegenelektrode, die entweder aus einem dünnen Platinblech besteht, das an die Tablette gedrückt wird, oder durch Aufspütern einer dünnen Platinschicht auf die Tablette aufgebracht wird.

### 6-3. Meßprinzip

Die geschilderte Kontaktierung der Probenplatte entspricht folgendem Schema:



Meßanordnung (schematisch)

Der Quotient aus der Spannung  $U$  zwischen den stromlosen Kontakten  $ME_2$  und  $BE$  geteilt durch den Strom  $I$ , der zwischen den anderen beiden Kontakten  $ME_1$  und  $GE$  durch die Probe fließt, ergibt den Ohm'schen Widerstand an der Punktelektrode. Wenn die Kontaktstelle der Bezugselektrode zur Probe hinreichend weit von der Punktelektrode entfernt ist, hängt der gemessene Widerstand nur noch unwesentlich vom Abstand zwischen Bezugs- und Punktelektrode ab. Im Experiment lagen hier z.B. Abstände von  $d_{BE-ME} > 1 \text{ mm}$  und Kontaktradien der Punktelektrode  $a = (8 \pm 2) \cdot 10^{-2} \text{ mm}$  vor. In einem solchen Fall ist die bei der Ableitung der theoretischen Beziehungen in Abschnitt 5 gemachte Näherung

$r \rightarrow \infty$  für die Position der Bezugselektrode relativ zur Punktelektrode vernünftig.

Das Meßprinzip besteht darin, den oben definierten Widerstand nach Änderung der anliegenden elektrischen Potentialdifferenz in der Zelle als Funktion der Zeit zu verfolgen. Hierzu wurden drei verschiedene Meßvarianten durchgeführt, deren Prinzip in den Abbildungen 13, 14 und 15 verdeutlicht wird.

a) Galvanostatisch ( $I = \text{const.}$ ), Abb. 14:

Mit einem Galvanostaten (Knick-Präzisionsstromgeber; Jaissle T-1000) wurde ein konstanter Strom  $I$  zwischen  $ME_1$  und GE eingeschaltet ("Einschaltmessung") bzw. auf einen neuen konstanten Stromwert umgeschaltet ("Umschaltmessungen"). Die Spannung  $U_{ME2-BE}$ , die proportional zum Ohm'schen Widerstand ist, wurde als Funktion der Zeit nach Ein- bzw. Umschalten des Stromes gemessen.

b) Potentiostatisch ( $U = \text{const.}$ ), Abb. 13:

Über einen Potentiostaten (Wenking POS 73) wird eine konstante Spannung  $U$  zwischen  $ME_2$  und BE eingeschaltet bzw. auf einen neuen konstanten Spannungswert umgeschaltet. Der dazu nötige vom Potentiostaten gelieferte Strom  $I$  zwischen  $ME_1$  und GE ist dann umgekehrt proportional zum Widerstand  $R$  der Zelle, dessen zeitliche Änderung ausgewertet werden soll.

c) Wechselstrom, Abb. 15:

Bei Abschaltmessungen, bei denen die (Gleich-)Spannung  $U$  der Zelle im stationären Zustand abgeschaltet wird, wurde der sich ändernde Widerstand durch eine Wechselstrommessung mit sehr kleinen Amplituden ( $< 2 \text{ mV}$ ) und konstanter, hoher Frequenz ( $> 200 \text{ Hz}$ ) verfolgt. Hierzu wurde ein reiner Wechselstrom über einen Galvanostaten (Wenking POS 73, galvanostatisch betrieben) zwischen  $ME_1$  und GE angelegt. Als Sollspannungsgeber diente der Generator eines Lock-in-Verstärkers (Solartron 1172); die gelieferte Spannung von  $\pm 10 \text{ mV}$  (eff.) legte zusammen mit dem einstellbaren Regelwiderstand im Galvanostaten die Stromamplitude  $\pm I$  fest. Am Lock-in-Verstärker wurden über getrennte Eingänge sowohl die Spannung  $U_{ME2-BE}$  als auch eine dem jeweiligen Strom  $I$  proportionale Spannung  $U_I$  gemessen und der Quotient  $U_{ME2-BE}/U_I$  aus beiden Spannungen gebildet. Dieser Quotient ist bis auf einen konstanten Faktor gleich der Impedanz der Zelle und wurde als Funktion der Zeit auf einem Schreiber aufgezeichnet. Der Nachteil bei der Verwendung des Lock-in-Verstärkers ist der relativ große Zeitbedarf für die Einzelmessung (ein Meßwertepaar  $U_{ME2-BE}$ ,  $U_I$ ), der für Frequenzen um  $100 - 500 \text{ Hz}$  bei etwa  $0,3 - 0,5 \text{ sec}$  pro Meßpunkt liegt. Die in Abschnitt 5 entwickelte Theorie schließt die Auswertung der Widerstandsänderungen bei allen drei geschilderten Meßvarianten ein. Die Varianten (a) und (b), die keinen Wechselstrom benutzten, sind für Messungen relativ schneller Widerstandsänderungen im

Sekundenbereich und darunter besonders geeignet, während Abschaltmessungen unter Benutzen von Wechselstrom vom Standpunkt der Theorie her günstiger sind: Randbedingung und Konzentrationsverteilung für  $t \rightarrow \infty$  gelten dann exakt, Polarisationserscheinungen sind weitgehend vermeidbar.

#### 6-4. Durchführung der Messungen

Die in den Messungen benutzte Meßzelle (Abb. 12) befand sich während der Messungen in einem auf  $\pm 0,1$  grad temperierten doppelwandigen Glasgefäß. Die Temperatur wurde mit einem Wasserumlaufthermostat konstant gehalten. Es wurden vier verschiedene Meßtemperaturen benutzt:  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ .

Das Glasgefäß wurde mit gereinigtem Stickstoff während der Messungen gespült.

Da die charakteristischen Zeiten  $\tau = a^2/\tilde{D}_{\text{Cu}}$  in den Experimenten in der Größenordnung von 10 sec und mehr lagen, genügte es, Spannungen bzw. Ströme durch Umschalten am Spannungs- bzw. Stromgeber zu verändern und so den Zeitpunkt  $t = 0$  festzulegen.

Die notwendigen Zeiten für die Beobachtung des Widerstands-Zeit-Verlaufs hängen quadratisch vom Kontaktradius  $a$  der Punktelektrode ab. Von daher ist es zweckmäßig, möglichst kleine Kontaktradien zu benutzen. In den Experimenten lag die Meßdauer zwischen 30 Minuten und 3 Stunden.

Die wesentliche Forderung an die Meßapparatur ist die Genauigkeit von mindestens 0,5 % vom Absolutwert bei der Bestimmung des Widerstandes. Die Widerstandswerte lagen zwischen  $2 \Omega$  und  $0,05 \Omega$ , waren also recht klein wegen der hohen Leitfähigkeit des Kupfersulfids ( $\sigma = 1 - 600 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).

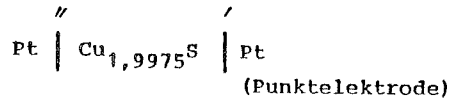
Da die wesentliche Meßgröße die (relative) Änderung des Widerstandes ist, sind Änderungen der Meßspannungen der Größenordnung von 1 mV mit Genauigkeiten von  $\pm 5 - 10 \mu\text{V}$  zu verfolgen. Unter Verwendung einer Kompensationsspannung am Schreiber, mit der die Signalspannung zu Anfang einer Messung bei  $t = 0$  auf  $U_{\text{Sign.}} = 0$  eingestellt wird, und einer entsprechend hohen Verstärkung konnten die Änderungen der Meßgrößen direkt aufgezeichnet werden. Daraus folgt aber auch, daß überlagerte zeitabhängige Thermospannungen und Temperaturschwankungen auf jeden Fall vermieden werden müssen.

7. Meßverfahren: Methodik der Auswertung und Diskussion

7-1. Methodik der Auswertung

In Abschnitt 5 wurde für den Fall kleiner elektrischer Potentialdifferenzen in der Zelle (5-I) gezeigt, daß die Widerstandsänderung zwischen zwei stationären Zuständen vollständig durch Anfangswert  $R(0)$  und Endwert  $R(\infty)$  des Widerstandes, sowie die charakteristische Zeit  $a^2/\tilde{D}_{Cu}$  bestimmt ist.

Abb. 16 zeigt das Ergebnis einer Abschaltmessung bei  $80^\circ C$  an Kupfersulfid der Zusammensetzung  $Cu_{1,9975}S$ . Die zugrundeliegende Zelle ist schematisch:



Die Widerstandsänderung ist wie bei allen durchgeführten Messungen sehr klein und liegt in den meisten Fällen unter 10 % des Anfangswertes  $R(0)$ . Für lange Zeiten  $t$  geht die Widerstandsänderung nur sehr langsam gegen den stationären Endwert (Abb. 10, 16). Die günstigste Darstellung der Meßergebnisse ergibt sich, wenn man die Differenz des jeweiligen Widerstandes  $R(t)$  minus den Anfangswert  $R(0)$  gegen die Wurzel aus der Zeit  $\sqrt{t}$  aufträgt. Die langsame Widerstandsänderung bei langen Zeiten wird dann mehr oder weniger gestaucht und besser überschaubar. Abb. 17 zeigt die entsprechende Messung nach Abb. 16. Darüberhinaus

sind die Absolutwerte für den Widerstand, also  $R(\sqrt{t})$  angegeben.

Zur weiteren Auswertung kann die Näherung gemäß Gleichung (5-64) für lange Zeiten  $t > 4a^2/\tilde{D}_{Cu}$  benutzt werden. Sie lautet nach Umformen:

$$\ln |R(t) - R(0)| = \ln |R(\infty) - R(0)| - \frac{2a}{\sqrt{\pi \tilde{D}_{Cu}}} t$$

Trägt man den Logarithmus der Differenzen  $R(t) - R(0)$  für lange Zeiten  $t$  gegen  $1/\sqrt{t}$  auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung  $-\frac{2a}{\sqrt{\pi \tilde{D}_{Cu}}}$ . Abb. 18 zeigt das Ergebnis für die oben erwähnte Abschaltmessung. Der stationäre Endwert des Widerstandes  $R(\infty)$  kann aus dem Achsenabschnitt des extrapolierten Geradenverlaufs ermittelt werden. Er ist aus dem Verlauf  $R(t)$  im Experiment nur nach unrealistisch langen Wartezeiten erhältlich.

Aus den so erhaltenen Werten für  $R(\infty)$  und der charakteristischen Zeit  $a^2/\tilde{D}_{Cu}$  sowie dem bekannten Anfangswert  $R(0)$  kann der vollständige Verlauf der zeitlichen Änderung des Widerstandes  $R(t)$  mit Hilfe der Ergebnisse aus Abschnitt 5 berechnet werden.

In Abb. 17 sind die so berechneten Werte ebenfalls eingetragen. Es zeigt sich, daß der experimentell erhaltene Kurvenverlauf durch die angegebene Theorie sehr gut beschrieben werden kann. Das Verhältnis  $a^2/\tilde{D}_{Cu}$  kann aus einer solchen Kurvenanpassung gewöhnlich mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$

angegeben werden. Bei den potentiostatischen bzw. galvanostatischen Messungen wird der Widerstand indirekt über den zeitlichen Verlauf des Stromes  $I(t)$  bzw. der Spannung  $U(t)$  verfolgt. Die in Gleichung (5-62) definierte relative Widerstandsänderung läßt sich in diesen Fällen ausdrücken durch:

$$\Delta R_{rel}(t) = \frac{1/I(t) - 1/I(\infty)}{1/I(0) - 1/I(\infty)} \quad (U = \text{const.})$$

bzw.

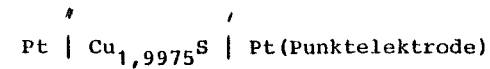
$$\Delta R_{rel}(t) = \frac{U(t) - U(\infty)}{U(0) - U(\infty)} \quad (I = \text{const.})$$

Daraus folgt, daß die oben geschilderte Methodik der Auswertung auch auf Ein- und Umschaltmessungen angewandt werden kann. Insbesondere für lange Zeiten sollte bei potentiostatischen Messungen (Ein-, Umschalten) die Auftragung  $\ln |1/I(t) - 1/I(0)|$  gegen  $1/\sqrt{t}$  eine Gerade ergeben, bei der galvanostatischen Messung die Auftragung  $\ln |U(t) - U(0)|$  gegen  $1/\sqrt{t}$ .

7-2. Vergleich der galvanostatischen, potentiostatischen und Wechselstrommessungen

In Abschnitt (5) wurde abgeleitet, daß in der Näherung sehr kleiner Spannungen  $U$  in der Zelle (5-1) die relative Widerstandsänderung zwischen zwei stationären Zuständen nur von der Größe  $\sqrt{\tilde{D}_{Cu}}/a$  bzw. der daraus gebildeten charakteristischen Zeit  $\tau = a^2/\tilde{D}_{Cu}$  abhängt, gleichgültig, ob konstante Ströme ein- oder umgeschaltet werden, oder ob konstante Spannungen ein- oder umgeschaltet werden oder ob aus einem stationären Zustand abgeschaltet wird.

In den Abbildungen 17, 19, 21, 23 sind Beispiele für Meßergebnisse an der Zelle



bei  $T = 80^\circ C$  und die verschiedenen erwähnten Meßbedingungen gezeigt. Aufgetragen ist jeweils die Differenz  $R(t)-R(0)$  oder eine ihr proportionale Größe gegen die Wurzel aus der Zeit. Die jeweils zugehörige logarithmische Auftragung gegen  $1/\sqrt{t}$  ist in den Abbildungen 18, 20, 22, 24 angegeben. Tabelle (7-1.) zeigt eine Übersicht über erhaltene Werte für den chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_{Cu}$  in  $Cu_{1,9975}S$  bei  $80^\circ C$ . Die Schwankungen im Wert für  $\tilde{D}_{Cu}$  sind zufällige Schwankungen und hängen nicht vom jeweiligen Meßverfahren ab. Die Schwankungen in den Ergebnissen der Ein-

Tab. 7-1.: Meßergebnisse zur chemischen Diffusion in  $\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$  bei  $80^\circ\text{C}$ .  
Vergleich der Ergebnisse nach verschiedenen Varianten des Meßverfahrens.

Meßbedingungen	$R(0)/\Omega$	$R(\infty)/\Omega$	$\frac{a^2}{\tilde{D}_{\text{Cu}}}/\text{s}$	$\tilde{D}_{\text{Cu}}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
<b>Potentiostatisch</b>				
U/mV: 0 + + 7,49	0,468	0,430	15	$5,4 \cdot 10^{-6}$
U/mV: +5,02 + -4,96	0,463	0,613	25	$2,4 \cdot 10^{-6}$
U/mV: -4,96 + -9,97	0,595	0,657	15	$4,7 \cdot 10^{-6}$
<b>Galvanostatisch</b>				
I/mA: 0 + +29,5	0,317	0,286	15	$1,2 \cdot 10^{-5}$
I/mA: +4,32 + -4,90	0,441	0,516	60	$1,3 \cdot 10^{-6}$
I/mA: -9,8 + +9,75	0,617	0,481	19	$3,1 \cdot 10^{-6}$
<b>Wechselstrom</b>				
I/mA: +8,00 + 0	0,756	0,811	10	$2,7 \cdot 10^{-6}$
I/mA: -5,00 + 0	0,905	0,860	4	$5,9 \cdot 10^{-6}$

$$\text{Mittelwert: } \tilde{D}_{\text{Cu}} = (3,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

zelmessungen hängen im wesentlichen von Schwankungen des Kontaktradius  $a$ , allgemein von Veränderungen an der sehr empfindlichen Kontaktfläche der Punktelektrode ab. Die Auswertung einer Einzelmessung ergibt für  $a^2/\tilde{D}_{\text{Cu}}$  Werte mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$ .

Das Ergebnis für den chemischen Diffusionskoeffizienten wird allerdings zusätzlich durch die Genauigkeit bei der Bestimmung des Kontaktradius  $a$  beeinflusst. Zur Bestimmung von  $a$  nach Gleichung (5-55) sind zwei unabhängige Messungen notwendig, nämlich die Messung des Widerstandes an der Punktelektrode (für  $U, I \rightarrow 0$ ) und die Messung der Leitfähigkeit  $\sigma$  des Kupfersulfids. Darüberhinaus begrenzen Änderungen im Andruck der Punktelektrode, Temperaturschwankungen und Veränderungen der Kontaktfläche durch den fließenden Strom die Genauigkeit.

### 7-3. Abhängigkeit von Spannungs- bzw. Stromamplituden

Es ist zu erwarten, daß die erhaltenen Werte für das Verhältnis  $a^2/\tilde{D}_{\text{Cu}}$  von der Spannung bei potentiostatischen bzw. vom Strom bei galvanostatischen Messungen abhängen. Dafür gibt es vor allem zwei Gründe:

- die in Abschnitt 5 angegebenen linearen Näherungen gelten im Grenzfall  $U, I \rightarrow 0$

b) wie im folgenden Abschnitt 8 gezeigt wird, hängt  $\tilde{D}_{Cu}$  deutlich von der Stöchiometrie  $x$  des Kupfersulfids ( $Cu_xS$ ) ab, die sich ja im Bereich um die Punktelektrode als Funktion der Spannung  $U$  ändert.

Tabelle (7-2) zeigt am Beispiel einer potentiostatischen Meßreihe (Umschaltmessungen) die Abhängigkeit der charakteristischen Zeit  $a^2/\tilde{D}_{Cu}$  von der angelegten Gleichspannung. Die Messungen wurden ebenfalls an  $Cu_{1,9975}S$  bei  $80^\circ C$  durchgeführt. Für die angegebene Meßreihe in Tab. (7-2) kann der Kontaktradius als konstant angenommen werden.

Mit abnehmender Spannung, ausgehend von positiven zu negativen Polaritäten der Punktelektrode, sinkt die charakteristische Zeit  $a^2/\tilde{D}_{Cu}$  stark ab. Das bedeutet, daß der chemische Diffusionskoeffizient zunimmt. Dies entspricht qualitativ der beobachteten Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit steigendem Kupfergehalt im Chalkosit, da bei negativer Punktelektrode Kupfer zur Punktelektrode diffundiert.

Bei Spannungen  $|U| > 10$  mV weicht der Widerstand-Zeit-Verlauf an Punktelektroden auf Kupfersulfid allerdings immer stärker von dem theoretisch berechneten Verlauf ab. Das liegt einerseits daran, daß die zugrundeliegende Berechnung für kleine Spannungsamplituden gilt. Darüberhinaus aber zeigen empirische Beobachtungen <sup>87)</sup>, daß bei Spannungen  $|U| > 20-50$  mV im Kupfersulfid direkt am Kontakt zur Punktelektrode Kupfer, Kupferionen und Elektronen nicht mehr

Tab. 7-2.: Meßergebnisse zur chemischen Diffusion in  $Cu_{1,9975}S$  bei  $80^\circ C$ .

Abhängigkeit der Ergebnisse von den angelegten Potentialdifferenzen  $U$  am Beispiel potentiostatischer Umschaltmessungen.

	U/mV:		R/Ω:		$\frac{a^2}{\tilde{D}_{Cu}}$ / sec
	U (t<0)	U (t>0)	R(0)	R(∞)	
1	+10,01	+15,00	0,472	0,373	86
2	+15,00	+10,01	0,380	0,417	66
3	+10,01	+15,01	0,411	0,472	83
4	+ 5,01	+ - 4,96	0,463	0,613	24
5	- 4,96	+ - 9,97	0,595	0,657	15
6	- 9,97	+ -19,95	0,656	0,754	8,7

im elektrochemischen Gleichgewicht sind. Die Leitfähigkeit im Kupfersulfid sinkt am Kontakt mit zunehmend negativer Spannung sehr viel stärker ab, als man aufgrund elektrochemischer Überlegungen, z.B. aus Gleichung (5-11), und dem bekannten Zusammenhang zwischen chemischem Potential  $\mu_{Cu}$  des Kupfers und der Leitfähigkeit des Kupfersulfids <sup>87)</sup> erwartet.



## 8. Meßergebnisse zur chemischen Diffusion im Kupfersulfid und Diskussion

### 8-1. Stöchiometrie- und Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten

Zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten im Kupfersulfid als Funktion von Stöchiometrie und Temperatur wurden überwiegend Abschaltmessungen benutzt, d.h. nach stationärer Polarisation der Zelle Pt' / Cu<sub>x</sub>S / Pt" bei Gleichspannungen zwischen  $\pm 5 - \pm 10$  mV wurde die Gleichspannung abgeschaltet und mit Wechselstrom ( $U_{\text{eff}} < 2$  mV) der Widerstand der Zelle als Funktion der Zeit gemessen. Die Auswertung und Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten erfolgte nach der in Abschnitt 7-1. geschilderten Methode. Für eine bestimmte Stöchiometrie wurden bei einer Temperatur im Durchschnitt drei bis vier Abschaltmessungen durchgeführt. Die in den Abbildungen 25 bis 27 eingetragenen Punkte sind die Mittelwerte solcher Messungen; angegeben ist jeweils auch die geschätzte Streuung der Werte. Eine Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Polarität der Spannung in der Zelle (vor Abschalten) kann innerhalb der Meßgenauigkeit ausgeschlossen werden. Die Abbildungen 25 und 26 zeigen Meßergebnisse für die Stöchiometrieabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_{\text{Cu}}$  in monoklinem Chalkosit bei 20°C bzw. bei 60°C. Die

Diffusionskoeffizienten sind gegen die gemessene Leitfähigkeit der Kupfersulfidproben aufgetragen. Die ebenfalls in den Abbildungen angegebenen Stöchiometrien wurden aus den Meßergebnissen von Schmidt<sup>87)</sup> zum Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Stöchiometrie des Tieftemperaturchalkosits entnommen.

Der chemische Diffusionskoeffizient hängt im monoklinen Chalkosit deutlich von der Stöchiometrie ab. Die höchsten Werte wurden in Kupfersulfid gefunden, das im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer ist (Cu<sub>2,000</sub>S), bei 20°C z.B. ist  $\tilde{D}_{\text{Cu}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für Cu<sub>2,000</sub>S. Mit zunehmendem Kupferdefizit nimmt der chemische Diffusionskoeffizient rasch ab und erreicht ein Minimum bei Stöchiometrien um Cu<sub>1,997</sub>S (z.B.  $\tilde{D}_{\text{Cu}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für Cu<sub>1,9975</sub>S bei 20°C). Mit weiter abnehmendem Kupferdefizit nimmt der chemische Diffusionskoeffizient wieder zu.

Dieses Verhalten wurde bei allen vier Meßtemperaturen (20, 40, 60, 80°C) gefunden. Die Lage des Minimums scheint sich mit zunehmender Temperatur leicht nach höheren Kupfergehalten zu verschieben, die Meßgenauigkeit erlaubt in diesem Punkt allerdings keine eindeutige Aussage.

Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten ist für die Stöchiometrien Cu<sub>1,999</sub>S und Cu<sub>1,9975</sub>S, also monoklines Chalkosit, in Abb. 27 dargestellt in Form der Auftragung  $\log_{10} \tilde{D}_{\text{Cu}}$  gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur 1/T. Die Aktivierungsenergien, mit denen diese

Temperaturabhängigkeiten analog einer Arrhenius-Beziehung beschrieben werden können, nehmen mit steigendem Kupferdefizit zu. Dieses Verhalten folgt auch aus anderen in Abb. 27 nicht gezeigten Meßwerten an anderen Proben. Die Werte der Aktivierungsenergien liegen bei etwa 0,4 eV für Stöchiometrien nahe  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  und  $(0,5 \pm 0,1)$  eV in kupferärmeren Proben  $\text{Cu}_x\text{S}$  mit  $x < 1,998$ .

Darüberhinaus wurde der chemische Diffusionskoeffizient des Kupfers im Djurleit an einer Probe der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$  bei den Temperaturen 20, 40, 60 und 80°C gemessen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 27 dargestellt. Die erhaltenen Werte für  $\tilde{D}_{\text{Cu}}$  liegen etwa eine Größenordnung unter den kleinsten gemessenen Werten für Chalkosit ( $\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$ ). Bei 20°C ergab sich für  $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$   $\tilde{D}_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die aus der Temperaturabhängigkeit gemäß Abb. 27 ermittelte Aktivierungsenergie für die Zusammensetzung  $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$  beträgt  $0,5 \pm 0,1$  eV.

### 8-2. Komponentendiffusionskoeffizient und ionische Teil- leitfähigkeit

Aus dem chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_{\text{Cu}}$  kann nach Gleichung (5-42) der Komponentendiffusionskoeffizient  $D_{\text{Cu}^+}$  berechnet werden:

$$\tilde{D}_{\text{Cu}} = D_{\text{Cu}^+} \frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} \quad (5-42)$$

Mit den in Abschnitt 4-5. hergeleiteten und angegebenen Werten für den Faktor  $d \ln a_{\text{Cu}} / d \ln c_{\text{Cu}}$  ergeben sich die in Tabelle 8-1. angegebenen Werte.

Mit Hilfe der Nernst-Einstein-Gleichung, die mit den Gleichungen (3-3) und (3-4) in der folgenden Form geschrieben werden kann:

$$\sigma_{\text{Cu}^+} = \frac{e^2 c_{\text{Cu}^+}}{kT} D_{\text{Cu}^+} \quad (8-1)$$

ergeben sich die entsprechenden Werte für die Teilleitfähigkeit der Kupferionen  $\sigma_{\text{Cu}^+}$  (Tab. 8-1.). Die Zahlenwerte der Umrechnungsfaktoren in den Gleichungen (5-42) und (8-1) sind in Tabelle 4-2. zusammengefaßt. Die Konzentration der Kupferionen im monoklinen Chalkosit ist  $4,37 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ( $\text{Cu}_{2,00}\text{S}$ ) und im Djurleit  $4,25 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ( $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ ).

Die Teilleitfähigkeit der Kupferionen als Funktion der Stöchiometrie ist ebenfalls in Tabelle 8-1. aufgeführt. Sie ist proportional zum Komponentendiffusionskoeffizienten, da die Konzentration der Kupferionen  $c_{\text{Cu}^+}$  in Gl.(8-1) sich für den betrachteten Stöchiometriebereich nur wenig ändert.

Komponentendiffusionskoeffizient  $D_{\text{Cu}^+}$  und Teilleitfähigkeit  $\sigma_{\text{Cu}^+}$  weisen als Funktion der Stöchiometrie im monoklinen Chalkosit ebenfalls wie der chemische Diffusionskoeffizient Minima auf. Diese Minimalwerte treten für den untersuchten

Temperaturbereich bei der Stöchiometrie  $\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$  auf.

Komponentendiffusionskoeffizient und Teilleitfähigkeit der Kupferionen im Djurleit ( $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$ ) haben in etwa die gleichen Werte wie im Chalkosit der Stöchiometrie  $\text{Cu}_{1,999}\text{S}$ , obwohl der chemische Diffusionskoeffizient im Djurleit ( $\text{Cu}_{1,93}\text{S}$ ) um den Faktor 50 kleiner ist, verglichen mit  $\text{Cu}_{1,999}\text{S}$ . Das liegt daran, daß sich die Umrechnungsfaktoren  $d \ln a_{\text{Cu}} / d \ln c_{\text{Cu}}$  in den beiden Fällen ebenfalls um diesen Faktor unterscheiden (Tab. 4-2.).

Tab. 8-1.: Komponentendiffusionskoeffizient  $D_{\text{Cu}^+}$  und Teilleitfähigkeit  $\sigma_{\text{Cu}^+}$  der Kupferionen in monoklinem Chalkosit und Djurleit

a)  $T = 20^\circ\text{C}$

$\text{Cu}_x\text{S}$	$\tilde{D}_{\text{Cu}}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{Cu}^+}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\sigma_{\text{Cu}^+}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
<u>Chalkosit</u>			
$\text{Cu}_{2,000}\text{S}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cu}_{1,999}\text{S}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
<u>Djurleit</u>			
$\text{Cu}_{1,93}\text{S}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

b)  $T = 60^\circ\text{C}$

$\text{Cu}_x\text{S}$	$\tilde{D}_{\text{Cu}}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{Cu}^+}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\sigma_{\text{Cu}^+}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
<u>Chalkosit</u>			
$\text{Cu}_{2,000}\text{S}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}_{1,999}\text{S}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}_{1,998}\text{S}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cu}_{1,996}\text{S}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
<u>Djurleit</u>			
$\text{Cu}_{1,93}\text{S}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

### 8-3. Fehlordnung im Tieftemperaturchalkosit

Der Komponentendiffusionskoeffizient  $D_{Cu^+}$  kann allgemein dargestellt werden als Funktion der Konzentration  $c_i$  bzw. des Molenbruchs  $x_i$  und des Diffusionskoeffizienten  $D_i$  derjenigen Punktfehlstellen des Kristallgitters, über die die Bewegung der Kupferionen erfolgt. In Verallgemeinerung der Gleichung (3-7) kann man schreiben, falls mehr als eine Fehlstellensorte beteiligt ist:

$$D_{Cu^+} = \sum_i \frac{c_i}{c_{Cu^+}} D_i = \sum_i x_i D_i \quad (8-2)$$

(i = Fehlstellensorte "i")

Änderungen des Komponentendiffusionskoeffizienten können über Gleichung (8-2) mit Änderungen der Konzentration  $c_i$  und des Diffusionskoeffizienten  $D_i$  der Fehlstellen erklärt werden. Der Diffusionskoeffizient  $D_i$  hängt über die Nernst-Einstein-Gleichung (3-4) nur von Temperatur und Beweglichkeit  $u_i$  der Fehlstellen ab.

Die Beweglichkeit einer Fehlstelle "i" im monoklinen Chalkosit kann als annähernd konstant angesehen werden, da die stöchiometrische Breite dieser Phase relativ klein ist und deshalb keine größeren Änderungen der Umgebung einer Fehlstelle im Kristall auftreten.

Die Stöchiometrieabhängigkeit von  $D_{Cu^+}$  wird bei konstanter Temperatur von der Stöchiometrieabhängigkeit der Fehlstel-

lenkonzentration  $c_i$  bestimmt.

Fehlstellenkonzentrationen in reinen, binären Verbindungen weisen als Funktion der Stöchiometrie bei konstanter Temperatur keine Maxima oder Minima auf<sup>6)</sup>. Die Leerstellenkonzentration im Kationenuntergitter einer solchen Verbindung zum Beispiel ist entweder konstant, wenn ihre Konzentration groß gegen die Stöchiometrieabweichung ist, oder sie nimmt mit steigendem Metalldefizit monoton zu. Für Kationen im Zwischengitter gilt das umgekehrte.

Das Minimum des Komponentendiffusionskoeffizienten  $D_{Cu^+}$  im monoklinen Chalkosit läßt sich deshalb nur erklären, wenn eine Bewegung der Kupferionen nach mindestens zwei verschiedenen Mechanismen, d.h. über zwei verschiedene Sorten von Fehlstellen, erfolgt. Im Bereich um das Minimum von  $D_{Cu^+}(x)$  sind die Beiträge aufgrund der beiden Transportmechanismen zum Wert des Komponentendiffusionskoeffizienten von der gleichen Größenordnung.  $D_{Cu^+}$  setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen.

$$D_{Cu^+} = \frac{1}{c_{Cu^+}} (c_1 D_1 + c_2 D_2) \quad (8-3)$$

wobei "1" und "2" zwei verschiedene Sorten von Fehlstellen bezeichnen.

Miyatani<sup>38,40)</sup> nahm an, daß in Analogie zu den Hochtemperaturphasen die ionische Eigenfehlordnung im Tieftemperaturkupfersulfid sehr hoch und die Konzentrationen der ionischen Fehlstellen konstant und unabhängig von der Stöchiometrie

sind; eine solche Annahme kann aufgrund der beobachteten Stöchiometrieabhängigkeit des Komponentendiffusionskoeffizienten nicht aufrecht erhalten werden. Die in der Kristallstruktur des monoklinen Chalkosits enthaltenen strukturellen Leerstellen, unbesetzte trigonale Lücken zwischen den Schwefelplätzen, sind anscheinend geordnet und tragen im wesentlichen nicht zum Transport der Kupferionen bei. Die beobachtete Stöchiometrieabhängigkeit der Fehlstellenkonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  legt nahe, daß ihre Zahlenwerte in der Größenordnung der Stöchiometrieabweichungen liegen und diese nicht wesentlich übersteigen. Für die Stöchiometrie  $\text{Cu}_{1,995}\text{S}$  ergibt sich z.B.  $c_v = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bzw. ein Molenbruch von  $x_v = 2,5 \cdot 10^{-3}$  der gegenüber der idealen Stöchiometrie  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  unbesetzten Kupferplätze. Es liegt dann nahe, für Stöchiometrien zwischen  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  und  $\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$  aus der Abnahme von  $D_{\text{Cu}^+}$  mit steigendem Kupferdefizit auf einen überwiegenden Transport der Kupferionen über einen Zwischengittermechanismus zu schließen, während für höhere Kupferdefizite ein Transport über Leerstellen wahrscheinlich wird, da die Leerstellenkonzentration mit steigendem Kupferdefizit zunimmt. Ein einfaches Fehlordnungmodell, wie es z.B. im Fall der Silberhalogenide oder des Silbersulfids <sup>6)</sup> im Einklang mit experimentellen Ergebnissen aufgestellt werden kann, ist aus den Ergebnissen für monoklines Chalkosit nicht ableitbar. Die Problematik soll an dem folgenden Beispiel gezeigt werden.

Für ein einfaches Modell zur Fehlordnung im Kupfersulfid kann man ausgehen von der folgenden Einbaugleichung



Die Konzentration der Defektelektronen ist nach Hall-Effektmessungen bei 20°C etwa proportional zum Metalldefizit  $\delta = 2-x$  im Kupfersulfid <sup>86)</sup>. Wenn die Konzentration an Kupferionen im Zwischengitter  $[\text{Cu}_i^{\cdot}]$  klein gegen die der Leerstellen  $[v_{\text{Cu}}^{\cdot}]$  ist, gilt die Elektroneutralitätsgleichung:

$$[v_{\text{Cu}}^{\cdot}] = [h^{\cdot}] = \text{const} \cdot \delta \quad (8-5)$$

Das Massenwirkungsgesetz für die Einbaugleichung (8-4) lautet:

$$K = \frac{1}{a_{\text{Cu}} [v_{\text{Cu}}^{\cdot}] [h^{\cdot}]} \quad (8-6)$$

und mit Gleichung (8-5) folgt:

$$a_{\text{Cu}} = \frac{K'}{\delta^2} \quad (8-7)$$

Dem entspricht folgende Stöchiometrieabhängigkeit der EMK E der in Abschnitt 4-5 geschilderten galvanischen Kette  $\text{Cu} | \text{Cu}^{++} || \text{Cu}^{++} | \text{Cu}_x\text{S}$  mit  $x = 2-\delta$ :

$$E = -\text{const.} + \frac{2RT}{F} \ln \delta \quad (8-8)$$

Experimentell ergibt sich aber für Stöchiometrien zwischen  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  und  $\text{Cu}_{1,997}\text{S}$  gemäß Abb. 6 ein linearer Zusammenhang zwischen dem Metalldefizit  $\delta$  und der EMK E:

$$E \sim \delta \quad (8-9)$$

Es erscheint darüberhinaus fraglich, ob die Behandlung von Fehlstellengleichgewichten in Kristallen niedriger Symmetrie wie dem monoklinen Kupfersulfid in der gleichen Form wie für kubische Alkalihalogenide <sup>7)</sup> durchgeführt werden kann. Die Definition von Leerstellen und Zwischengitterteilchen ist im monoklinen Kupfersulfid erschwert wegen der zahlreichen nichtäquivalenten Kupferplätze, die sich sicherlich auch energetisch unterscheiden. Darüberhinaus muß grundsätzlich auch die mögliche Anisotropie des Kupferionentransports berücksichtigt werden. Die Bewegung der Kupferionen innerhalb der hexagonal dichtest gepackten Schwefelschichten senkrecht zur c-Achse kann schneller oder langsamer sein als die Bewegung der Kupferionen senkrecht zu den Schwefelschichten, abgesehen davon, daß die Temperatur- und Stöchiometrieabhängigkeiten verschieden sein können. Die Meßergebnisse dieser Arbeit wurden an polykristallinem, gepreßtem Material erhalten. Es wurden also richtungsunabhängige, gemittelte, chemische Diffusionskoeffizienten gemessen.

#### 8-4. Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

In Tabelle 8-2 sind die Ergebnisse von Miyatani <sup>52)</sup>, Etienne <sup>90)</sup>, Castel und Vedel <sup>91)</sup> und Miyatani und Ishikawa <sup>40)</sup> den eigenen Ergebnissen zum Kupfertransport für einige ausgewählte Stöchiometrien und Temperaturen gegenübergestellt.

Wie den beiden Arbeiten von Miyatani bzw. Miyatani und Ishikawa zu entnehmen ist, haben die Autoren Proben im Stöchiometriebereich zwischen  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  und  $\text{Cu}_{1,999}\text{S}$  untersucht.

Miyatani <sup>38)</sup> erhält z.B. bei  $80^\circ\text{C}$   $\sigma_{\text{Cu}^+} = 1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  gegenüber  $\sigma_{\text{Cu}^+} = 6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  für  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  in dieser Arbeit. Die Auswertung von Miyatani basiert allerdings auf einer angenommenen Beziehung zwischen Aktivität und Konzentration des Kupfers, die nicht den experimentellen Ergebnissen nach Mathieu und Rickert entspricht. Aus Miyatanis Auswertung folgt, daß er folgenden Wert für den Faktor  $d \ln a_{\text{Cu}} / d \ln c_{\text{Cu}}$  benutzt:

$$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = \frac{c_{\text{Cu}^+}}{c_{\text{h}}} > 10^4$$

der höher als der in dieser Arbeit benutzte Wert ist. Miyatanis Werte für die Teilleitfähigkeit der Kupferionen sind deshalb niedriger als die in Tabelle 8-2 aufgeführten eigenen Werte bei der Stöchiometrie  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ .

Tab. 8-2.: Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

T = 15 - 30°C	$\tilde{D}_{Cu}$ $\frac{cm^2}{s^{-1}}$	$D_{Cu^+}$ $\frac{cm^2}{s^{-1}}$	$\sigma_{Cu^+}$ $\frac{\Omega^{-1}}{cm^{-1}}$	Zusammensetzung
Miyatani <sup>52)</sup> , 15°C	.....	.....	$1,3 \cdot 10^{-5}$	wahrscheinlich Cu <sub>2,000</sub> S
Etienne <sup>90)</sup> , 30°C	.....	$2,9 \cdot 10^{-11}$	.....	Chalkosit
Castel, Vedel <sup>91)</sup> , 25°C	$6,7 \cdot 10^{-8}$	.....	.....	Chalkosit
diese Arbeit, 20°C	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Cu <sub>2,000</sub> S
	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Cu <sub>1,9975</sub> S

T = 60 - 100°C	$\tilde{D}_{Cu}$ $\frac{cm^2}{s^{-1}}$	$D_{Cu^+}$ $\frac{cm^2}{s^{-1}}$	$\sigma_{Cu^+}$ $\frac{\Omega^{-1}}{cm^{-1}}$	Zusammensetzung
Miyatani <sup>52)</sup> , 80°C	.....	.....	$1 \cdot 10^{-4}$	wahrscheinlich Cu <sub>2,000</sub> S
Etienne <sup>90)</sup> , 60°C	.....	$1,8 \cdot 10^{-10}$	.....	Chalkosit
Castel, Vedel <sup>91)</sup> , 63°C	$2,3 \cdot 10^{-7}$	.....	.....	Chalkosit
Miyatani, Ishikawa <sup>40)</sup> 100°C	.....	.....	$5 \cdot 10^{-4}$	Chalkosit
diese Arbeit, 60°C	$8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Cu <sub>2,000</sub> S
	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	Cu <sub>1,9975</sub> S
diese Arbeit, 80°C	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Cu <sub>1,999</sub> S
	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Cu <sub>1,9975</sub> S

Die von Castel und Vedel angegebenen Werte des chemischen Diffusionskoeffizienten sind etwa um den Faktor 3 bis 10 kleiner als die in dieser Arbeit gemessenen kleinsten Werte für die Zusammensetzung Cu<sub>1,9975</sub>S. Von den Autoren wurden Messungen an aufgedampften dünnen Cu<sub>x</sub>S-Schichten ausgewertet. Kupfersulfidschichten wachsen beim Aufdampfen häufig epitaktisch mit der c-Achse der hexagonal dichtest gepackten Schwefelatome senkrecht zur Substratoberfläche auf. Möglicherweise sind die Messungen an solchen Schichten durch Anisotropieeffekte beeinflusst.

Von Etienne wurde der Komponentendiffusionskoeffizient der Kupferionen  $D_{Cu^+}$  an einer wachsenden Kupfersulfidschicht bestimmt. Durch die Schicht hindurch herrschte während der Messungen ein Stöchiometriegradient, der wahrscheinlich alle möglichen Stöchiometrien des Chalkosits zwischen Cu<sub>2,000</sub>S bis Cu<sub>1,995</sub>S umfaßte. Für diesen Fall erwartet man Werte, die durch die Stöchiometrie mit dem niedrigsten Diffusionskoeffizienten in dieser Phase bestimmt werden. Vergleicht man die Ergebnisse von Etienne mit den Werten des Komponentendiffusionskoeffizienten für die Stöchiometrie Cu<sub>1,9975</sub>S, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Aktivierungsenergien aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten stimmen ebenfalls sehr gut mit dem von Etienne erhaltenen Wert überein. Etienne gibt für Chalkosit  $E_A = 0,53$  eV für Temperaturen zwischen 30°C und 70°C an, während die eigenen Messungen für Cu<sub>1,9975</sub>S zwischen 20°C und 80°C  $E_A = 0,5$  eV ergaben.

9. Literaturverzeichnis

- 1) C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 11, 139 (1930)
- 2) C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 21, 25 (1933)
- 3) C. Wagner, Z. Physik. Chem. B 32, 447 (1936)
- 4) L.S. Darken, Trans. AIME 175, 184 (1948)
- 5) C. Wagner, Atom Movements, Am. Soc. f. Metals, p. 153, Cleveland, Ohio 1951
- 6) H. Rickert, Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe; Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973
- 7) A.B. Lidiard, Ionic Conductivity, in: Handbuch der Physik, Hrsg. S. Flügge, Band 20; Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957
- 8) Y. Adda, J. Philibert, La Diffusion dans les Solides, I + II; Saclay, Paris 1966
- 9) J.R. Manning, Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals; van Nostrand, London 1968
- 10) D. Shaw (Ed.), Atomic Diffusion in Semiconductors; Plenum Press, London-New York 1973
- 11) C.P. Flynn, Point Defects and Diffusion; Clarendon Press, Oxford 1972
- 12) M.H. Hebb, J. Chem. Phys. 20 (1952) 185 - 190
- 13) C. Wagner, Z. Electrochem. 60 (1956) 4-7
- 14) C. Wagner, Proc. 7th Meet. Int. Comm. on Electrochem. Thermodynam. Kinet., Lindau 1955; Butterworths, London 1957
- 15) H. Rickert, in: Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems, ed. C.B. Alcock; Inst. Min. Metall., London 1968
- 16) R.A. Rapp, D.A. Shores, in: Physicochemical Measurements in Metals Research, ed. R.A. Rapp, 4 (2); Wiley, New York-London 1970
- 17) B.C.H. Steele, in: MTP International Review of Science, Solid State Chemistry, ed. L.E.J. Roberts, Vol. 10; Butterworths, London 1972
- 18) F.A. Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals 3, 2nd ed.; Am. Elsevier, New York 1974
- 19) H.v.Wartenberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 286 (1956) 243
- 20) J.B. Wagner, in: Electrode Processes in Solid State Ionics, Proc. NATO Adv. Study Inst., Ajaccio 1975, ed. M. Kleitz, J. Dupuy, pp. 185-222; D. Reidel, Dordrecht/Boston 1976
- 21) L. Heyne, in: Solid Electrolytes, Topics in Applied Physics, Vol. 21, ed. S. Geller; Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977
- 22) W. Weppner, R.A. Huggins, in: Annual Review of Materials Science, ed. R.A. Huggins, 8 (1978) 269-311
- 23) S. Mrowec, H. Rickert, Z. phys. Chem. N.F. 36 (1963) 329



- 24) K. Weiss, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 73 (1969) 338
- 25) W.F. Chu, H. Rickert, W. Weppner, in: Fast Ion Transport in Solids, ed. W. van Gool, pp. 181-191; Am. Elsevier, New York 1973
- 26) H. Rickert, R. Steiner, Naturw. 52 (1965) 451
- 27) H. Rickert, R. Steiner, Z. phys. Chem. N.F. 49 (1966) 127
- 28) H. Rickert, H. Wagner, R. Steiner, Chem. Ing. Techn. 38 (1966) 618
- 29) H. Rickert, A.A. El Millgy, Z. Metallk. 59 (1968) 635
- 30) K. Weiss, Electrochimica Acta 16 (1971) 201
- 31) L.D. Burke, H. Rickert, R. Steiner, Z. phys. Chem. N.F. 74 (1971) 146
- 32) A.V. Joshi, s. Zitat (25): (1973) S. 173
- 33) J.B. Wagner, s. Zitat (25): (1973) S. 489
- 34) B. Ilschner, J. Chem. Phys. 28 (1958) 1109
- 35) J.B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26 (1957) 1597
- 36) J.W. Patterson, E.C. Bogren, R.A. Rapp, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 752
- 37) I. Yokota, J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 2213
- 38) S. Miyatani, Y. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 8 (1953) 680

- 39) S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 328
- 40) T. Ishikawa, S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan 42 (1977) 159
- 41) S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan 50 (1981) 1595
- 42) Solid State Ionics 3/4 (1981)
- 43) H.K. Henisch, Metal Rectifiers, Oxford 1949
- 44) H.K. Henisch, Rectifying Semiconductor Contacts, Oxford 1957
- 45) W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, van Nostrand, New York 1950
- 46) H.H. Wieder, Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements, Material Science Monographs, 2; Elsevier, New York 1979
- 47) L.J. van der Pauw, Philips Technische Rundschau, 20 (1958/59) 230-234
- 48) R.G. Mazur, D.H. Dickey, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 255
- 49) H. Gerischer, Z. physik. Chem. 158 (1951) 286
- 50) G. Mamantov, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 5323
- 51) P.J. Lingane, Anal. Chem. 36 (1964) 1723
- 52) S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan 11 (1956) 1059

- 53) P. Fabry, M. Kleitz, C. Desportes, J. Solid State Chem. 6 (1973) 230
- 54) J. Fouletier, P. Fabry, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 204
- 55) J. Lohmar, Dissertation, Universität Dortmund 1980
- 56) H. Rickert, Polarisationsmessungen an Spitzenelektroden, Memorandum 1979
- 57) C. Wagner in: Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 4, ed. P. Delahay; Interscience, New York 1966
- 58) H. Rickert, Memorandum 1981
- 59) C. Wagner, Ingenieur-Archiv XIV (1944) 398-409
- 60) H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Oxford 1967
- 61) J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford-London 1967
- 62) N.W. Buerger, Econ. Geol. 36 (1940) 19
- 63) E.H. Roseboom, Econ. Geol. 61 (1966) 641
- 64) W.R. Cook, Ph.D. Dissertation, Case Western Reserve Univ., Jan. 1971
- 65) H.J. Mathieu, H. Rickert, Z. physikal. Chem. NF 79 (1972) 315

- 66) H. Luquet, F. Guastavino, J. Bougnot, J.C. Vaissière, Mat. Res. Bull. 7 (1972) 955
- 67) P. Kubaschewski, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 77 (1973) 74
- 68) R.W. Potter, Econ. Geol. 72 (1977) 1524
- 69) B.J. Skinner, Econ. Geol. 65 (1970) 724
- 70) H.T. Evans, Nature, Phys. Sci. 232 No. 29 (1971) 69-70
- 71) R.W. Potter, H.T. Evans, Jour. Research U.S. Geol. Survey 4 (1976) 205-212
- 72) H.T. Evans, Z. Kristallographie 150 (1979) 299-320
- 73) H.T. Evans, Science 203 (1979) 356
- 74) H.T. Evans, Am. Mineral. 66 (1981) 807-818
- 75) R. Holm, Electric Contacts; Springer, Berlin 1967
- 76) H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956) 243
- 77) N.A. Vlasenko, Ya. F. Kononets, Ukr. Fiz. Zh. 16 (1971) 237-243
- 78) B.J. Mulder, phys. stat. sol. (a) 13 (1972) 79
- 79) F. Guastavino, H. Luquet, J. Bougnot, M. Savelli, Proc. Photov. Power Generation, Hamburg 1974, S. 249, Ed. H.R. Löscher; DGLR, Köln 1974

- 80) R.T. Shuey, *Semiconducting Ore Minerals*, S. 230; Elsevier, Amsterdam-Oxford 1975
- 81) G.B. Abdullaev, Z.A. Aliyarova, E.H. Zamanova, G.A. Asadov, *phys. stat. sol.* 26 (1968) 65
- 82) M.J. Buerger, B.J. Wuensch, *Science* 141 (1963) 276-277
- 83) R. Sadanaga, M. Ohmasa, N. Morimoto, *Mineralogical Journal (Tokyo)* 4 (1965) 275-290
- 84) J.B. Wagner, C. Wagner, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1602
- 85) M. Savelli, J. Bougnot, in: *Solar Energy Conversion S. 213, Topics in Applied Physics, Vol. 31*, Ed. B.O. Seraphin; Springer-Verlag, Berlin 1979
- 86) R. Wagner, *Diplomarbeit, Univ. Dortmund* 1980
- 87) I.E. Schmidt, *Dissertation, Univ. Dortmund* 1981
- 88) H. Nimura, A. Atoda, T. Nakau, *Jap. J. Appl. Phys.* 16 (1977) 403
- 89) K. Okamoto, S. Kawai, *Jap. J. Appl. Phys.* 12 (1973) 1130
- 90) A. Etienne, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 870
- 91) E.D. Castel, J. Vedel, in: *Proceedings Photov. Solar Energy Conf. 1977 (Luxembourg)*; Reidel, Dordrecht 1978
- 92) T. Takahashi, O. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1413
- 93) V. Wehefritz, *Z. Phys. Chem. NF* 26 (1960) 339
- 94) R. Peronne, D. Balesdent, J. Rilling, *Bull. Soc. Chim.* 2 (1972) 457
- 95) J. Mahenc, R. Routié, P. Taxil, *J. Chim. Phys.* 67 (1970) 73
- 96) M. Nagamori, T.R. Ingraham, *Met. Trans.* 2 (1971) 1501-3
- 97) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Kupfer, B1*; Verlag Chemie, Weinheim 1958

Tab. 4-1. <sup>86-89</sup>): Defektelektronen in monoklinem Chalkosit und Djurleit

Stöchiom.	Phase <sup>*</sup> )	$\frac{\sigma_h}{(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})}$	$\frac{c_h}{(\text{cm}^{-3})}$	$\frac{u_h}{(\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1})}$
$\text{Cu}_{2,000}\text{S}$	CC	3-4	$4 \cdot 10^{18}$	$5 \pm 1$
$\text{Cu}_{1,995}\text{S}$	CC	40	$1 \cdot 10^{20}$	2,0
$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$	DJ	300	$2 \cdot 10^{21}$	0,90
$\text{Cu}_{1,93}\text{S}$	DJ	500	$4 \cdot 10^{21}$	0,75

<sup>\*</sup>) CC - monoklines Chalkosit  
DJ - monoklines Djurleit

Tabelle 4-2.	Daten des Kupfersulfids ( $T = 25^\circ\text{C}$ )
Dichte <sup>96)</sup>	$\rho = 5,72 \text{ g/cm}^3$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) $\rho = 5,65 \text{ g/cm}^3$ ( $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ )
Molgewicht:	$M = 159,3 \text{ g/Mol}$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ )
Stöchiometrie <sup>65)</sup> ( $\text{Cu}_x\text{S}$ )	$2,000 > x > 1,995$ (Chalkosit) $1,96 > x > 1,93$ (Djurleit)
Wärmeleitfähigkeit <sup>97)</sup>	$\kappa = 5 \cdot 10^{-3} \text{ J cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-1}$
Konzentration der Kupferionen	$c_{\text{Cu}^+} = 4,37 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) $c_{\text{Cu}^+} = 4,25 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ( $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ )
Umrechnungsfaktoren <sup>65)</sup>	$\frac{d \ln a_{\text{Cu}}}{d \ln c_{\text{Cu}}} = 5,0 \cdot 10^3$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S} - \text{Cu}_{1,997}\text{S}$ ) $= 2,3 \cdot 10^3$ ( $\text{Cu}_{1,996}\text{S}$ ) $= 1,3 \cdot 10^2$ ( $\text{Cu}_{1,96}\text{S} - \text{Cu}_{1,93}\text{S}$ ) $\frac{D_{\text{Cu}^+}}{\sigma_{\text{Cu}^+}} = 3,67 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ( $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$ ) $\frac{D_{\text{Cu}^+}}{\sigma_{\text{Cu}^+}} = 3,77 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ( $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ )

Tab. 5-1: Randbedingung, Anfangsverteilung und Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes für verschiedene experimentelle Bedingungen

a) Einschaltmessungen

(galvanostatisch und potentiostatisch)

$$\left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r=a} = \text{const.}; \quad \left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r+\infty} = 0$$

$$c_e(r,0) = c_e''$$

$$c_e(r,t) = c_e'' + [c_e'(\infty) - c_e''] \frac{a}{r} + [c_e'' - c_e'(\infty)] G(r,t) \cdot \frac{a}{r}$$

b) Umschaltmessungen

(galvanostatisch und potentiostatisch)

$$\left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r=a} = \text{const.}; \quad \left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r+\infty} = 0$$

$$c_e(r,0) = c_e'' + (c_e'(0) - c_e'') \frac{a}{r}$$

$$c_e(r,t) = c_e'' + [c_e'(\infty) - c_e''] \frac{a}{r} + [c_e'(0) - c_e'(\infty)] G(r,t) \cdot \frac{a}{r}$$

c) Ausschaltmessungen

(Wechselstrom)

$$\left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r=a} = \left(\frac{\partial c_e}{\partial r}\right)_{r+\infty} = 0$$

$$c_e(r,0) = c_e'' + [c_e'(0) - c_e''] \frac{a}{r}$$

$$c_e(r,t) = c_e'' + [c_e'(0) - c_e''] G(r,t) \cdot \frac{a}{r}$$

Tab. 5-1a: Verwendete Abkürzungen bei der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes

2. Fick'sches Gesetz (Kugelsymmetrie)

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\tilde{D}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c_e}{\partial r})$$

$c_e(r,t)$  Konzentration der Elektronen als Funktion des Radius  $r$  und der Zeit  $t$

$c_e(r,0)$  "Anfangsverteilung": Konzentration der Elektronen zur Zeit  $t = 0$  in der Probe

$c_e'(t)$  Konzentration der Elektronen zur Zeit  $t$  an der Punktelektrode  $r' = a$

$c_e''$  Konzentration der Elektronen für  $r \rightarrow \infty$  (an der Gegen- bzw. Bezugselektrode)

$$G(r,t) = \text{erf} \left( \frac{r-a}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right) + \exp \left( \frac{r-a}{a} + \frac{\tilde{D}t}{a^2} \right) \text{erfc} \left( \frac{r-a}{2\sqrt{\tilde{D}t}} + \frac{\sqrt{\tilde{D}t}}{a} \right)$$

$$G(r,0) = 1$$

$$G(r,\infty) = 0$$

$$G(a,t) = \exp \left( \frac{\tilde{D}t}{a^2} \right) \text{erfc} \left( \frac{\sqrt{\tilde{D}t}}{a} \right)$$

$$\text{erf } x = \int_0^x e^{-z^2} dz \quad (\text{"error function"})$$

$$\text{erfc } x = 1 - \text{erf } x \quad (\text{"error function complement"})$$

Tab. 5-2.. Berechnete relative Widerstandsänderung  $\Delta R_{rel}(t)$  für verschiedene Werte  $\frac{\sqrt{DE}}{a}$

$\frac{\sqrt{DE}}{a}$	$\Delta R_{rel}(t) = \frac{R(t) - R(\infty)}{R(0) - R(\infty)}$
0,0	1,000
0,2	0,952
0,4	0,868
0,6	0,785
0,8	0,710
1,0	0,644
1,2	0,587
1,4	0,539
1,6 *	0,496
1,8	0,460
2,0	0,428
2,5	0,363
3,0	0,315
4,0	0,248
5,0	0,205
7,0	0,152
9,0	0,119
11,0	0,098

\*  $t_{1/2} = 2,56 \frac{a^2}{D}$  ("Halbwertszeit")

Tab. 7-1.: Meßergebnisse zur chemischen Diffusion in  $\text{Cu}_{1,9975}\text{S}$  bei  $80^\circ\text{C}$ . Vergleich der Ergebnisse nach verschiedenen Varianten des Meßverfahrens.

Meßbedingungen	$R(0)/\Omega$	$R(\infty)/\Omega$	$\frac{a^2}{D_{Cu}}/s$	$\tilde{D}_{Cu}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
<b>Potentiostatisch</b>				
U/mV: 0 + + 7,49	0,468	0,430	15	$5,4 \cdot 10^{-6}$
U/mV: +5,02 + -4,96	0,463	0,613	25	$2,4 \cdot 10^{-6}$
U/mV: -4,96 + -9,97	0,595	0,657	15	$4,7 \cdot 10^{-6}$
<b>Galvanostatisch</b>				
I/mA: 0 + +29,5	0,317	0,286	15	$1,2 \cdot 10^{-5}$
I/mA: +4,32 + -4,90	0,441	0,516	60	$1,3 \cdot 10^{-6}$
I/mA: -9,8 + +9,75	0,617	0,481	19	$3,1 \cdot 10^{-6}$
<b>Wechselstrom</b>				
I/mA: +8,00 + 0	0,756	0,811	10	$2,7 \cdot 10^{-6}$
I/mA: -5,00 + 0	0,905	0,860	4	$5,9 \cdot 10^{-6}$

Mittelwert:  $\tilde{D}_{Cu} = (3,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tab. 7-2.: Meßergebnisse zur chemischen Diffusion in

Cu<sub>1,9975</sub>S bei 80°C.

Abhängigkeit der Ergebnisse von den angelegten Potentialdifferenzen U am Beispiel potentiostatischer Umschaltmessungen.

	U/mV:		R/Ω:		$\frac{a^2}{\tilde{D}_{Cu}} / \text{sec}$
	U(t<0)	U(t>0)	R(0)	R(∞)	
1	+10,01	+15,00	0,472	0,373	86
2	+15,00	+10,01	0,380	0,417	66
3	+10,01	+15,01	0,411	0,472	83
4	+ 5,01	+ - 4,96	0,463	0,613	24
5	- 4,96	+ - 9,97	0,595	0,657	15
6	- 9,97	+ -19,95	0,656	0,754	8,7

Tab. 8-1.: Komponentendiffusionskoeffizient  $D_{Cu^+}$  und Teilleitfähigkeit  $\sigma_{Cu^+}$  der Kupferionen in monoklinem Chalkosit und Djurleit

a) T = 20°C

Cu <sub>x</sub> S	$\tilde{D}_{Cu}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{Cu^+}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\sigma_{Cu^+}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
<u>Chalkosit</u>			
Cu <sub>2,000</sub> S	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Cu <sub>1,999</sub> S	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Cu <sub>1,9975</sub> S	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
<u>Djurleit</u>			
Cu <sub>1,93</sub> S	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

b) T = 60°C

Cu <sub>x</sub> S	$\tilde{D}_{Cu}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{Cu^+}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\sigma_{Cu^+}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
<u>Chalkosit</u>			
Cu <sub>2,000</sub> S	$6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Cu <sub>1,999</sub> S	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Cu <sub>1,998</sub> S	$2 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
Cu <sub>1,9975</sub> S	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Cu <sub>1,996</sub> S	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
<u>Djurleit</u>			
Cu <sub>1,93</sub> S	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Tab. 8-2.: Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

T = 15 - 30°C	$\tilde{D}_{Cu}$ $\frac{cm^2}{s}$	$\frac{D_{Cu^+}}{cm^2 s^{-1}}$	$\frac{\sigma_{Cu^+}}{\Omega^{-1} cm^{-1}}$	Zusammen- setzung
Miyatani <sup>52)</sup> , 15°C	.....	.....	$1,3 \cdot 10^{-5}$	wahrscheinlich Cu <sub>2,000</sub> S
Etienne <sup>90)</sup> , 30°C	.....	$2,9 \cdot 10^{-11}$	.....	Chalkosit
Castel, Vedel <sup>91)</sup> , 25°C	$6,7 \cdot 10^{-8}$	.....	.....	Chalkosit
diese Arbeit, 20°C	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Cu <sub>2,000</sub> S
	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Cu <sub>1,9975</sub> S

T = 60 - 100°C	$\tilde{D}_{Cu}$ $\frac{cm^2}{s}$	$\frac{D_{Cu^+}}{cm^2 s^{-1}}$	$\frac{\sigma_{Cu^+}}{\Omega^{-1} cm^{-1}}$	Zusammen- setzung
Miyatani <sup>52)</sup> , 80°C	.....	.....	$1 \cdot 10^{-4}$	wahrscheinlich Cu <sub>2,000</sub> S
Etienne <sup>90)</sup> , 60°C	.....	$1,8 \cdot 10^{-10}$	.....	Chalkosit
Castel, Vedel <sup>91)</sup> , 63°C	$2,3 \cdot 10^{-7}$	.....	.....	Chalkosit
Miyatani, Ishikawa <sup>40)</sup> 100°C	.....	.....	$5 \cdot 10^{-4}$	Chalkosit
diese Arbeit, 60°C	$8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Cu <sub>2,000</sub> S
	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	Cu <sub>1,9975</sub> S
diese Arbeit, 80°C	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Cu <sub>1,999</sub> S
	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Cu <sub>1,9975</sub> S

11. Verzeichnis der verwendeten Symbole

a	Radius der halbkugelförmigen Kontaktfläche der Punktelektrode
$a_{Cu}, a_M$	thermodynamische Aktivität der Komponenten Cu, M
BE	Bezugselektrode
$c_i (c_e, c_h, c_{Cu} \dots)$	Konzentration der Teilchen "i" (e, h, Cu...)
$\tilde{D}, \tilde{D}_{Cu}, \tilde{D}_M$	Chemischer Diffusionskoeffizient
$D_{M^{z+}}, D_e$	Komponentendiffusionskoeffizient
E	Elektromotorische Kraft (EMK)
$E_A$	Aktivierungsenergie (Energieparameter aus einer "Arrhenius-Auftragung")
e	Elementarladung
e'	Elektron
F	Faraday-Konstante
$G(r, t), G(u, t)$	Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes (Ort-Zeit-Abhängigkeit)
GE	Gegenelektrode
h'	Defektelektron
$I_{ges}$	elektrische (Gesamt-)Stromstärke



$i_{\text{ges}}$	elektrische (Gesamt-)Stromdichte
$j_i$	Teilchenstromdichte der Teilchensorte "i"
k	Boltzmann-Konstante
K	Massenwirkungskonstante eines Gleichgewichts
ME	MeBelektrode
$P_{\text{elektr.}}$	elektrische Leistung
Q	Wärmemenge
r	Radius, Abstand vom Mittelpunkt der halbkugelförmigen Punktelektrode
R, R(t)	Ohmscher Widerstand (als Funktion der Zeit)
R	Gaskonstante
$\Delta R_{\text{rel}}(t)$	relative Widerstandsänderung $\frac{R(t) - R(0)}{R(\infty) - R(0)}$
T	absolute Temperatur (Kelvin)
$\Delta T$	Temperaturdifferenz (Kelvin)
U	Spannung, elektrische Potentialdifferenz in der Kette (5-I) zwischen Punkt- und Gegenelektrode
u	Variable in der angegebenen Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes mit der Bedeutung $u = \frac{a}{r}$

$u_i$	elektrische Beweglichkeit der geladenen Teilchen i
V	Volumen
$V_i$	Leerstelle im Kristallgitter, unbesetzter Gitterplatz eines Teilchens i
$V'_{\text{Cu}}$	unbesetzter Kupferplatz im Kupfersulfidkristallgitter (einfach negativ geladen)
$z_i$	Wertigkeit des geladenen Teilchens i
$\delta$	Stöchiometrieabweichung (Metalldefizit) im Kupfersulfid $\text{Cu}_x\text{S}$ : $x = 2 - \delta$
$\eta_i$	elektrochemisches Potential der Teilchensorte i
$\mu_i$	chemisches Potential der Teilchensorte i
v	stöchiometrischer Koeffizient
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\rho$	Dichte
$\sigma_i$	Teilleitfähigkeit der Teilchen i

12. Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1: Phasendiagramm des Kupfer-Schwefel-Systems für Stöchiometrien zwischen  $\text{Cu}_{2,0}\text{S}$  und  $\text{Cu}_{1,7}\text{S}$  (62-68) ( $T = 0 - 450^\circ\text{C}$ ;  $p = 1 \text{ atm}$ ).
- Abb. 2: Schema der Kristallstruktur des monoklinen Chalkosits - Schichtenfolge (nach Evans 72-74),
- Abb. 3: Strukturen des monoklinen Chalkosits und Djurleits im Vergleich - Schichtenfolge (nach Evans 72-74).
- Abb. 4: Leitfähigkeit des Kupfersulfids für Stöchiometrien zwischen  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  und  $\text{Cu}_{1,990}\text{S}$  (o dünne  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Schichten,  $T = 20^\circ\text{C}$  86); + gepreßtes  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  87).
- Abb. 5: Leitfähigkeit des Kupfersulfids für Stöchiometrien zwischen  $\text{Cu}_{2,000}\text{S}$  und  $\text{Cu}_{1,80}\text{S}$  (nach Okamoto 89) und Schmidt 87).
- Abb. 6: Coulometrische Titrationskurve  $E(x)$  des Chalkosits und Steigung  $dE/dx$  nach Ergebnissen von Mathieu und Rickert 65) bei  $T = 25^\circ\text{C}$  an der galvanischen Kette  $\text{Pt}/\text{Cu}/\text{Cu}^{++} // \text{Cu}^{++} / \text{Cu}_x\text{S} / \text{Pt}$ .
- Abb. 7: Prinzip der Zellen mit Punktelektroden
- Abb. 8: Stationärer Zustand an der Punktelektrode für kleine elektrische Potentialdifferenzen
- Abb. 9: Konzentration  $c_e(r,t)$  der Elektronen während des Ausgleichsvorgangs an der Punktelektrode (Abschaltmessung)
- Abb. 10: Relative Widerstandsänderung  $\Delta R_{\text{rel}}(t)$ , berechnet nach Gleichung (5-63)
- Abb. 11: Relative Widerstandsänderung  $\Delta R_{\text{rel}}(t)$  und Näherung für Zeiten  $t > 4 \frac{a^2}{D_{\text{Cu}}}$  nach Gleichung (5-64)
- Abb. 12: Verwendete Meßzelle (Beschreibung s. Abschnitt 6)
- Abb. 13: Meßprinzip, potentiostatische Messungen
- Abb. 14: Meßprinzip, galvanostatische Messungen
- Abb. 15: Meßprinzip, Wechselstrommessung nach Abschalten einer Gleichspannung

Abb. 16: Abschaltmessung (Wechselstrom) an der Zelle Pt"/Cu<sub>1,9975</sub>S/Pt' (Punktelektrode) bei 80°C. Widerstand R als Funktion der Zeit t

Abb. 17: Widerstand R als Funktion von  $\sqrt{t}$  für die Messung aus Abb. 16

Abb. 18: Auftragung von  $\ln|R(t)-R(0)/\Omega|$  gegen  $1/\sqrt{t}$  für die Messung aus Abb. 16. Ermittlung des chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_{Cu}$

Abb. 19: Potentiostatische Einschaltmessung;  $1/I(t) - 1/I(0)$  gegen  $\sqrt{t}$

Abb. 20: Auswertung zu Abb. 19 für  $t > \frac{4a^2}{\tilde{D}_{Cu}}$

Abb. 21: Potentiostatische Umschaltmessung;  $1/I(t) - 1/I(0)$  gegen  $\sqrt{t}$

Abb. 22: Auswertung zu Abb. 21 für  $t > \frac{4a^2}{\tilde{D}_{Cu}}$

Abb. 23: Galvanostatische Umschaltmessung;  $U(t) - U(0)$  gegen  $\sqrt{t}$

Abb. 24: Auswertung zu Abb. 23 für  $t > \frac{4a^2}{\tilde{D}_{Cu}}$

Abb. 25: Chemischer Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}_{Cu}$  im monoklinen Chalkosit als Funktion der Stöchiometrie bei 20°C

Abb. 26: Chemischer Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}_{Cu}$  im monoklinen Chalkosit als Funktion der Stöchiometrie bei 60°C

Abb. 27: Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_{Cu}$  für Chalkosit der Stöchiometrien Cu<sub>1,999</sub>S und Cu<sub>1,9975</sub>S sowie für Djurleit der Stöchiometrie Cu<sub>1,93</sub>S

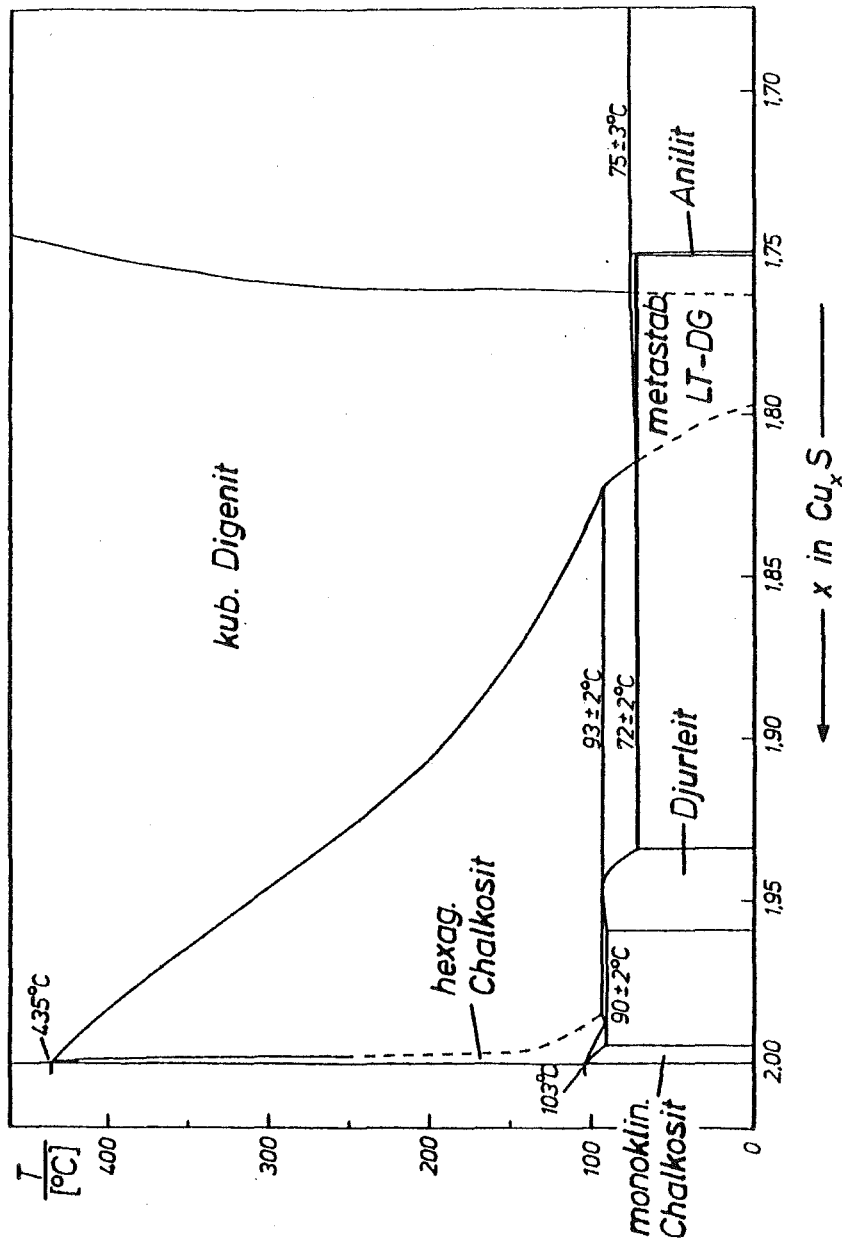


Abb. 1 Phasendiagramm

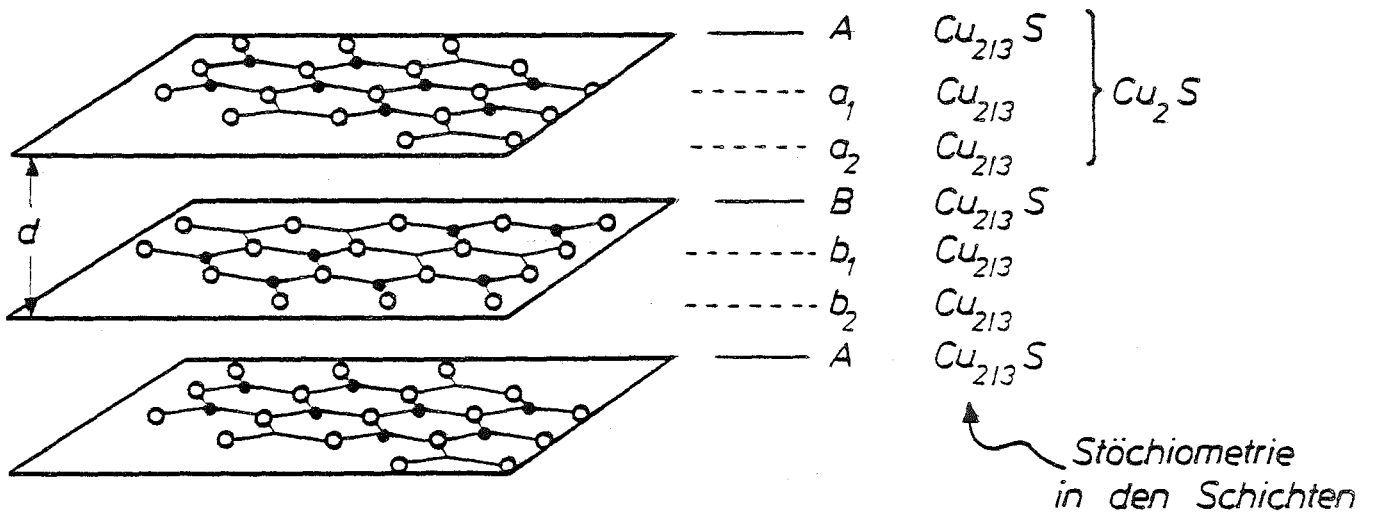


Abb.2: Kristallstruktur des monoklinen Chalkosits, Schichtenfolge A,B – hexagonal dichtest gepackte Schwefelschichten mit Cu in trigonalen Lücken (○-S; ●-Cu) a,b – Cu zwischen den Schwefelschichten im Abstand  $d/3$  und  $2d/3$  (überwiegend trigonale Lücken besetzend)

Monoklines Chalkosit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )

		Cu : S
—————	A	8 : 12
- - - - -	$a_1$	8
- - - - -	$a_2$	8
—————	B	8 : 12
- - - - -	$b_1$	8
- - - - -	$b_2$	8
—————	A	8 : 12

Djurleit ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ )

		Cu : S
—————	A	11 : 16
- - - - -	$a_1$	10
- - - - -	$a_2$	10
—————	B	11 : 16
- - - - -	b	$8_{+1}$
- - - - -	c	$12_{+1}$
—————	A	9 : 16
- - - - -	$d_1$	11
- - - - -	$d_2$	11
—————	B	9 : 16
- - - - -	c	$12_{+1}$
- - - - -	b	$8_{+1}$
—————	A	

im Mittel  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$

Abb.3 Schichtenfolge Djurleit-Chalkosit im Vergleich

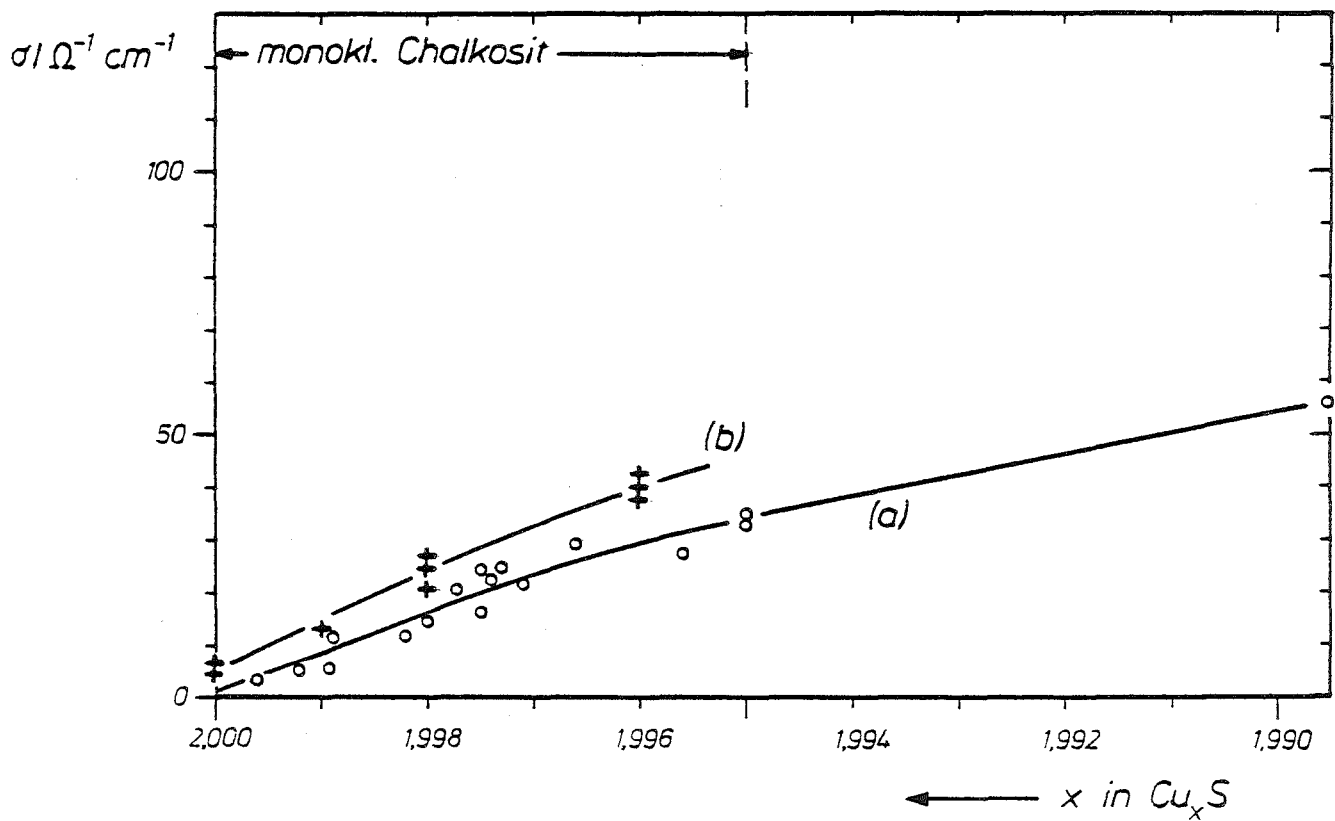


Abb. 4

(a) dünne Schichten, 20°C, 86)  
 (b) gepresste Proben, 25°C, 87)

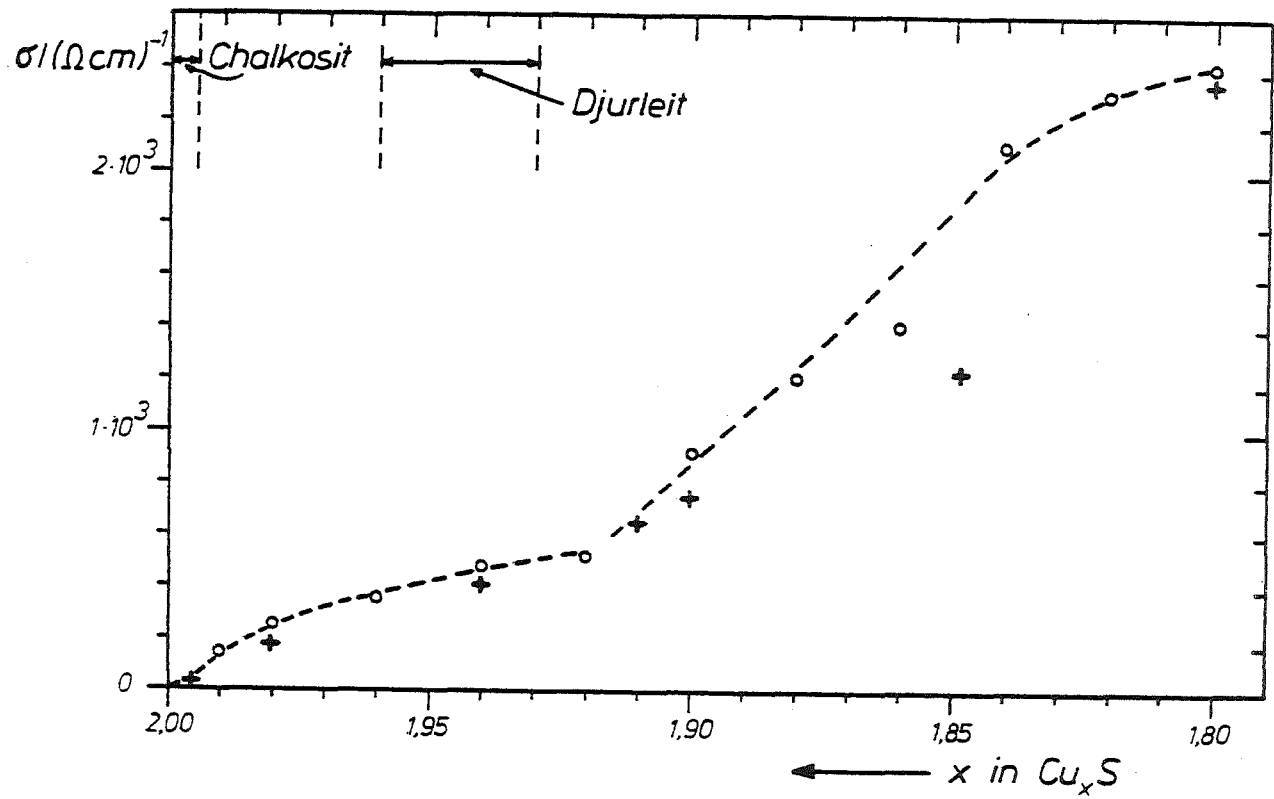


Abb. 5

○ Okamoto, Kawai (20°C), 89)  
 + Schmidt (60°C), 87)

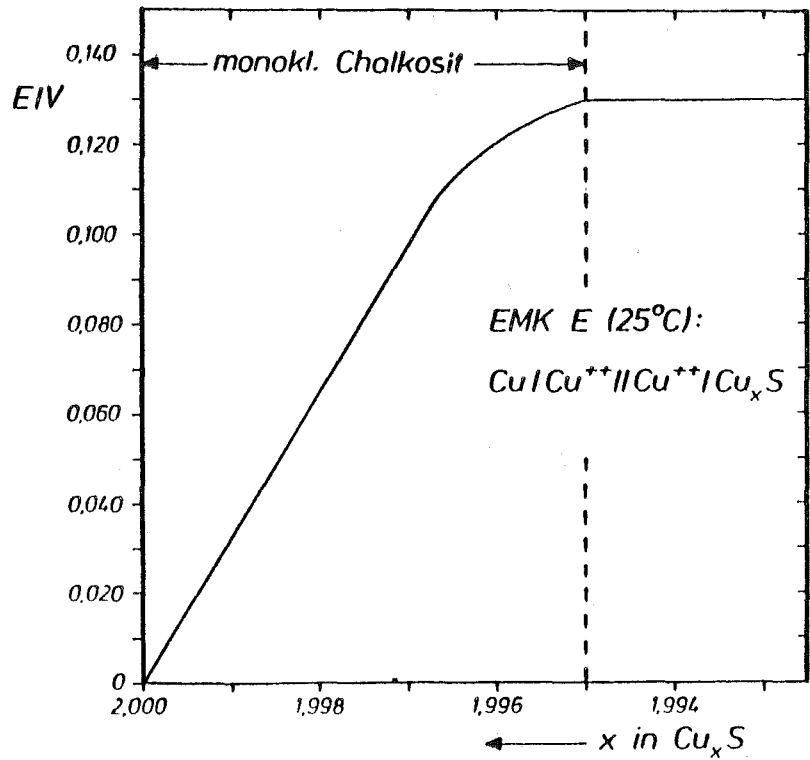
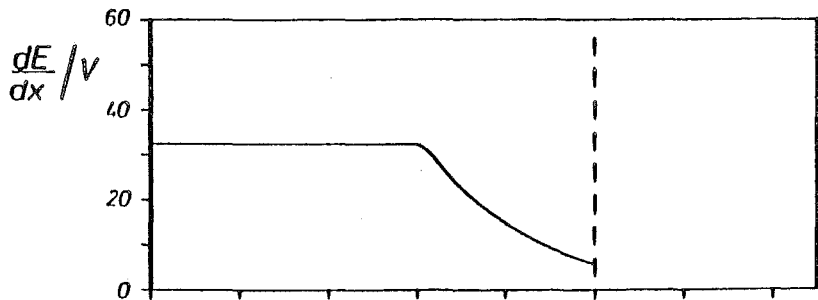
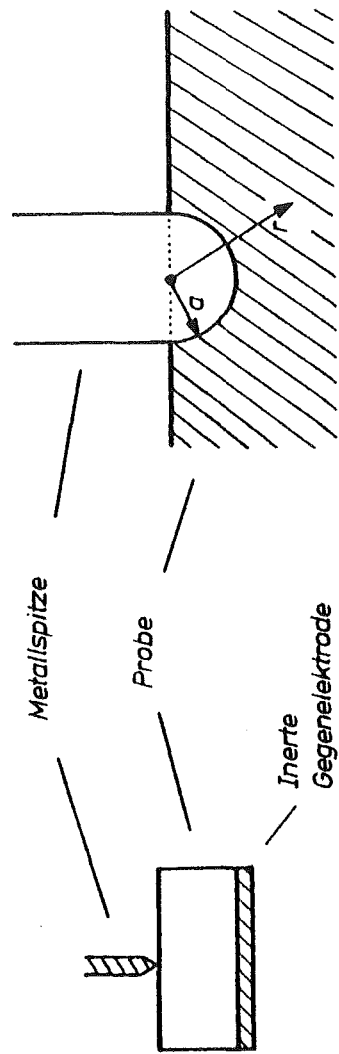


Abb. 6



Modell der Metallspitze  
als kugelsymmetrische  
Punktelektrode

Verwendete Zelle  
- schematisch

Abb. 7: Prinzip der Zelle mit inerter Punktelektrode

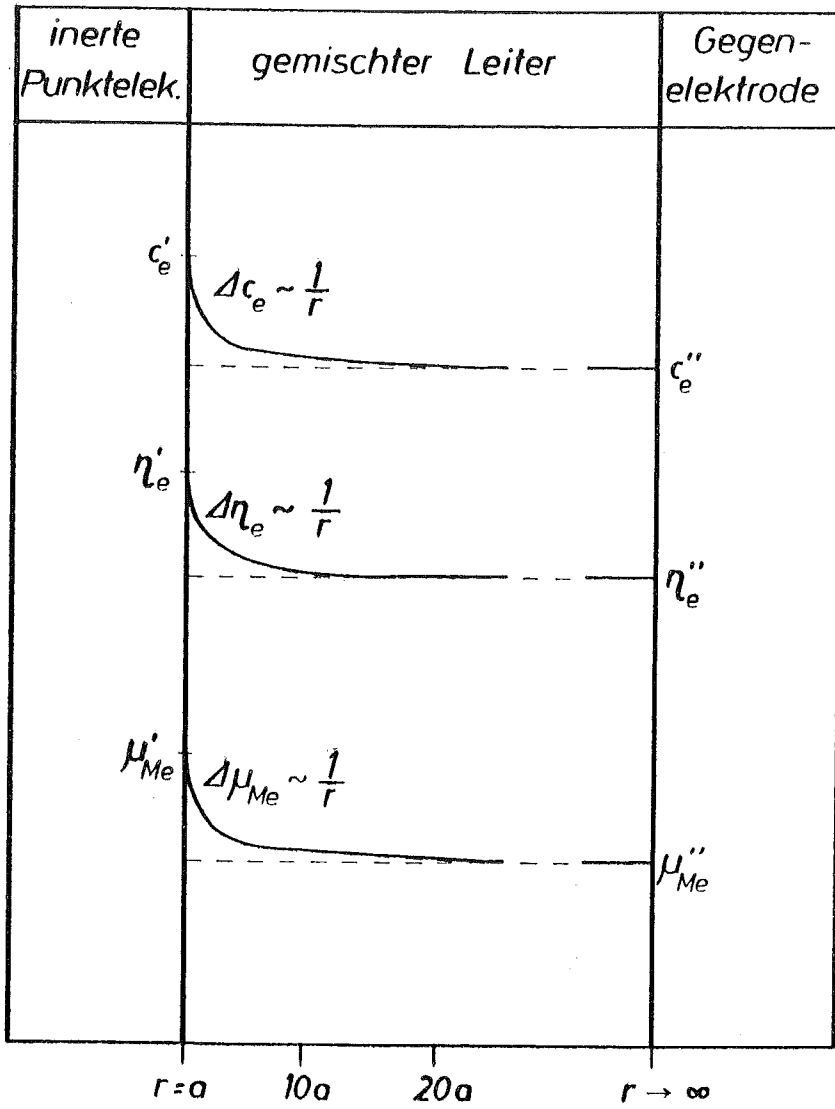


Abb. 8: Stationärer Zustand an der Punktelektrode bei kleinen elektrischen Potentialdifferenzen

$$U \cdot F = \eta_e'' - \eta_e' = \frac{1}{Z} (\mu_{Me}'' - \mu_{Me}')$$

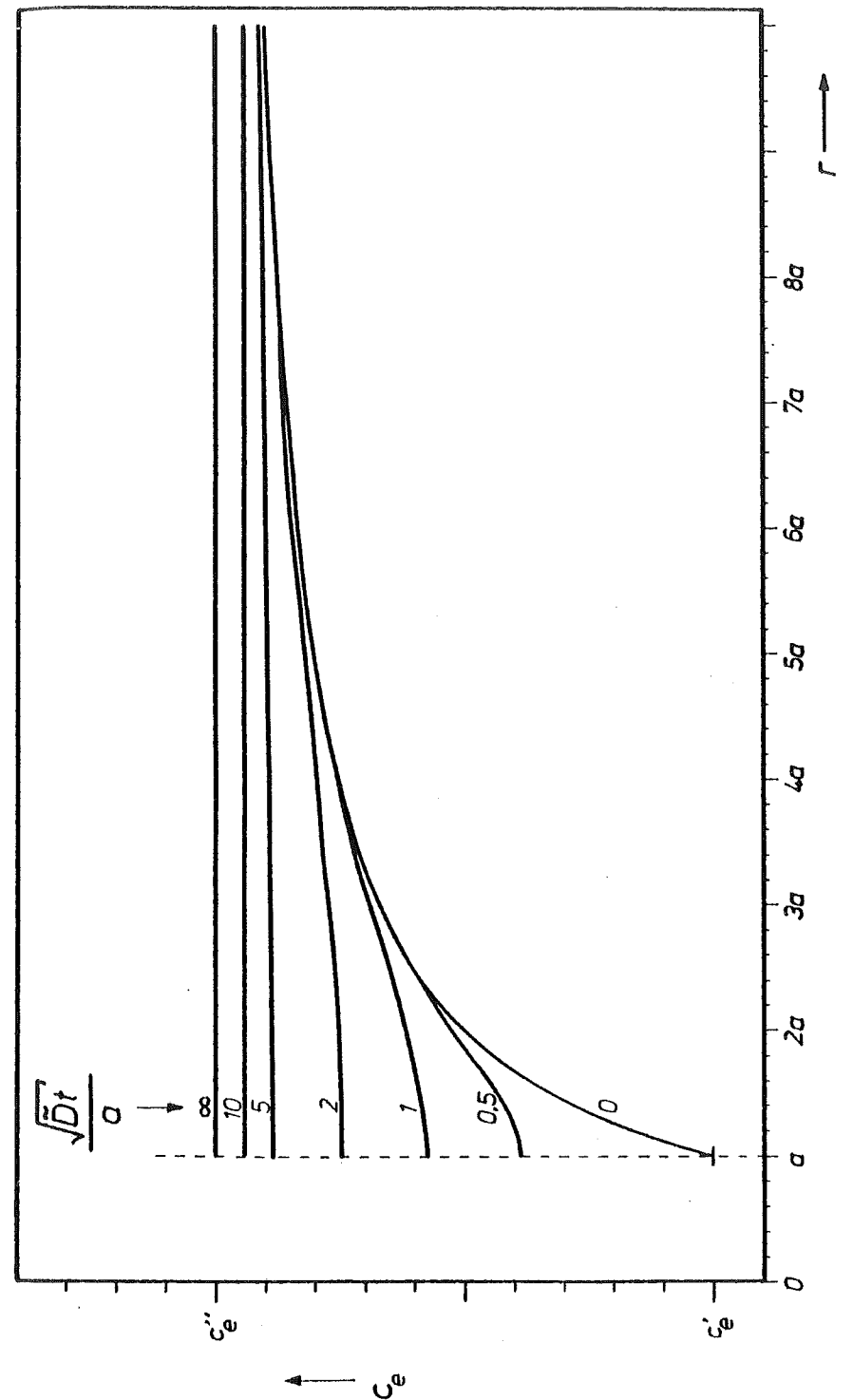


Abb. 9: Konzentration  $c_e(r, t)$  der Elektronen während des Ausgleichsvorgangs an der Punktelektrode (Abschaltmessung)



Abb.10: Relative Widerstandsänderung

$$\Delta R_{rel}(t) = \frac{R(t) - R(\infty)}{R(0) - R(\infty)} \quad ; \quad R(t) = \int_{r=a}^{\infty} \frac{dr}{2\pi r^2 \sigma_e(r,t)}$$

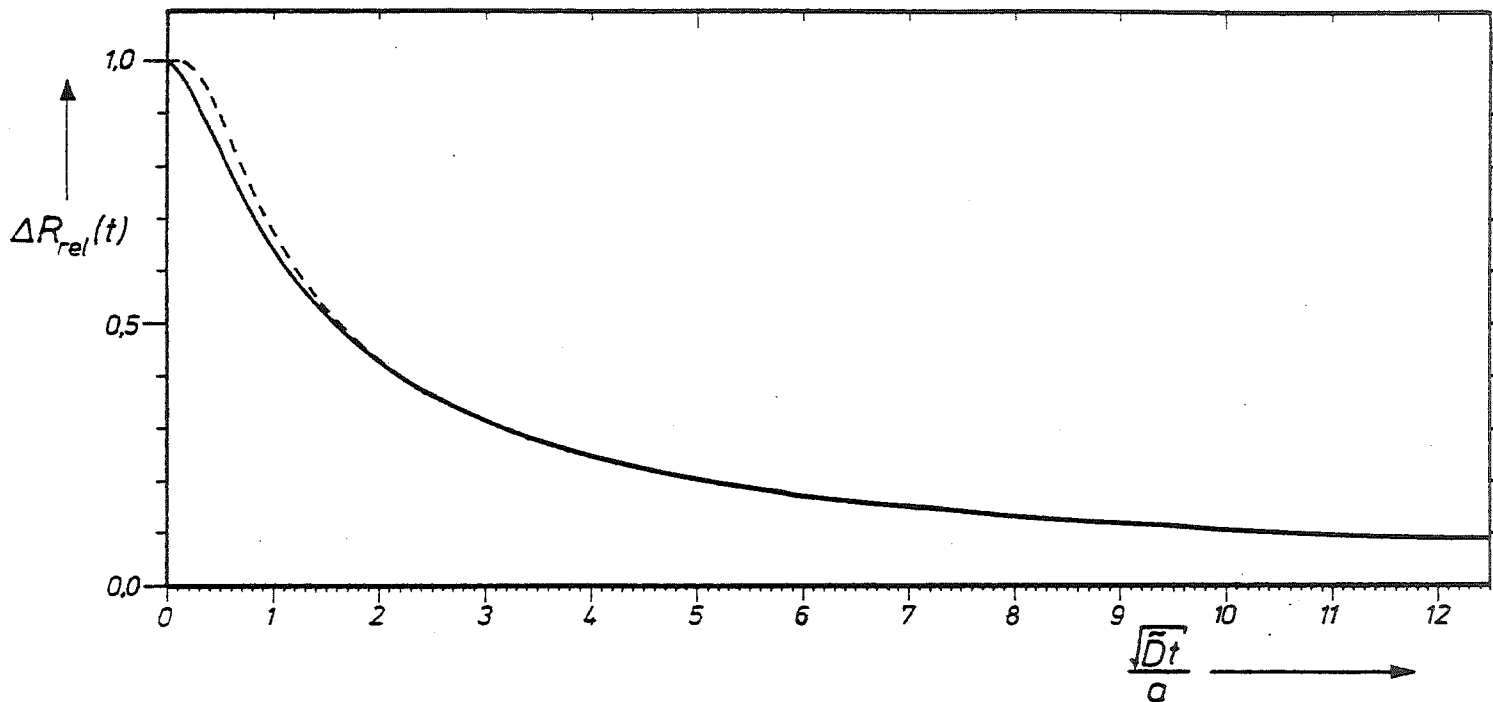
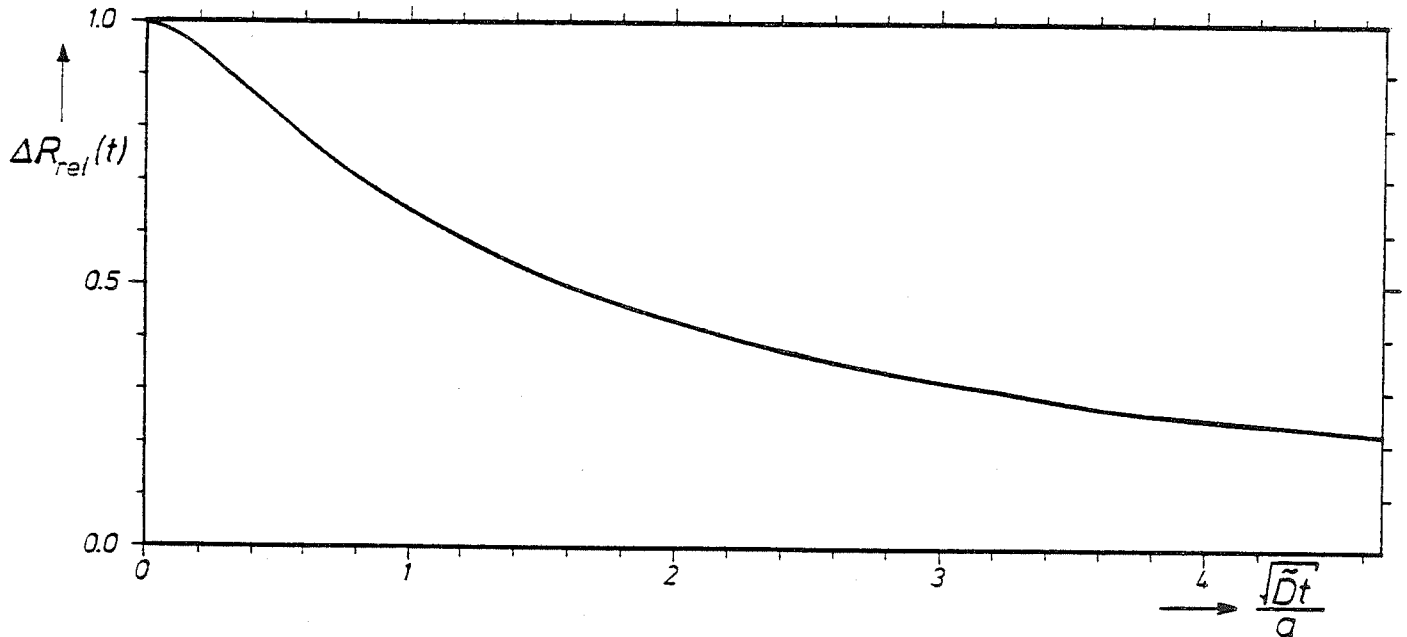


Abb.11: Relative Widerstandsänderung  $\Delta R_{rel}(t)$  als Funktion von  $\sqrt{t}$   
 — berechnet gemäß Gleichung (5-63)  
 --- Näherung für Zeiten  $t > 4 \frac{a^2}{D}$ :  $1 - \exp\left(-\frac{2a}{\sqrt{\pi Dt}}\right)$

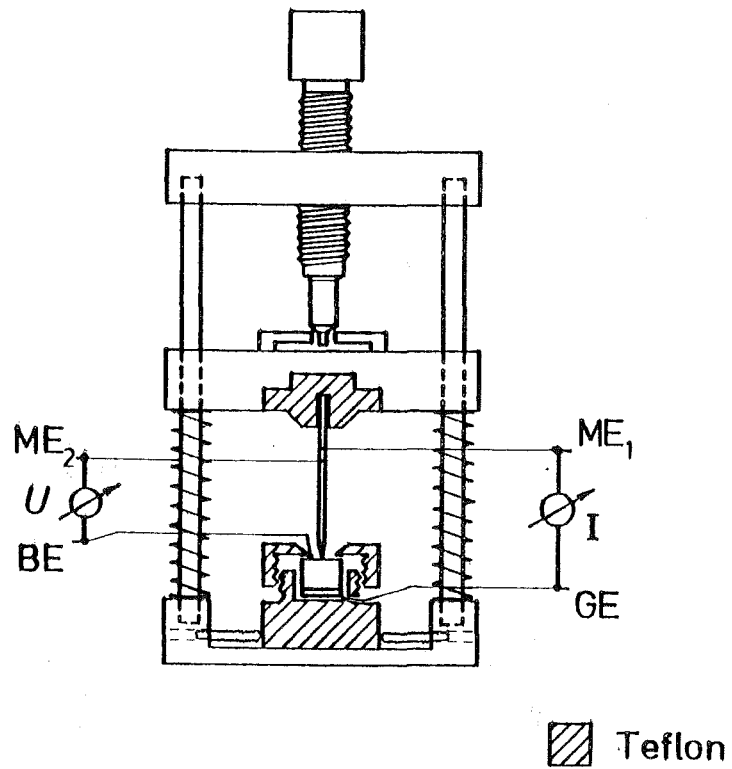


Abb. 12 : Verwendete Meßzelle

ME - Punktelektrode  
 BE - Bezugselektrode  
 GE - Gegenelektrode

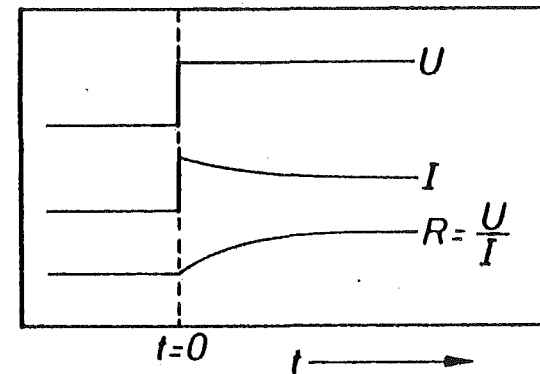
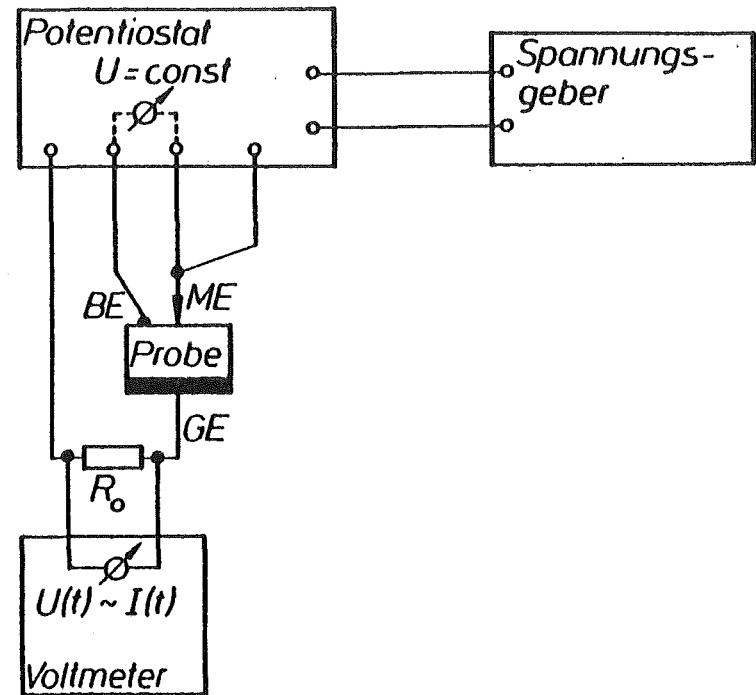


Abb. 13

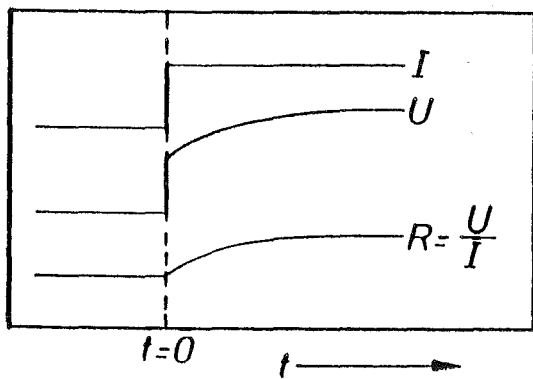
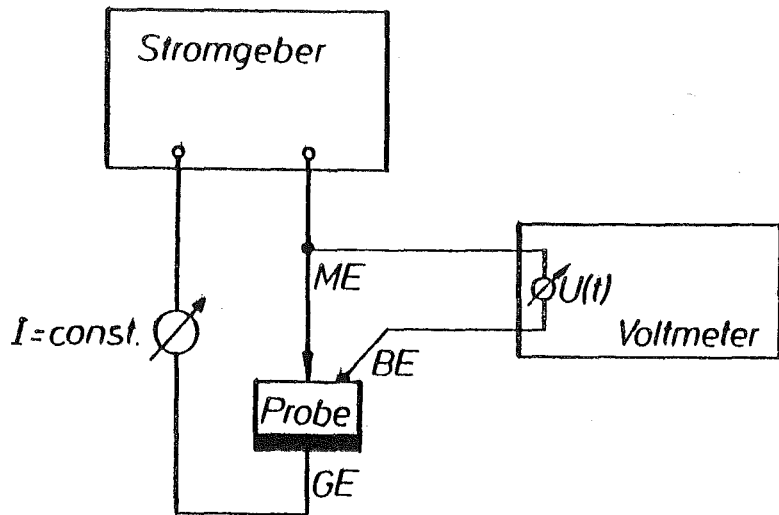


Abb. 14

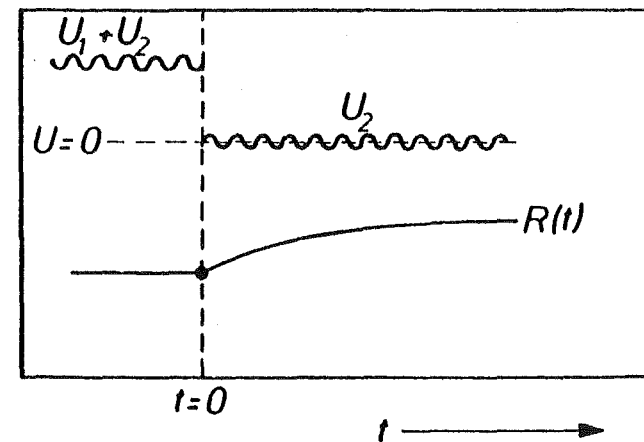
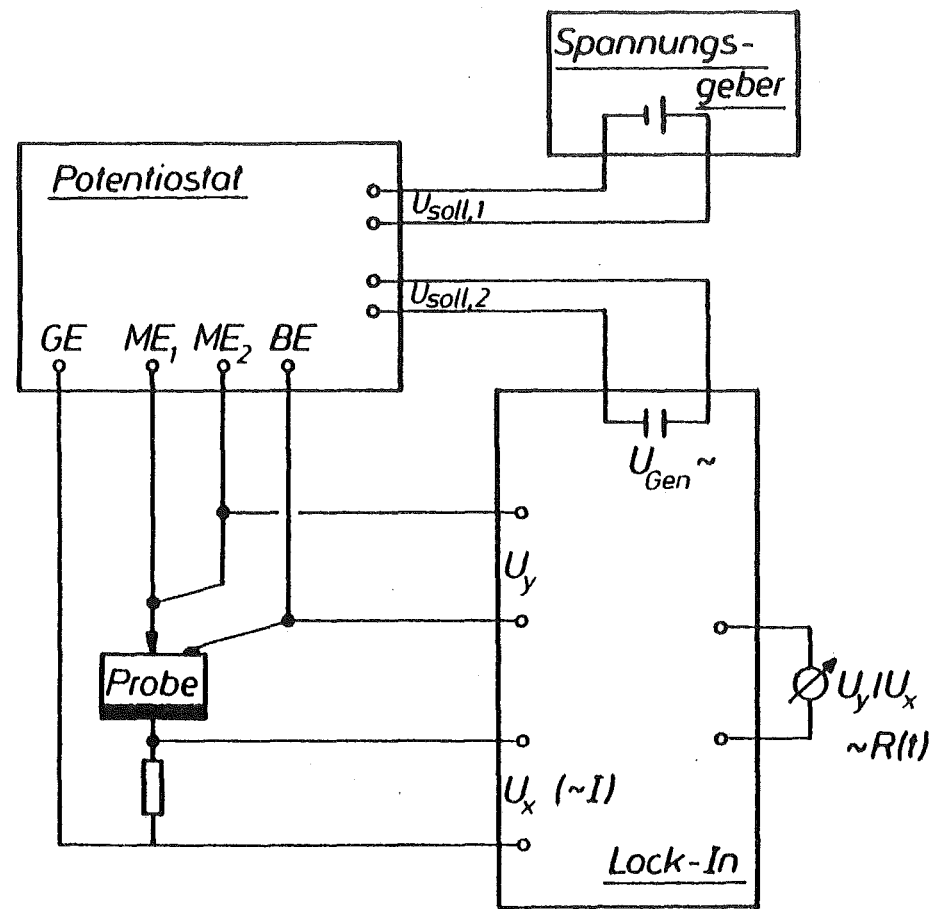


Abb. 15

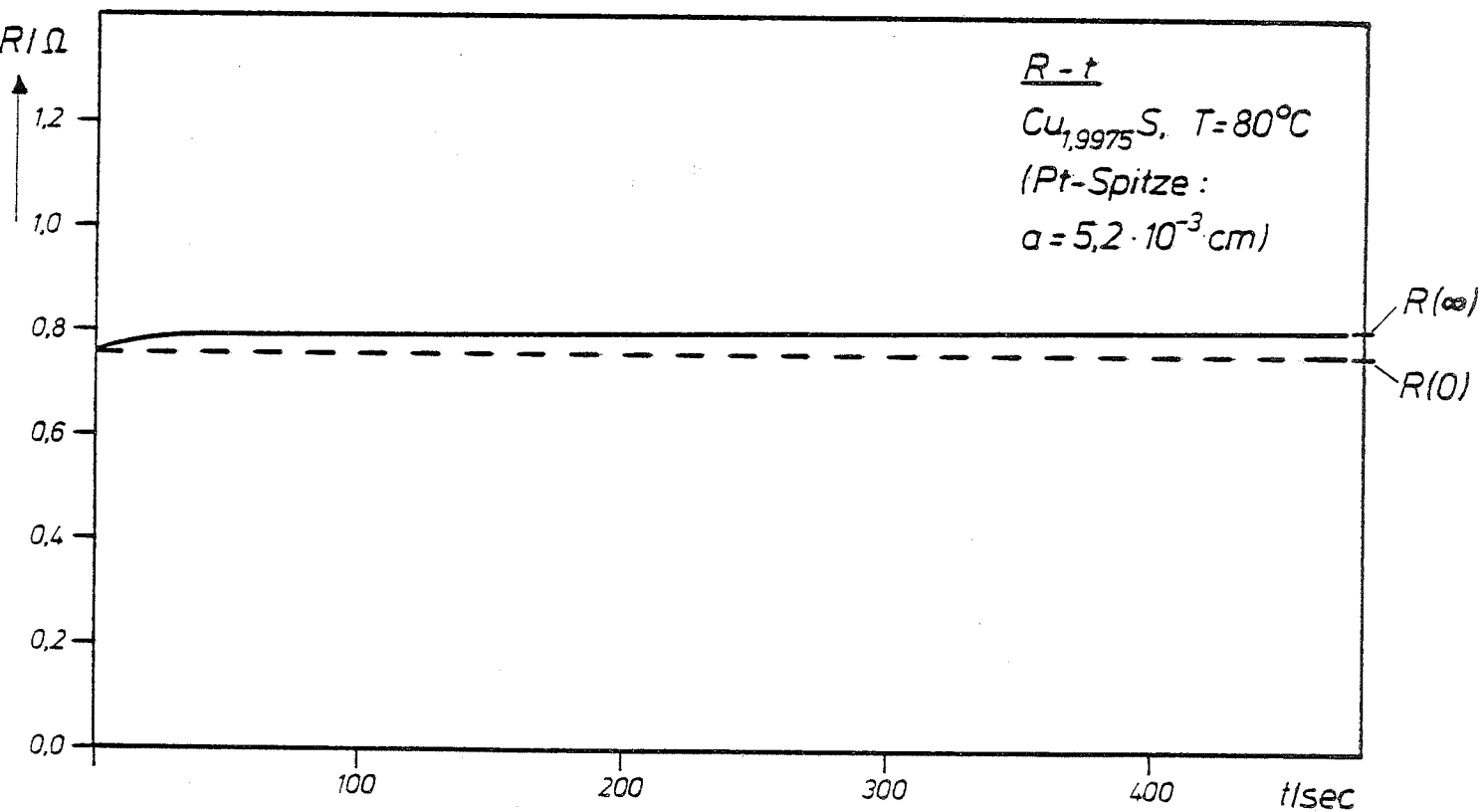


Abb. 16

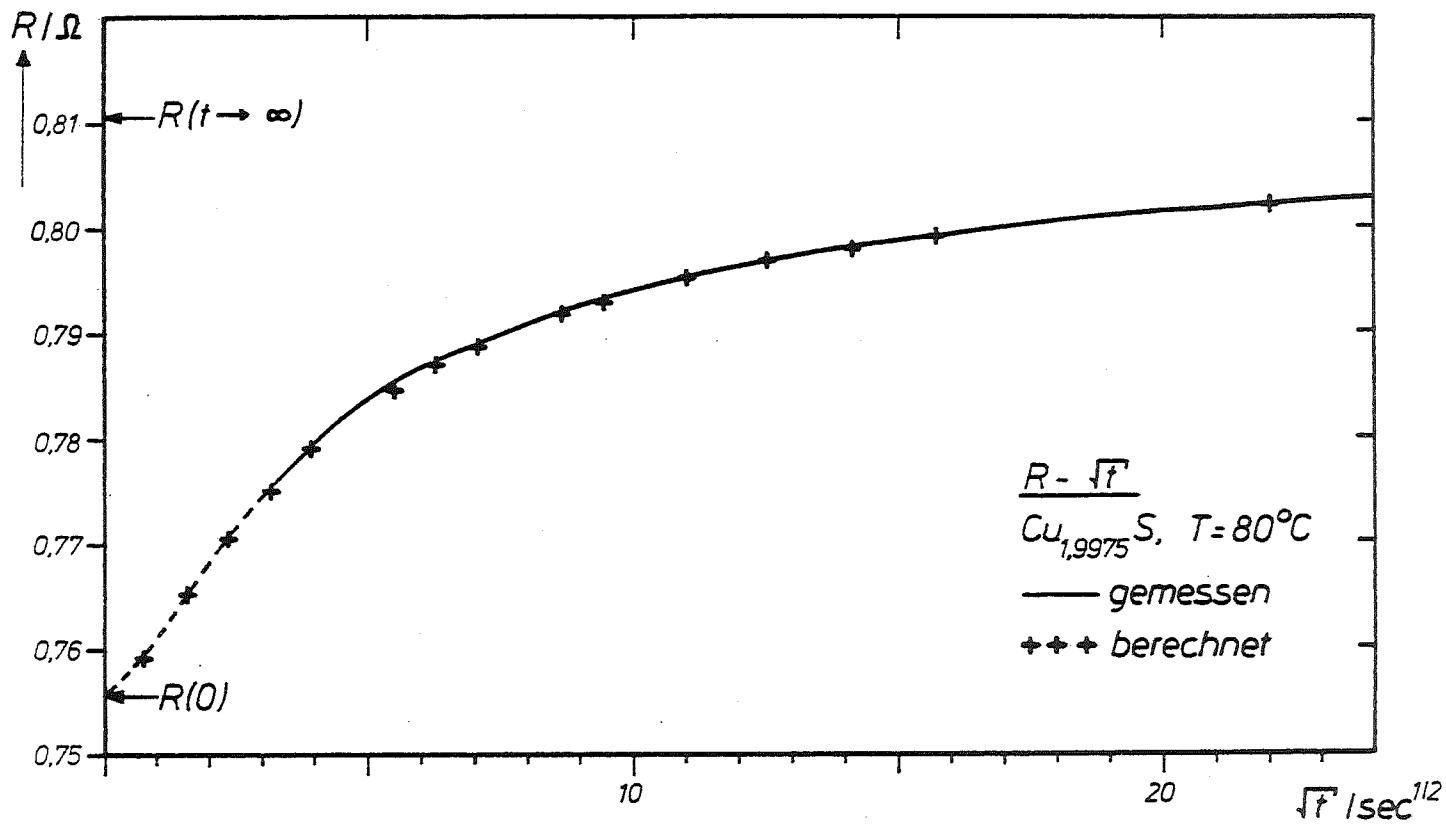


Abb. 17

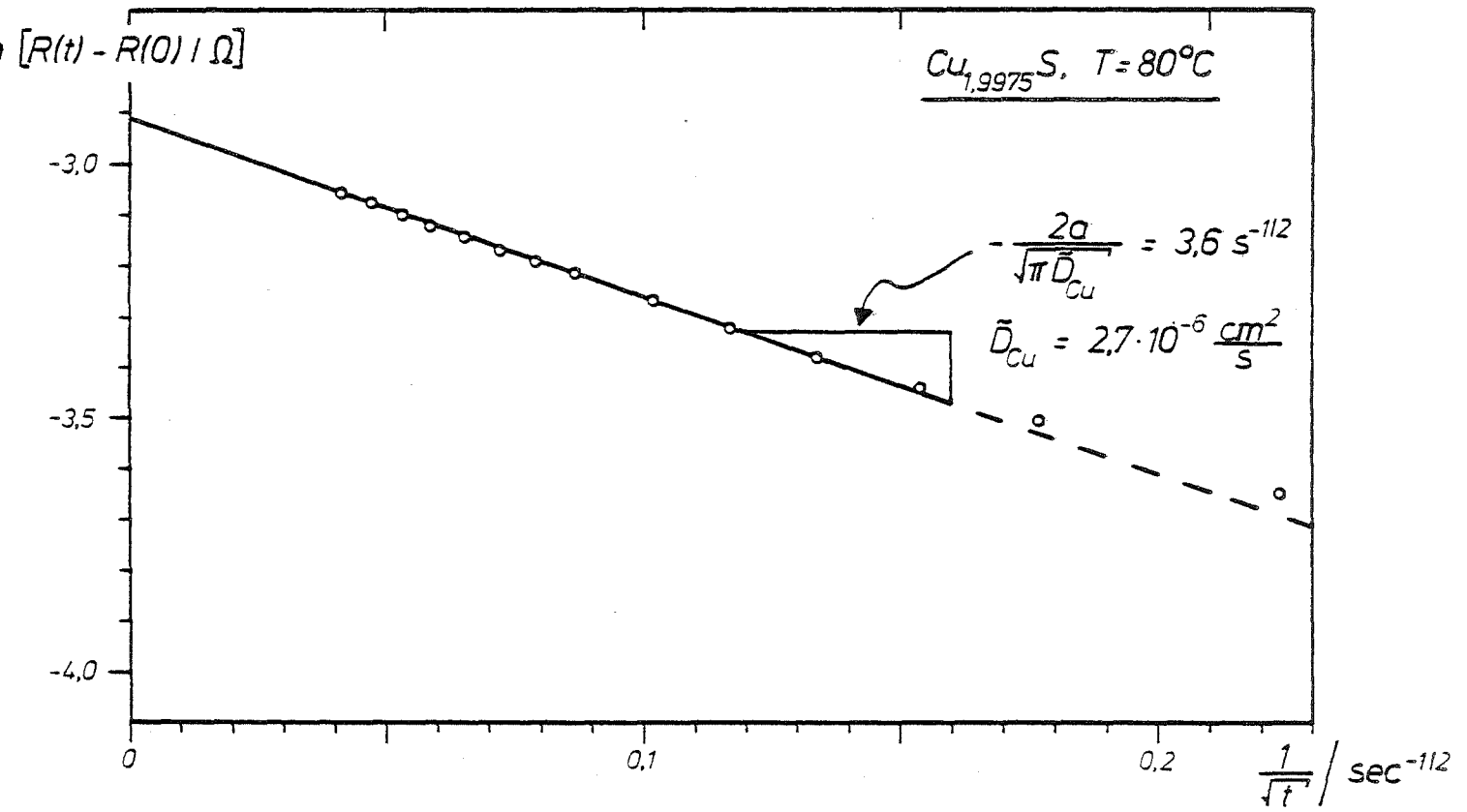


Abb. 18

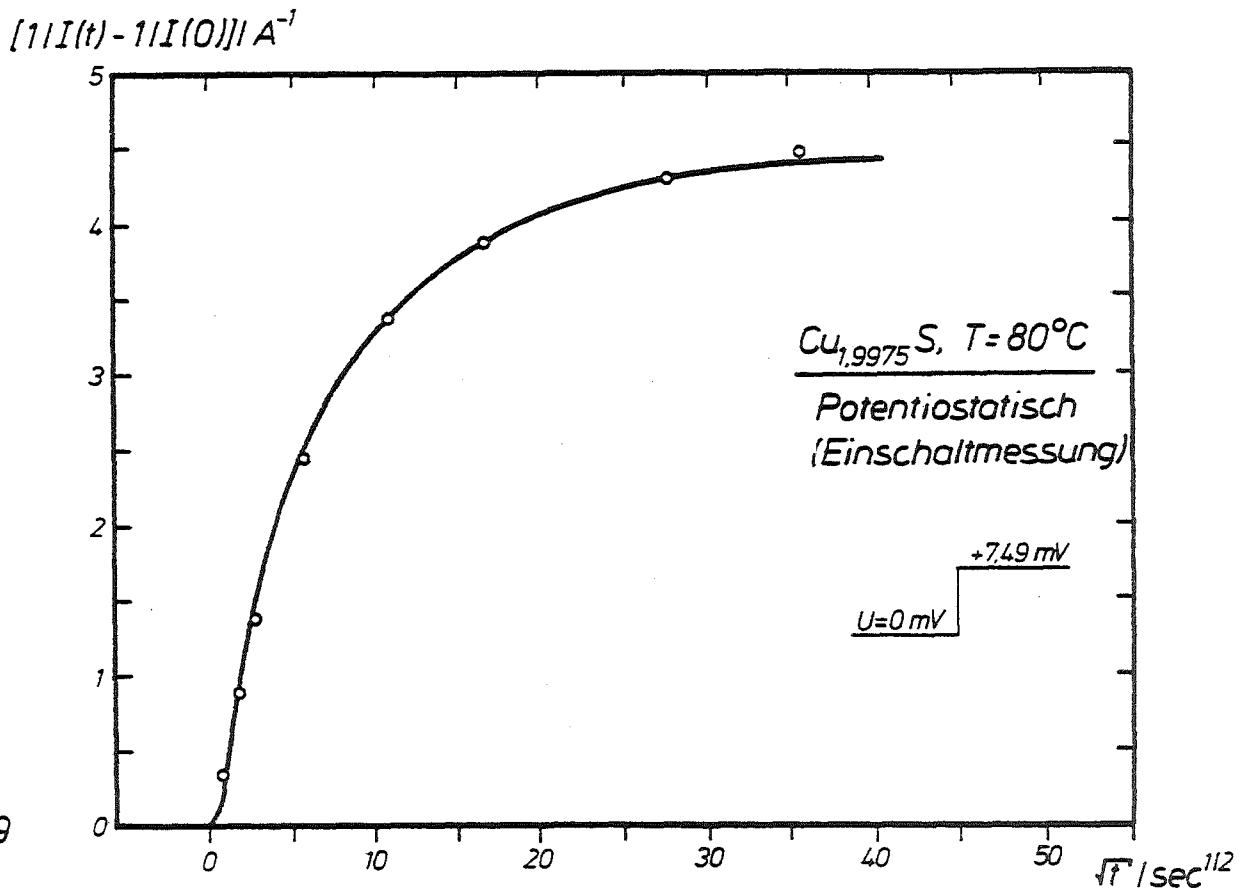


Abb. 19

$\ln [1I(t) - 1I(0)] / A^{-1}$

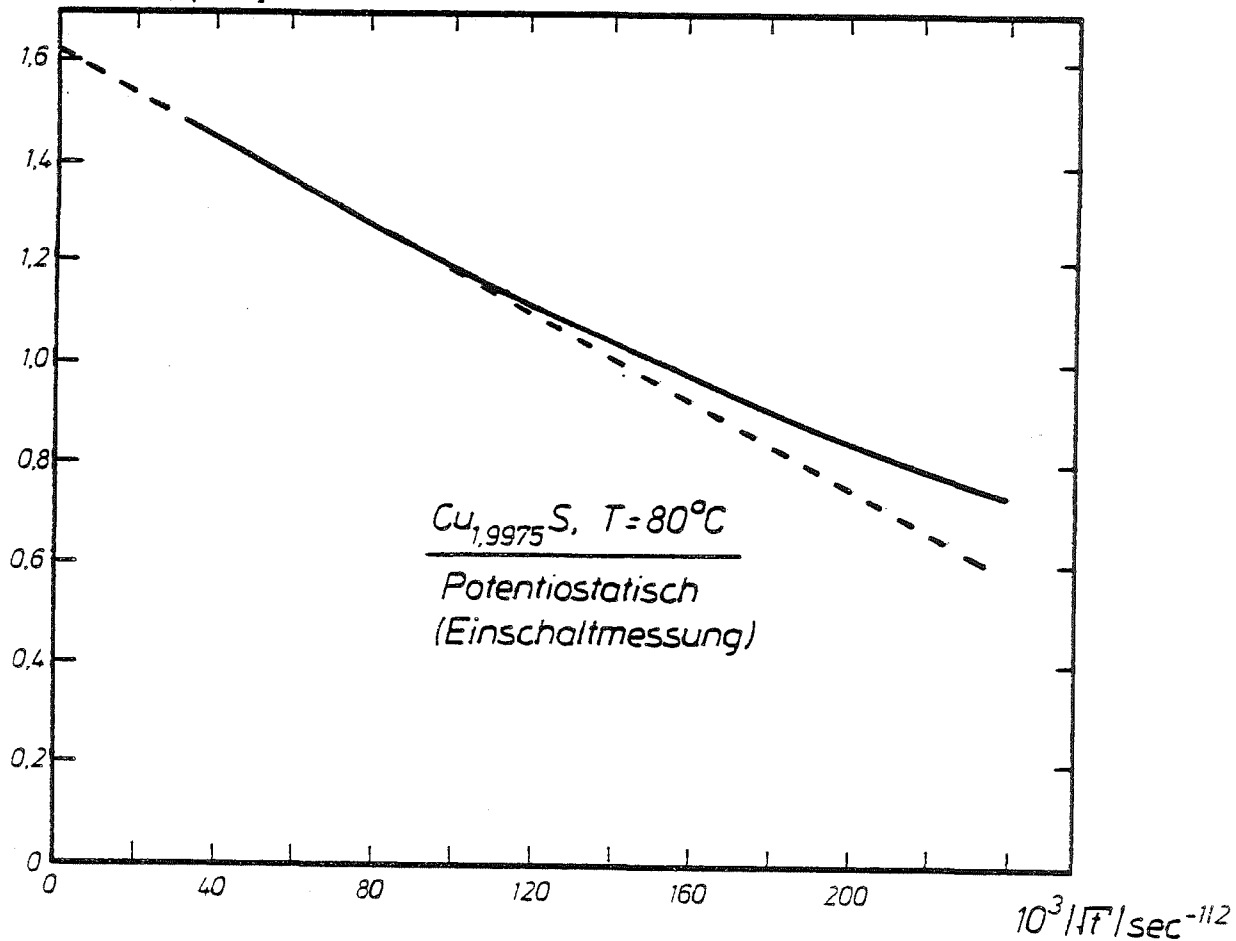


Abb. 20

$[1I(t) - 1I(0)] / A^{-1}$

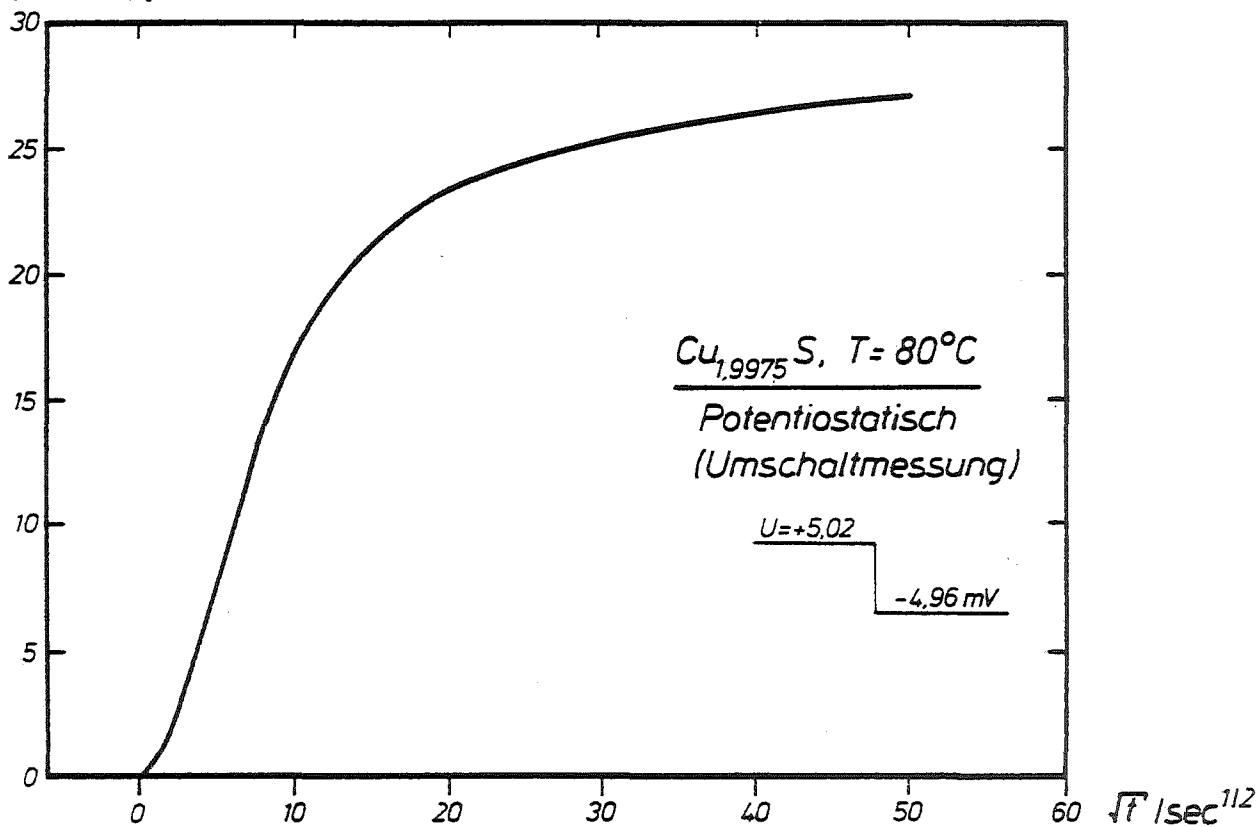


Abb. 21

$\ln [1I(t) - 1I(0)] / A^{-1}$

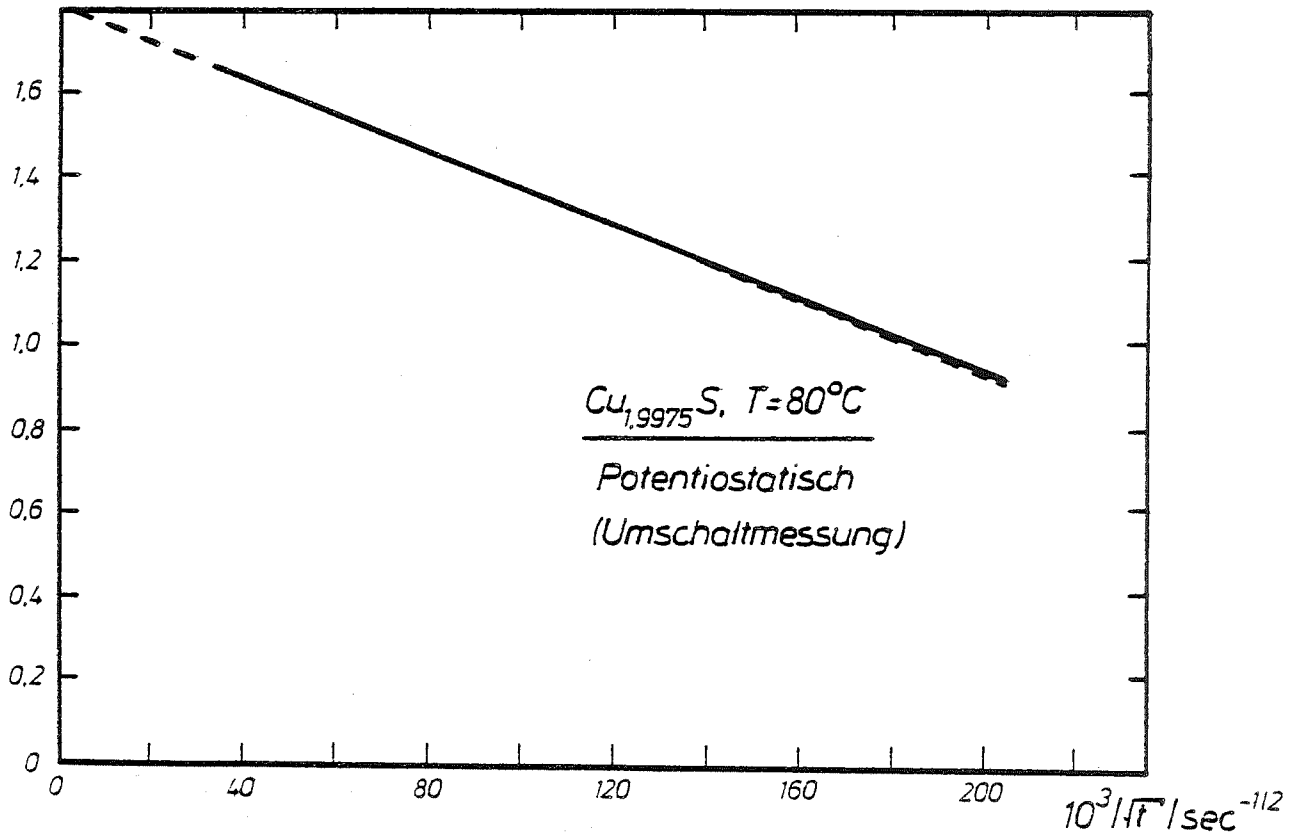


Abb. 22

$U(t) - U(0) / mV$

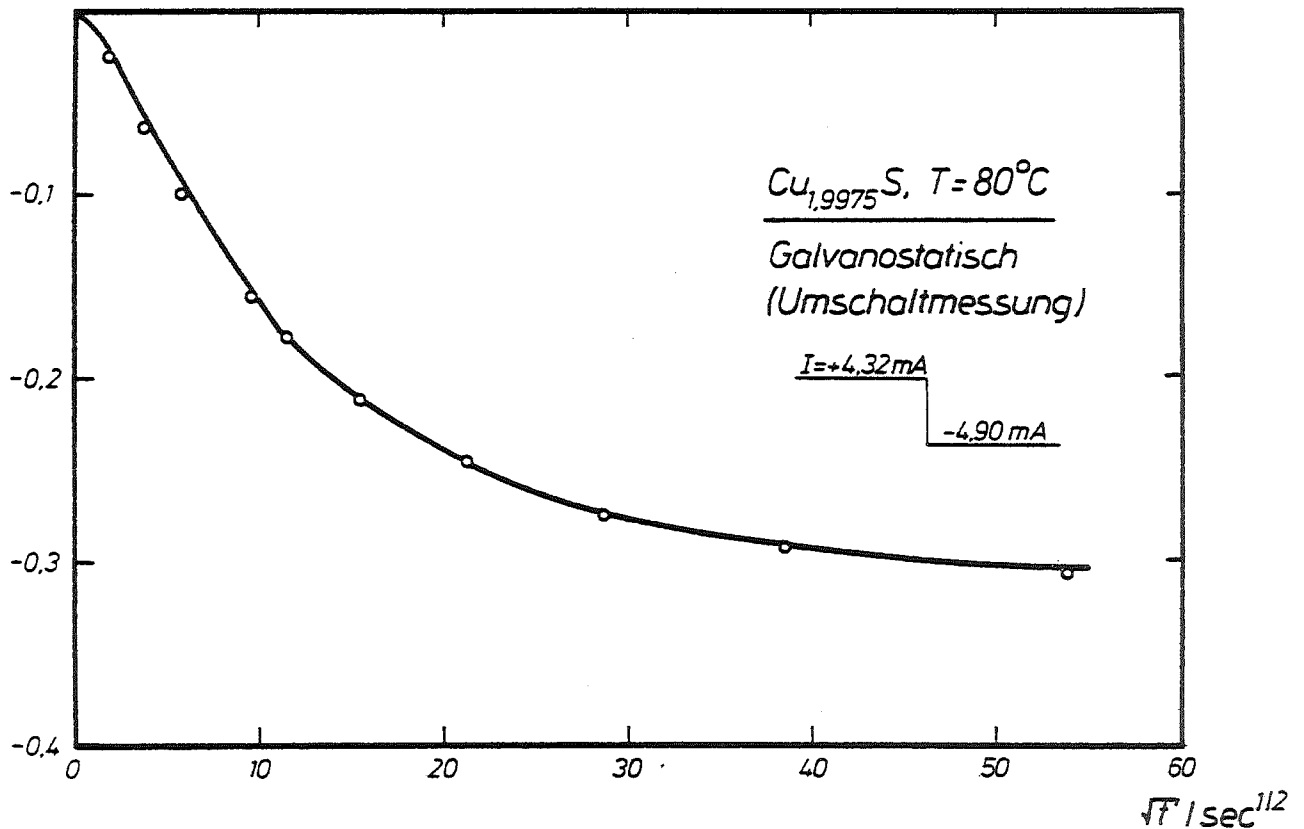


Abb. 23

$\ln [U(t) - U(0)] \text{ [mV]}$

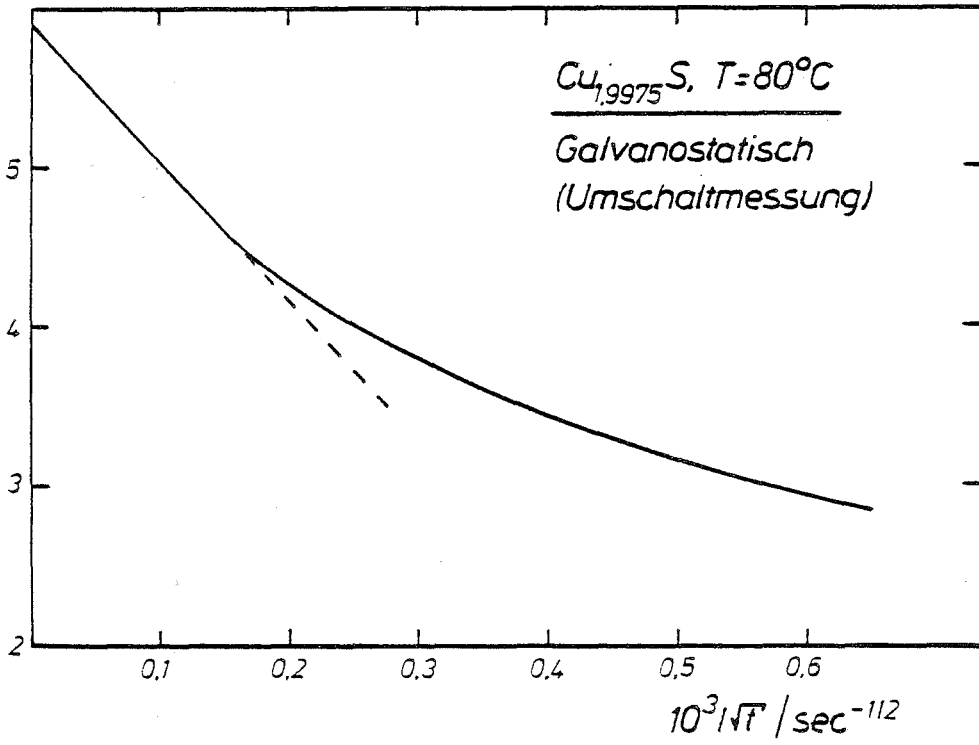


Abb. 24

$\leftarrow x \text{ in } \text{Cu}_x\text{S}$

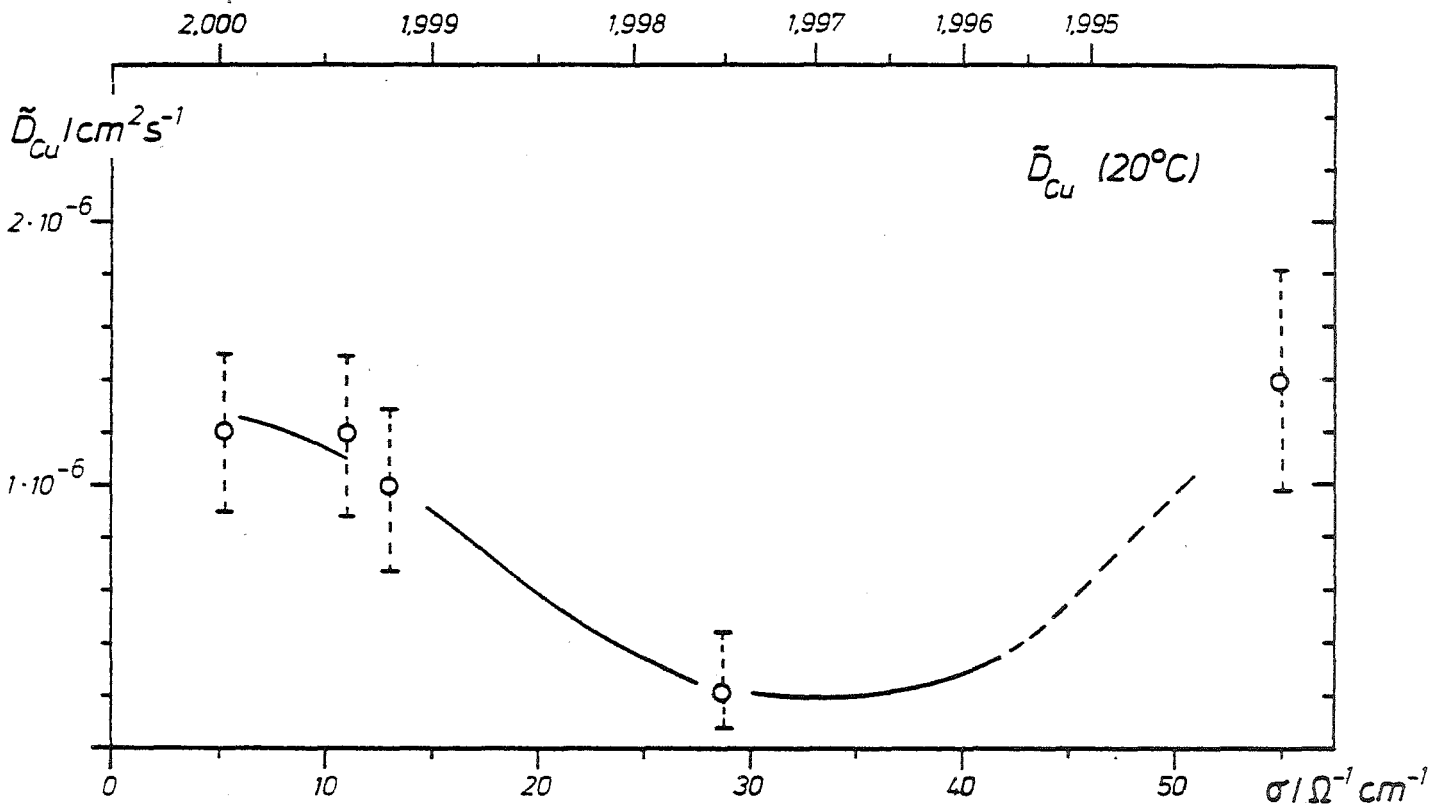


Abb. 25



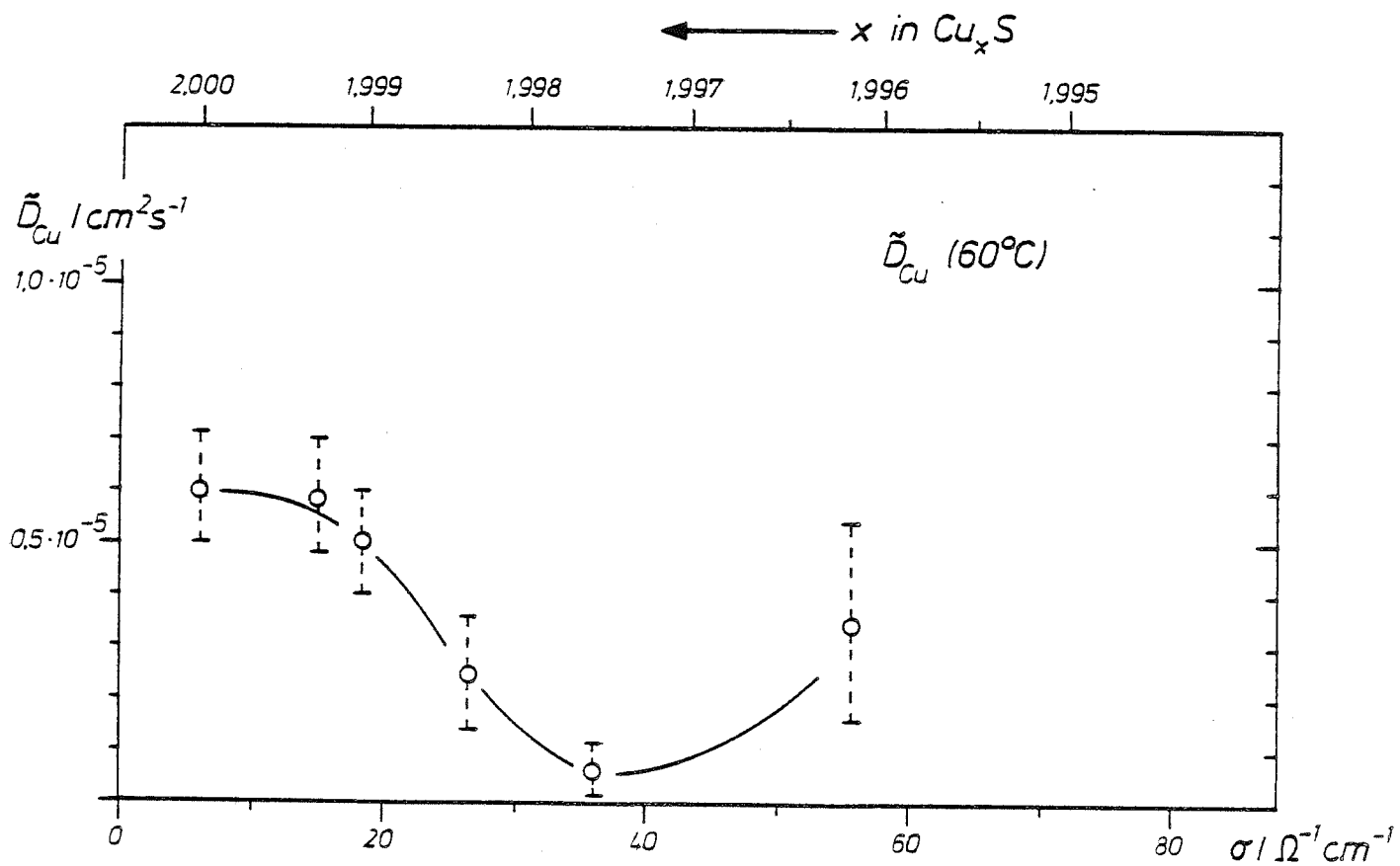


Abb. 26

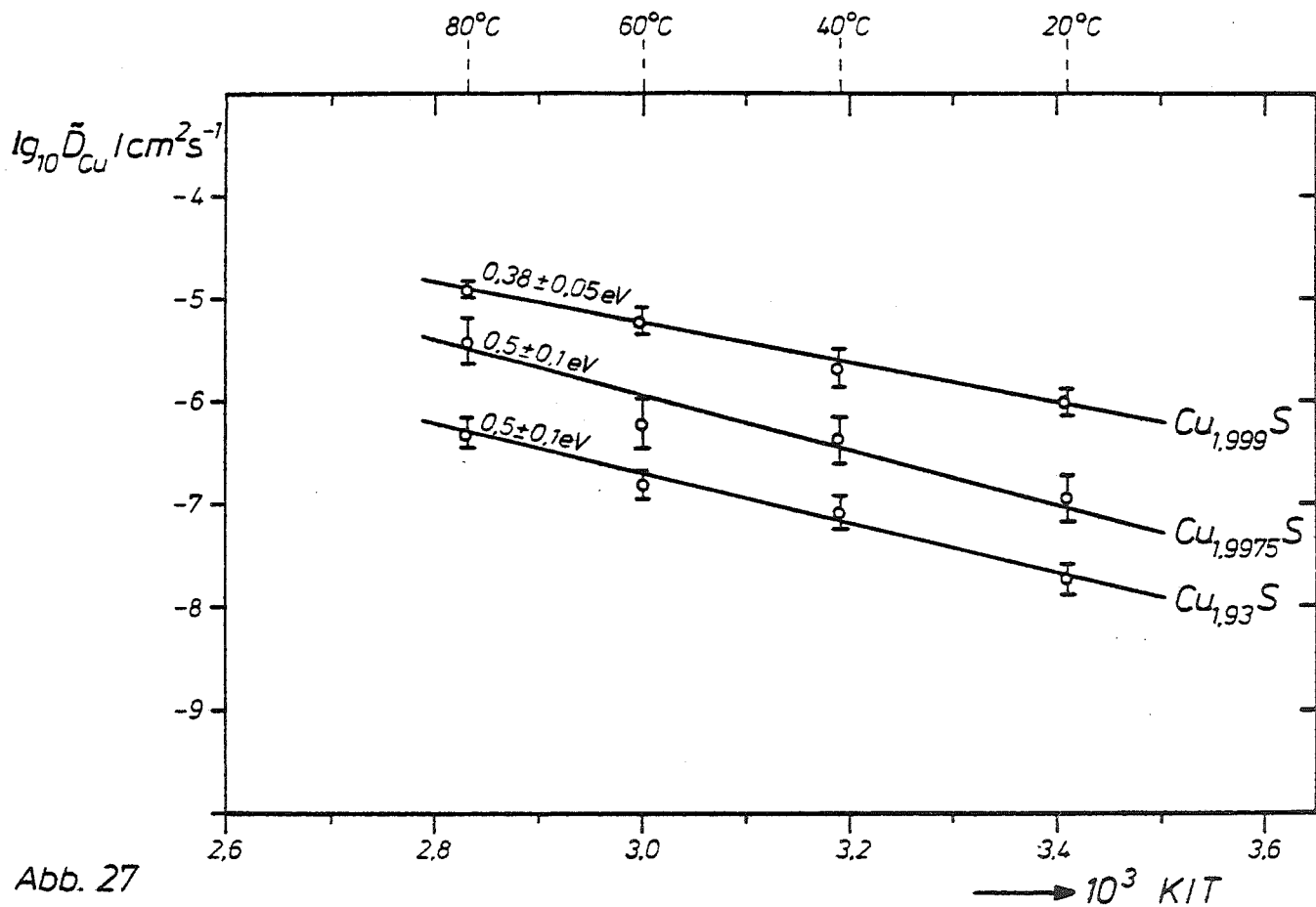


Abb. 27

## Lebenslauf

26.04.1953	geb. in Dortmund als Sohn der Eheleute August und Maria Wiemhöfer, geb. Waldburg
1960 - 1964	Volksschule in Werl-Westönnen
1964 - 1971	Städt. Mariengymnasium Werl
Mai 1971	Abitur
1971 - 1972	Wehrdienst
1972 - 1977	Studium der Chemie und Biologie an der Universität Bochum
Nov. 1977	Diplom in Chemie
März 1978	Verwalter der Stelle eines Wiss. Ass. an der Universität Dortmund
Okt. 1979	Wissenschaftlicher Assistent
seit Jan. 1975	verheiratet mit Elisabeth Wiemhöfer, geb. Altehenger. Wir haben zwei Söhne im Alter von zwei und vier Jahren.