

# Diffusion von Antimon in Gold

CHR. HERZIG und TH. HEUMANN

Institut für Metallforschung der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 27 a, 613—617 [1972]; eingegangen am 27. Dezember 1971)

## Diffusion of Antimony in Gold

Die Diffusion von Antimon in Gold wurde in grobkristallinen Proben bei sehr geringer Fremdatomkonzentration mit der Elektronenstrahlmikrosonde im Temperaturbereich von etwa 620 °C bis 1000 °C gemessen. Für Temperaturen über 730 °C lassen sich die Diffusionskoeffizienten darstellen durch die Arrhenius-Beziehung:

$$D = (1,14 \pm 0,19) \cdot 10^{-2} \exp\{- (30,90 \pm 0,38 \text{ kcal/R } T)\} [\text{cm}^2/\text{sec}].$$

Die Ergebnisse werden diskutiert bezüglich des Modells von Le Claire über die Fremddiffusion in Metallen.

## Einführung

In den Metallen Silber und Kupfer ist die Diffusion schon für eine größere Anzahl von Elementen bei unendlicher Verdünnung gemessen worden. Ferner ist in verschiedenen theoretischen Ansätzen versucht worden, das Diffusionsverhalten dieser Fremdatome in den einwertigen Matrixmetallen zu berechnen. Erwähnt seien hier vor allem die Rechnungen von LAZARUS<sup>1</sup> und von LE CLAIRE<sup>2</sup>, die ein elektrostatisches Modell zur Berechnung der Wechselwirkungen zwischen dem Fremdatom, der benachbarten Leerstelle und den Matrixatomen zugrunde legen. In beiden Theorien wird das Diffusionsverhalten der Fremdatome im wesentlichen durch die Ladungsdifferenz  $\Delta z$  zwischen Fremd- und Matrixatom bestimmt. Die Rechnungen von LE CLAIRE<sup>2</sup> berücksichtigen den Einfluß der Temperaturabhängigkeit des Korrelationsfaktors  $f_2$  der Fremddiffusion, der dieser Theorie zufolge einen wesentlichen Beitrag zur berechneten Differenz  $\Delta Q_{\text{th}}$  der Aktivierungsenthalpien zwischen Fremd- und Selbstdiffusion,  $Q_2$  bzw.  $Q_0$ , liefert.

$$\Delta Q_{\text{th}} = Q_2 - Q_0 = (H_{f_2} + H_{m_2}) - (H_{f_0} + H_{m_0}) - R \frac{\partial \ln f_2}{\partial (1/T)} = \Delta H_f + \Delta H_m - C; \quad (1)$$

$H_f$  und  $H_m$  sind die Enthalpien für die Bildung und die Wanderung der Leerstellen.

Die Theorie von Le Claire erklärt recht gut die experimentellen Ergebnisse für die Fremddiffusion in Silber und Kupfer für Fremdatome mit positiver Überschußladung  $\Delta z$ , und zwar vor allem für diejenigen, die im Periodensystem in der gleichen Reihe

mit dem Grundmetall stehen. Dies ist auch zu erwarten, da in diesen Fällen Unterschiede im elektronischen Aufbau der Ionenrümpfe am wenigsten ins Gewicht fallen. Nach Le Claire ergibt sich entspr. Gl. (1):

$$\Delta Q_{\text{th}} = (16 a \Delta z e^2 / 11 a) \cdot \exp\{- 11 a \cdot q / 16\} - C, \quad (2)$$

$q$  ist der Abschirmparameter,  $a$  die Sprungweite,  $e$  die Elementarladung und  $a$  eine von  $\Delta z$  abhängende Konstante<sup>3</sup>.

Da diese Größen für die Matrixmetalle Silber und Gold nach dem Modell von Le Claire identisch sind, ist auch der Funktionsverlauf des abgeschirmten, in der Thomas-Fermi-Näherung berechneten Potentials der Fremdatome in Silber und Gold gleich. Für entsprechende Fremdatome ergeben sich also gleiche Werte für den Ausdruck  $\Delta H_m + \Delta H_f$ . Die Größe  $C$  wird geringfügig verschieden sein, da zur Berechnung von  $C$  das Verhältnis der experimentell ermittelten Frequenzfaktoren  $D_{0_2}$  und  $D_{0_0}$  benötigt wird.

Mit Ausnahme von Quecksilber<sup>4</sup> sind bisher noch keine Diffusionsuntersuchungen für Fremdatome mit positivem  $\Delta z$  in Gold bekannt. Es ist daher sinnvoll, diese Untersuchungen in Gold durchzuführen, da sie neben den eigentlichen Diffusionsdaten auch Aussagen über den Gültigkeitsbereich der Theorie von Le Claire liefern können.

## Experimentelle Durchführung

Für die Diffusion von Antimon in Gold wurde die Methode des zweifach unendlichen Halbraums verwendet. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der Konzentrations-Wegkurve des Fremdstoffes mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde, und zwar auch bei recht kleinen Fremdatomkonzentrationen unter definierten Randbedingungen. Die Lösung der zweiten Fickschen Gleichung für diese Methode ist für konstanten

Sonderdruckanforderungen an das Institut für Metallforschung der Westf. Wilhelms-Universität, D-4400 Münster, Steinfurter Straße 107.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Diffusionskoeffizienten gegeben durch die Gleichung:

$$c = c_0/2[1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})] \quad (3)$$

mit  $c_0$  als Ausgangskonzentration des Fremdstoffes. Die Methode wurde gewählt, um gleiche Bedingungen wie bei den ebenfalls durchgeführten Elektrotransportmessungen von Sb in Au zu haben.

Das verwendete Gold hatte einen Reinheitsgrad von nominell 99,999%. Aus diesem Material wurden unter Vakuum im Quarzrohr Stangen aus reinem Gold und Sb–Au-Legierungen mit Konzentrationen  $c_0$  von 0,15, 0,25 und 0,40 At.-Proz. Antimon erschmolzen. Aus diesen Stangen wurden nach vorheriger Homogenisierungsglühung Ronden hergestellt mit einem Durchmesser von 6 mm, einer Länge von 4 mm und einer zentrischen Bohrung senkrecht zur Stirnfläche von 2,7 mm Durchmesser. Die Stirnflächen der einzelnen Ronden wurden poliert und erneut zur Kornvergrößerung unter Vakuum in kleinen Quarzampullen getempert. Danach betrug der mittlere Korndurchmesser ca. 1,5 mm.

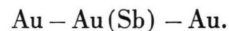
Die eigentlichen Diffusionsproben bestanden aus jeweils einer Legierungsprobe und ein oder zwei Goldronden, die vor der Diffusionsglühung durch direkte Wechselstromheizung in einer für die Elektrotransportversuche verwendeten Apparatur unter Vakuum 15 Minuten lang bei ca. 800 °C verschweißt waren. Die Diffusionsglühung erfolgte ebenfalls unter Vakuum in einem geregelten Widerstandsofen, wobei das Pt–PtRh-Meßthermoelement, durch ein Isolierröhrchen geschützt, in der Bohrung der Versuchsprobe steckte. Die Versuchstemperaturen konnten, einschließlich des Eichfehlers für das Thermoelement, auf  $\pm 2,0$  °C genau bestimmt werden.

Die Analyse der Antimonzentrationsverteilung erfolgte über die  $L_\alpha$ -Strahlung mit einem LiF-Spektrometerkristall einer ARL-Mikrosonde. Bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Elektronenstrahlstrom von etwa 100 nA ergaben sich pro Analysenpunkt Integrationszeiten bis 280 Sekunden für die Ausgangskonzentration von 0,15 At.-Proz. Antimon. Kleinere Fremdgehaltkonzentrationen waren bei der Elementkombination Sb–Au auf Grund des geringen Signal-Untergrundverhältnisses nicht mehr praktikabel. Der Abstand der Analysenpunkte auf der parallel zur Diffusionsrichtung angeschliffenen und polierten Probe betrug normalerweise 50  $\mu\text{m}$ . Da die ursprüngliche Trennebene der Ronden durch Ätzen sichtbar gemacht werden konnte, war es leicht möglich, das Konzentrationsprofil exakt parallel zur Diffusionsrichtung aufzunehmen. Bei den hier verwendeten geringen Fremdatomkonzentrationen entfällt eine Korrektur der direkt mit der Mikrosonde gemessenen Impulsraten, da der Proportionalitätsfaktor zwischen gemessener und wahrer Konzentration in diesem Bereich konstant ist. Senkrecht zur Diffusionsrichtung aufgenommene Konzentrationsprofile zeigten einen geringen Abfall der Sb-Konzentration in einem oberflächennahen Bereich von etwa 50 bis 100  $\mu\text{m}$  auf Grund der Verdampfung des Antimons während der Glühung. Dieser Effekt ist jedoch für die Ermittlung der Konzentrations-Wegkurve im Innern der Probe ohne Bedeutung.

## Ergebnisse

Die Löslichkeit von Antimon in Gold ist von OWEN und ROBERTS<sup>5</sup> im Bereich von 200–600 °C untersucht worden. Bei 600 °C wurde eine Löslichkeit von 1,12 At.-Proz. Sb gefunden. Da in den Diffusionsuntersuchungen bei den entsprechenden Versuchstemperaturen die maximale Löslichkeit keinesfalls überschritten werden durfte, wurde in Vorversuchen durch mikroskopische Schliffuntersuchungen und durch Bestimmung der Sb-Konzentrationsverteilung mit der Mikrosonde in den Korngrenzenzwickeln die maximale Löslichkeit untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß 0,40 At.-Proz. Sb nur bis ca. 850 °C und 0,25 At.-Proz. Sb bis ca. 980 °C löslich sind. Bei höheren Temperaturen wurde für diese Konzentrationen bei der Mikroanalyse in den Korngrenzenzwickeln ein extrem hoher Antimongehalt festgestellt, der wahrscheinlich der laut Zustandsdiagramm<sup>6</sup> zu erwartenden Phase  $\text{AuSb}_2$  zuschreiben ist.

Die Diffusionsglühungen wurden daher meist bei Ausgangskonzentrationen  $c_0 = 0,25$  At.-Proz. Sb durchgeführt. Bei den beiden höchsten Versuchstemperaturen betrug  $c_0$  nur 0,15 At.-Proz. Sb. Durch die gewählte Anordnung des zweifach unendlichen Halbraumes ist sichergestellt, daß während der gesamten Glühzeit die Diffusion im Mischkristallbereich unterhalb der maximalen Löslichkeit erfolgt. Abbildung 1 zeigt zwei typische Konzentrations-Wegkurven für eine Probe mit  $c_0 = 0,25$  At.-Proz., wie sie die Mikroanalyse liefert. Die Analysenwerte sind hier im Wahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen. SE ist die ursprüngliche Trennebene der Ronden. In diesem Versuch wurden zwei  $c-x$ -Kurven ermittelt entsprechend der Probenanordnung



Die Auftragung der Konzentrationsprofile für die bei 14 verschiedenen Temperaturen im Bereich von 619 °C bis 1005 °C durchgeführten Versuche ergab in allen Fällen Geraden. Innerhalb der Meßgenauigkeit, gegeben durch die Streuung der Punkte um die ausgleichende Gerade, ließ sich keine signifikante Krümmung der  $c-x$ -Kurven erkennen, die auf eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten innerhalb des geringen Konzentrationsintervalls zwischen 0 und 0,25 At.-Proz. Sb schließen ließe. Außerdem stimmte auch die Ortskoordinate der Konzentration  $c = c_0/2$  mit dem Ort der Trenn-

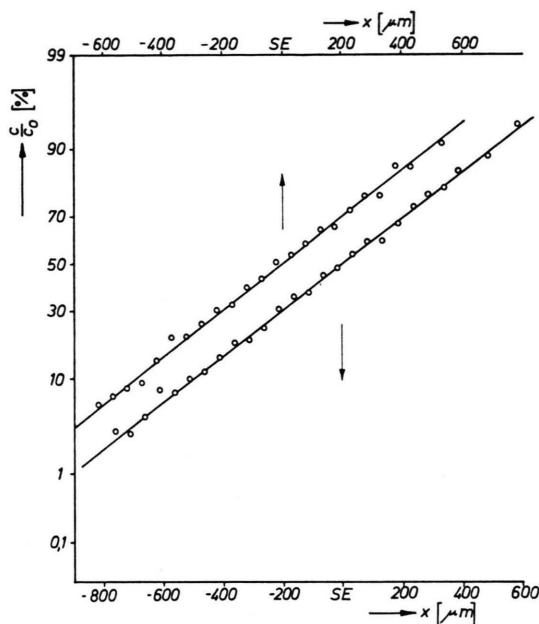


Abb. 1. Konzentrations-Wegkurven im Wahrscheinlichkeitsnetz für die Diffusion von Sb in Au;  $T=938^\circ\text{C}$ ,  $t=2,52 \cdot 10^4$  sec, Ausgangskonzentration:  $c_0=0,25$  At.-Proz. Sb.

ebene SE innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa  $\pm 7 \mu\text{m}$  überein. Diese Ungenauigkeit wird im wesentlichen durch die Streuung der Analysenwerte verursacht.

Tab. 1. Versuchsdaten und Ergebnisse für die Diffusion von Sb in Au, gemessen mit der Elektronenstrahlmikrosonde in der Probenanordnung des zweifach unendlichen Halbraums.

$T [^\circ\text{C}]$	$t [\text{sec}]$	DK [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]
619	$1,55 \cdot 10^6$	$3,44 \cdot 10^{-10}$
668	$6,03 \cdot 10^5$	$8,28 \cdot 10^{-10}$
688	$7,81 \cdot 10^5$	$1,18 \cdot 10^{-9}$
734	$2,70 \cdot 10^5$	$2,25 \cdot 10^{-9}$
750	$2,58 \cdot 10^5$	$2,75 \cdot 10^{-9}$
762	$4,14 \cdot 10^5$	$3,79 \cdot 10^{-9}$
817	$1,80 \cdot 10^5$	$7,02 \cdot 10^{-9}$
850	$9,90 \cdot 10^4$	$1,11 \cdot 10^{-8}$
850	$9,50 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^{-8}$
875	$8,82 \cdot 10^4$	$1,37 \cdot 10^{-8}$
900	$6,80 \cdot 10^4$	$2,02 \cdot 10^{-8}$
910	$5,96 \cdot 10^4$	$2,35 \cdot 10^{-8}$
938	$2,52 \cdot 10^4$	$3,03 \cdot 10^{-8}$
938	$2,52 \cdot 10^4$	$2,97 \cdot 10^{-8}$
977	$2,38 \cdot 10^4$	$4,59 \cdot 10^{-8}$
977	$2,38 \cdot 10^4$	$4,62 \cdot 10^{-8}$
1005	$2,03 \cdot 10^4$	$5,96 \cdot 10^{-8}$

Aus der Steigung der Geraden wird entsprechend Gl. (3) bei bekannter Versuchszeit der DK berechnet. In Tab. 1 sind die Versuchsdaten und die be-

rechneten Diffusionskoeffizienten zusammengestellt. In der Versuchszeit sind die Aufheizzeit der Probe und eine entsprechende Zeit  $t' = t_V D_V / D_D$  für das Verhweifen der Proben berücksichtigt.  $t_V$  ist die Zeit, während der die Proben verschweißt wurden.  $D_V$  und  $D_D$  sind die Diffusionskoeffizienten, die den Temperaturen beim Verschweißen bzw. bei der Diffusionsglühung zuzuordnen sind.

Der mittlere relative Fehler von  $D$  ist gegeben durch:

$$\frac{\Delta D}{D} = \left[ \left( 2 \frac{\Delta S}{S} \right)^2 + \left( \frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left( \frac{Q}{RT} \cdot \frac{\Delta T}{T} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Der Fehler  $2 \Delta S / S$  in den Steigungen der Geraden der einzelnen  $c-x$ -Kurven beträgt 3–4% und wird beeinflusst durch die Stabilität der Betriebsbedingungen der Mikrosonde, durch die Anzahl der Meßpunkte und durch die Ausgangskonzentration  $c_0$  sowie durch die Integrationszeit pro Analysenpunkt. Der Fehler  $\Delta t / t$  beträgt etwa 0,5% und ist bei hohen Temperaturen im wesentlichen gegeben durch die Unsicherheit in der Aufheizkorrektur und bei tiefen Temperaturen durch die Unsicherheit in der Ver-

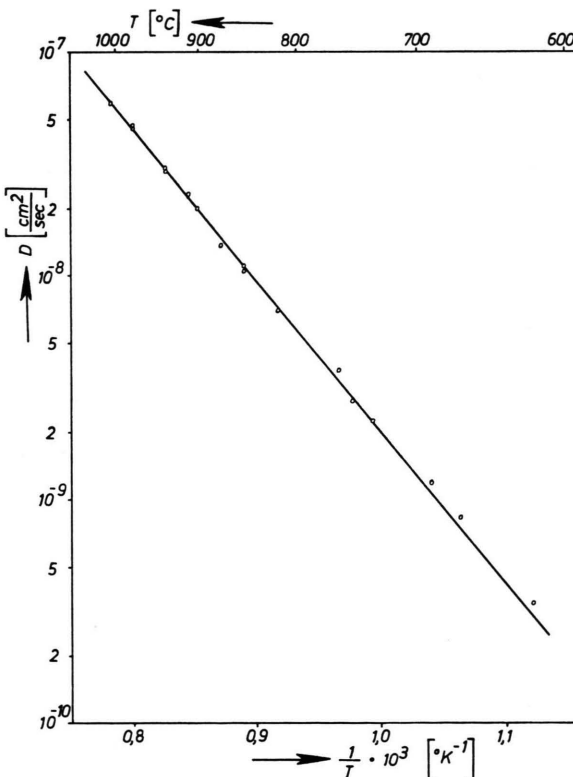


Abb. 2. Diffusionskoeffizienten von Sb in Au in logarithmischer Darstellung als Funktion von  $1/T$ .

schweißtemperatur. Auf Grund der Versuchsanordnung kann diese nur auf  $\pm 25^\circ\text{C}$  genau angegeben werden, so daß bei der Berechnung von  $t'$  die Größe  $D_v$  auch nur auf 34% genau ist. Unter Berücksichtigung des Fehlers von  $\pm 2^\circ\text{C}$  in der Versuchstemperatur und der Aktivierungsenthalpie  $Q$  aus Gl. (5) ergibt sich für den mittleren relativen Fehler von  $D$  ein Wert von  $\pm 5\%$ .

In Abb. 2 sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Bei der Berechnung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden wurden die drei Versuchsergebnisse unter  $700^\circ\text{C}$  nicht berücksichtigt, da trotz der grobkörnigen Versuchsproben für diese Temperaturen ein Einfluß der Korngrenzendiffusion nicht ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse lassen sich recht gut durch eine Arrhenius-Gleichung darstellen:

$$D = (1,14 \pm 0,19) \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{30,90 \pm 0,38 \text{ kcal}}{RT} \right) \right] \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right). \quad (5)$$

### Diskussion

Infolge der Auswertung der Konzentrations-Wegkurven durch Ermittlung der ausgleichenden Geraden entsprechend Abb. 1 beziehen sich die berechneten Diffusionskoeffizienten auf eine mittlere Fremdatomkonzentration von  $c = 0,12$  At.-Proz. Es ist zu prüfen, inwieweit diese DK mit denjenigen bei unendlicher Verdünnung übereinstimmen. Auf Grund der Darkenschen Gleichung ist anzunehmen, daß der mit der Mikrosonde ermittelte DK, der eigentlich ja ein gemeinsamer DK ist, mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Sb in einer Sb–Au-Legierung mit  $c = 0,12$  At.-Proz. Sb übereinstimmt, da der thermodynamische Faktor in diesem Konzentrationsbereich wohl noch gleich eins zu setzen ist. Messungen im System Sn–Au<sup>7</sup>, die unter vergleichbaren Bedingungen sowohl mit der Mikrosonde als auch mit Tracern durchgeführt wurden, bestätigen diese Annahme für die Fremddiffusion von Sn in Au und zeigen gleichzeitig, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten bei  $c = 0,12$  At.-Proz. Sn etwa um 5% größer sind als diejenigen bei unendlicher Verdünnung. Es ist daher anzunehmen, daß auch die durch Gl. (5) gegebenen DK systematisch 4–7% größer sind als entsprechende DK bei unendlicher Verdünnung. Für eine Interpretation der Ergebnisse bezüglich der Theorie von LE CLAIRE<sup>2</sup> ist dies jedoch

nicht schwerwiegend, da durch den systematischen Unterschied die Werte  $D_{0_2}$  und  $Q_2$  nur unwesentlich beeinflusst werden.

GILDER und LAZARUS<sup>8</sup> sowie MOCK<sup>9</sup> haben indirekt bei Elektrotransport-<sup>8</sup> bzw. Thermotransportmessungen<sup>9</sup> von Sb in Au für jeweils zwei Temperaturen die Tracerdiffusionskoeffizienten bestimmt. Die sich aus den Elektrotransportversuchen ergebenden DK sind etwa um den Faktor zwei kleiner als die entsprechenden Werte aus Gl. (5). Dieser Unterschied wirkt sich entscheidend auf die in<sup>8</sup> berechneten Werte für die effektive Ladung und den Zusatzwiderstand des aktivierten Antimon-Leerstellenkomplexes aus, die danach beide etwa nur halb so groß sein dürften. MOCK<sup>9</sup> berechnet für die Temperaturen  $738 \pm 4^\circ\text{C}$  und  $848 \pm 2^\circ\text{C}$  die Werte  $D = 2,09 \pm 0,21 \cdot 10^{-9}$  bzw.  $D = 10,09 \pm 0,73 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , die mit den eigenen Ergebnissen ( $2,36 \cdot 10^{-9}$  bzw.  $10,71 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut übereinstimmen, vor allem wenn man berücksichtigt, daß die durch Gl. (5) gegebenen Werte sicherlich um einige Prozent größer sind als die Tracerdiffusionskoeffizienten.

Mit den Daten für die Selbstdiffusion von Gold<sup>10</sup>,  $D_{0_0} = 0,091 \text{ cm}^2/\text{sec}$  und  $Q_0 = 41,7 \text{ kcal}$ , die mit den eigenen Ergebnissen<sup>11</sup> gut übereinstimmen, und den Werten aus Gl. (5) ergibt sich  $\Delta Q_{\text{exp}} = -10,8 \text{ kcal}$ . Nach<sup>2</sup> ist entspr. Gl. (1)  $\Delta H_f + \Delta H_m = -11,92 \text{ kcal}$ . Für die Größe  $C$  errechnen sich die Werte  $-3,87 \text{ kcal}$  für  $RT = 2,4 \text{ kcal}$  und  $-4,52 \text{ kcal}$  für  $RT = 2 \text{ kcal}$ . Dieses Temperaturintervall entspricht etwa dem der Versuche. Somit erhält man für hohe Temperaturen den theoretischen Wert  $\Delta Q_{\text{th}} = -8,05 \text{ kcal}$  und für tiefe Temperaturen  $\Delta Q_{\text{th}} = -7,34 \text{ kcal}$ . Die Diskrepanz zwischen  $\Delta Q_{\text{exp}}$  und  $\Delta Q_{\text{th}}$  beträgt demnach 25% bzw. 32% und liegt außerhalb der Unsicherheit in den benutzten experimentellen Daten. Es fällt auf, daß  $\Delta Q_{\text{exp}}$  besser mit  $\Delta H_f + \Delta H_m$  übereinstimmt als mit  $\Delta Q_{\text{th}}$ , so daß unter Umständen die Größe  $C$ , d. h. die Temperaturabhängigkeit des Korrelationsfaktors  $f_2$ , durch die Theorie zu stark berücksichtigt wird.

Die Tatsache, daß  $|\Delta Q_{\text{exp}}| > |\Delta Q_{\text{th}}|$  ist, wird für die meisten Diffusionsuntersuchungen von Fremdatomen in Ag und Cu beobachtet. Eine experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von  $f_2$  könnte daher wichtige Aussagen über den Beitrag von  $C$  liefern. Für die Fremddiffusion von Sn und In in Au<sup>7</sup> erweist sich  $f_2$  als weitgehend temperaturunabhängig, so daß  $C$  für diese Fremdatome nur einen



sehr kleinen Wert annehmen kann. Man darf ähnliches auch für Sb erwarten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Bereitstellung von Forschungsmitteln gedankt.

<sup>1</sup> D. LAZARUS, Phys. Rev. **93**, 973 [1954].

<sup>2</sup> A. D. LeCLAIRE, Phil. Mag. **7**, 141 [1962].

<sup>3</sup> L. C. R. ALFRED u. N. H. MARCH, Phys. Rev. **103**, 877 [1956].

<sup>4</sup> A. J. MORTLOCK u. A. H. ROWE, Phil. Mag. **11**, 1157 [1965].

<sup>5</sup> E. A. OWEN u. E. A. O. ROBERTS, J. Inst. Met. **71**, 240 [1945].

<sup>6</sup> M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, New York 1958.

<sup>7</sup> K. DREYER, CHR. HERZIG u. TH. HEUMANN, Proc. Marstrand Conf., Atomic Transport in Solids and Liquids, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen 1971, S. 237.

<sup>8</sup> H. M. GILDER u. D. LAZARUS, Phys. Rev. **145**, 507 [1966].

<sup>9</sup> W. MOCK, Phys. Rev. **179**, 663 [1969].

<sup>10</sup> S. J. MAKIN, A. H. ROWE u. A. D. LeCLAIRE, Proc. Phys. Soc. London B **70**, 545 [1957].

<sup>11</sup> CHR. HERZIG u. a., in Vorbereitung.

## Diffusion of He, Ne, and Ar in Vitreous and Partially Devitrified Germanium Dioxide

W. W. BRANDT, B. RAUCH \*, and J. J. WAGNER

Department of Chemistry and Laboratory for Surface Studies  
University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin 53201

(Z. Naturforsch. **27 a**, 617—623 [1972]; received 16 August 1971)

The diffusion coefficients of He, Ne, and Ar in various samples of GeO<sub>2</sub> and approximate values for the corresponding solubility coefficients were obtained from nonisothermal and isothermal desorption experiments. The data show trends similar to those obtained on fused SiO<sub>2</sub>, and are interpreted by assuming that the glasses contain many interstices of different critical dimensions and a variety of diffusion paths corresponding to a range of activation energies. Some annealed and partially devitrified samples were studied and the activation energies of diffusion were found to be relatively high. In a few cases, the measurements were extended into and above the glass transition range (~ 570°); the resulting activation energy and the preexponential factor of the Arrhenius equation for the diffusion coefficient were markedly increased, indicating that the diffusion mechanism is probably drastically changed.

### Introduction

Up to now, very little is known about the diffusion rates of small gas molecules in vitreous GeO<sub>2</sub><sup>1,2</sup>, one of the important one-component glass forming substances. By contrast, various other physical properties of this glass have been studied<sup>3-10</sup>, usually in comparison to fused SiO<sub>2</sub>, so as to characterize the random network structures present as best this may be possible. Diffusion and solubility measurements might contribute to this overall goal, complementing perhaps some of the ideas and theories concerning glass structure, as will be discussed below.

Vitreous GeO<sub>2</sub> is known to devitrify quite readily at elevated temperatures<sup>11,12</sup>, and traditional permeation experiments on very thin membranes of

GeO<sub>2</sub> would therefore probably be extremely difficult, especially under isothermal conditions. Recently, a fairly rapid nonisothermal technique has been developed in this laboratory for the determination of diffusion coefficients<sup>13</sup>. Using this approach, GeO<sub>2</sub> samples need not be exposed to elevated temperatures for very long, and the devitrification can thus be kept within acceptable limits (about 4%). Furthermore, since the glass transition range of GeO<sub>2</sub> (570 °C) can easily be reached and the melt viscosity around 600 °C is very high, one can readily study this substance above as well as below the glass transition, using the nonisothermal method.

The earlier results from the new techniques as applied to fused SiO<sub>2</sub><sup>13</sup> were found to agree fairly well with literature values derived from isothermal measurements. In the present study, results obtained by

Reprint requests to Dr. W. W. BRANDT, Department of Chemistry, The University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin 53201, Area Code - 414, USA.

\* Present address: Roehm, G.m.b.H., Darmstadt, West Germany.