

Diffusion und Korrelation in goldreichen Gold—Zinn-Mischkristallen *

CHR. HERZIG und TH. HEUMANN

Institut für Metallforschung der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster i. Westf.

(Z. Naturforsch. 27 a, 1109—1118 [1972]; eingegangen am 9. Mai 1972)

Diffusion and Correlation in Gold-Rich Gold—Tin Solid Solutions

The diffusion of Sn-113 and Au-195 in pure gold and dilute tin—gold alloys has been measured at different temperatures and tin concentrations in coarse-grained specimens. In addition the dependence on concentration of the chemical diffusion coefficient and the diffusion of tin in gold at very low impurity concentrations has been determined using the electron microprobe. It was found, that the self-diffusion coefficient of tin as well as that of gold increased strongly with increasing impurity content. The thermodynamic factor is equal to one up to ca. 0.5 at.-% tin. For the correlation factor of the diffusion of tin in gold, calculated by the relation of Lidiard, an essentially temperature independent value is obtained. A comparison of the experimental results with the model of Le Claire concerning the impurity diffusion in metals shows, that this model seems to require a too-large temperature dependence of the correlation factor.

Einführung

Das Modell von LE CLAIRE¹ zur Berechnung der Differenz ΔQ der Aktivierungsenthalpien von Fremd- und Selbstdiffusion, Q_2 bzw. Q_0 , ist in jüngster Zeit zur Interpretation von Diffusionsuntersuchungen für eine Reihe von Fremdatomen in Aluminium² und Magnesium³ herangezogen worden. Neben der Lösung von Thomas-Fermi zur Berechnung des elektrischen Potentials um ein Fremdatom mit der Überschlußladung Δz werden in diesen Arbeiten auch Potentiale des Hartree-Typs berücksichtigt, und zwar sowohl in der exakten als auch in der asymptotischen Form. Da jedoch keines der drei Potentiale die experimentellen Ergebnisse in befriedigender Weise zu beschreiben vermag, wird vermutet, daß das Modell an sich unzureichend ist, da einerseits Unterschiede der Atomradien von Fremd- und Matrixatomen vernachlässigt werden, und andererseits die Darstellung der Sattelpunktslage eines Diffusionswegs durch das Modell der beiden Halbleerstellen nur eine einfache Näherung ist.

Das Modell von Le Claire erklärt jedoch recht gut die experimentellen Ergebnisse für die Fremddiffusion in den einwertigen Matrixmetallen Silber und Kupfer für Fremdatome mit positiver Überschlußladung Δz , und zwar vor allem dann, wenn das Fremdatom im Periodensystem in der gleichen Reihe mit dem Grundmetall steht. Für Gold als Matrixmetall könnte man daher ebenfalls eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment

erwarten. Die Diffusion in Gold für Fremdatome mit positivem Δz ist bisher jedoch nur für Quecksilber⁴, Antimon⁵ und Indium⁶ untersucht worden. Diffusionsuntersuchungen von Zinn in Gold können daher einen weiteren Beitrag zur Prüfung des Modells von LE CLAIRE¹ liefern. Hierbei spielt die Temperaturabhängigkeit des Korrelationsfaktors für die Fremddiffusion eine wichtige Rolle. Um über diese Größe eine Aussage zu erhalten, wurde auch die Abhängigkeit der Selbstdiffusion des Goldes von der Fremdstoffkonzentration und der Temperatur gemessen. Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion sind Voraussetzung für die Berechnung der verschiedenen Platzwechselfrequenzverhältnisse bei der Fremddiffusion im Zusammenhang mit der Bestimmung des Isotopieeffekts⁷ und nach einer neueren Arbeit von DOAN⁸ auch im Zusammenhang mit Elektrotransportuntersuchungen. Die Messung der Fremddiffusion in der vorliegenden Arbeit ist eng verknüpft mit eigenen Elektrotransportuntersuchungen⁹ von Zinn in Gold, die mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde ausgewertet wurden. Um identische Bedingungen mit diesen Versuchen zu schaffen, haben wir daher auch eine Reihe von Diffusionsprofilen mit der Mikrosonde analysiert.

Experimentelle Durchführung

Für die Diffusionsuntersuchungen wurden zwei verschiedene Probenanordnungen gewählt, und zwar

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

* Auszugsweise vorgetragen auf der Europhysics Conference: Atomic Transport in Solids and Liquids, Marstrand, Juni 1970.



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.

einmal für die Analyse der Konzentrations-Wegkurven (c - x -Kurve) mit der Mikrosonde die Anordnung des zweifach unendlichen Halbraums, und zum anderen für alle Versuche mit radioaktiven Isotopen die Anordnung der unendlich dünnen Schicht. Als Lösung der zweiten Fickschen Gleichung ergibt sich im ersten Fall für konstanten Diffusionskoeffizienten D die Gleichung:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1)$$

mit c_0 als Ausgangskonzentration des Fremdstoffes, und im zweiten Fall die Gleichung:

$$c(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left\{ -\frac{x^2}{4Dt} \right\}, \quad (2)$$

wobei S die auf die Stirnfläche der Probe aufgebraachte Menge des Radioisotopes bedeutet.

Die Legierungs- bzw. Probenherstellung und die Analyse der Konzentrations-Wegkurven mit der Mikrosonde erfolgte wie schon in⁵ beschrieben. Sowohl das verwendete Gold als auch das zulegierte Zinn hatten einen Reinheitsgrad von nominell 99,999%. Nach der Glühung zur Kornstabilisierung betrug der mittlere Korndurchmesser ca. 1,5 mm.

Alle Proben hatten einen Durchmesser von 6 mm. Für die Tracerversuche betrug die Probenlänge 7 mm, während die zur Analyse mit der Mikrosonde bestimmten Probenstücke 4 bis 5 mm waren. Jeweils eine Legierungsronde und eine oder zwei Goldronden wurden bei diesen Versuchen durch direkte Wechselstromheizung unter Vakuum bei ca. 800 °C während einer Zeit von 15 Minuten zu den eigentlichen Diffusionsproben verschweißt.

Für die Tracerversuche wurden die Isotope Sn-113 mit einer spezifischen Aktivität von ca. 8 Millicurie/mg und das trägerfreie Au-195 verwendet. Beide Isotope wurden in HCl-Lösung vom Radiochemical Centre, Amersham, bezogen. Eine Analyse der Energiespektren mit einem Ge(Li)-Detektor ergab, daß das Au-195 praktisch radiochemisch rein war, während das Sn-113 neben seinem Tochternuklid In-113m noch Sb-125 mit einer relativen Aktivität von weniger als 1% enthielt. Beide Isotope wurden aus schwach salzsaurer Lösung elektrolytisch auf die polierten Probenoberflächen abgeschieden. Zur Vermeidung einer Kontamination der Mantelflächen erwiesen sich aufgeschrumpfte Kunststoffschläuche geeigneter als Elektrolyselack, vor allem beim Sn-113 wegen der vorhandenen Wasserstoffentwicklung während des Abscheidens. Aufgrund der relativ hohen spezifischen Aktivität der beiden Gammastrahler waren die aufgebraachten Schichtdicken für Au-195 sehr klein und für Sn-113 nicht größer als ca. 500 Å. Die Glühzeiten wurden so gewählt, daß \sqrt{Dt} zwischen 150 und 200 μm lag, so daß die Oberflächenschicht nach^{10, 11} dünn genug war, um Fehler bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (DK) zu vermeiden. Die Schichtenteilung erfolgte mit einer Präzi-

sionsdrehbank in Schichtdicken gemäß¹² von $\Delta x < 0,3 \sqrt{Dt}$, normalerweise 50 μm , nachdem zuvor der Probenradius zur Vermeidung von Störungen des Diffusionsprofils durch radiale Diffusionseffekte um den Betrag von ca. $5 \sqrt{Dt}$ reduziert worden war. Beim Abheben der Schichten war es notwendig, die reduzierte Probe, deren Stirnfläche in einer speziellen Halterung parallel zur Schnittebene ausgerichtet war, mit einem ca. 1 mm dicken Kunstharzmantel zu umgeben, so daß eine Gratbildung des weichen Goldes während des Abdrehens verhindert wurde. Der mögliche Neigungswinkel der Schnittebene konnte abgeschätzt werden und betrug nicht mehr als $0,5^\circ$, was bei dem geringen Probendurchmesser und bei der relativ großen Eindringtiefe nach¹³ einen Fehler im DK von nur ca. 2% bewirkt.

Neben dem üblichen Verfahren der Schichtdickenbestimmung durch Wägung der Schichten, das eine genaue Kenntnis des Probendurchmessers und der Dichte der Probe bzw. der Kombination Probe plus Kunstharzmantel voraussetzt, kann vorteilhaft eine von diesen Größen unabhängige Methode¹⁴ verwendet werden. Voraussetzung für ihre Anwendbarkeit ist eine exakt arbeitende Drehbank. Jeder individuelle Schnitt ist mit einem Fehler $\pm \varepsilon$ behaftet aufgrund der Einstellgenauigkeit des Vorschubs. Führt man n Schnitte mit einer Dicke von Δx aus, so ist der Fehler in der Gesamtlänge ca. ebenfalls $\pm \varepsilon$, was leicht z.B. mit einer Mikrometeruhr geprüft werden kann. In dem vorliegenden Fall konnte eine Länge von 1 mm auf $\pm 3-5 \mu\text{m}$ reproduziert werden. Der Sinn des Verfahrens liegt darin, daß die x -Koordinate auf die abgedrehte Gesamtlänge normiert wird. Aus der Summe der Schnittgewichte und n bildet man das mittlere Schnittgewicht und dividiert durch die Gesamtlänge, wobei zweckmäßigerweise der erste Schnitt ausgeklammert wird. Durch Division des individuellen Schnittgewichtes mit diesem Quotienten erhält man die jeweilige Schichtdicke. Die Vorteile dieser Methode bei gegebener Voraussetzung sind bei unbekannter Dichte des Versuchsmaterials, bei eventuell auftretenden Gewichtsverlusten und Wägefehlern offensichtlich. Die Auswertung von Diffusionsprofilen in reinem Gold nach beiden Methoden ergab in den meisten Fällen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Aktivitätsmessungen erfolgten mit einem Bohrlochszintillationszähler nach Auflösen der Schnitte in Königswasser, wobei mindestens 10^4 , meist jedoch wesentlich mehr Impulse pro Schnitt gezählt wurden. Es wurde darauf geachtet, daß bei der Diffusion von Sn-113 zwischen beendeter Glühung und den Aktivitätsmessungen ein Zeitraum von wenigstens 24 Stunden lag, um die Aktivität des vor der Glühung im Sn-113 vorhandenen Tochternuklids In-113m abklingen zu lassen.

Während die Diffusionsglühungen im allgemeinen in Quarzampullen unter Vakuum durchgeführt wurden, erwies sich bei der Diffusion von Sn-113 eine Argonatmosphäre als zweckmäßig, um Verdampfungseffekte zu verringern. Die Versuchstemperatur wurde normalerweise während der gesamten Versuchszeit registriert und konnte zu Beginn der Arbeit nur auf ca.

$\pm 1,5^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Durch die Registrierung war jedoch leicht eine genauere Mittelwertbildung möglich. Durch ein verbessertes Regel- und Registriersystem gelang es jedoch, die Temperaturschwankungen auf $\pm 0,2^\circ\text{C}$ und besser zu begrenzen. Die Bestimmung der Absoluttemperatur ist aufgrund der möglichen Eichfehler für das Thermoelement wahrscheinlich nicht genauer als $\pm 1,0^\circ\text{C}$.

Auswertung und Ergebnisse

1. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Sn in Au mit Hilfe der Mikrosonde

Grundsätzlich lassen sich Fremddiffusionskoeffizienten mit der Mikrosonde sowohl nach den Randbedingungen entsprechend Gl. (1) als auch nach Gl. (2) auswerten. Die Versuchsdurchführung, die zu Gl. (2) führt, ist experimentell einfacher, da die Legierungsherstellung und das Verschweißen der Probenstücke entfällt. Bei der Analyse eines relativ leichten Elementes in einer Matrix mit erheblich größerer Ordnungszahl ist auf Grund des ungünstigen Absorptions- und Nachweisverhältnisses jedoch die Probenanordnung des zweifach unendlichen Halbraums vorzuziehen, vor allem, wenn die Löslichkeit des diffundierenden Materials nur gering ist. Durch geeignete Wahl der Legierungskonzentration ist bei dieser Anordnung gewährleistet, daß die Diffusion während der gesamten Versuchszeit im Löslichkeitsbereich abläuft. Bei hinreichend geringer Ausgangskonzentration c_0 ist der DK konzentrations-

unabhängig, so daß nach Gl. (1) ausgewertet werden kann. Für Temperaturen über 750°C ist die Löslichkeit von Sn in Au nicht bekannt. In Vorversuchen wurde jedoch festgestellt, daß für die Analyse als kleinstmögliche sinnvolle Ausgangskonzentration $c_0 = 0,30 \text{ At.}\%$ Sn zu wählen war und daß dieser Zinngehalt bis mindestens 1000°C in Gold löslich ist.

Abbildung 1 zeigt zwei typische Konzentrations-Wegkurven im Wahrscheinlichkeitsnetz für einen Versuch bei 751°C mit der Probenanordnung Au–Au(Sn)–Au. Der Abstand der Analysenpunkte beträgt für alle gleichartigen Versuche normalerweise $50 \mu\text{m}$. In allen Fällen ergeben sich bei dieser Auftragung innerhalb der Meßgenauigkeit Geraden, und die ursprüngliche Trennebene SE der Proben fällt mit einer Unsicherheit von $\pm 5 - 10 \mu\text{m}$ mit der Ortskoordinate für die Konzentration $c = c_0/2$ zusammen. Eine Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Gl. (1) aus der Steigung $S = 1/2 \sqrt{D t}$ der Geraden ist daher gerechtfertigt. Allerdings ist noch durch Tracerversuche zu prüfen, ob die auf diese Weise in dem kleinen chemischen Konzentrationsgefälle zwischen 0,3 und 0 At.-% Sn ermittelten DK mit den DK bei unendlicher Verdünnung des Fremdstoffes übereinstimmen.

In Tab. 1 sind die für 12 verschiedene Temperaturen im Bereich von ca. 700 bis 1000°C berechneten DK mit den Versuchsdaten wiedergegeben. In der Versuchszeit sind die Zeitkorrekturen für das

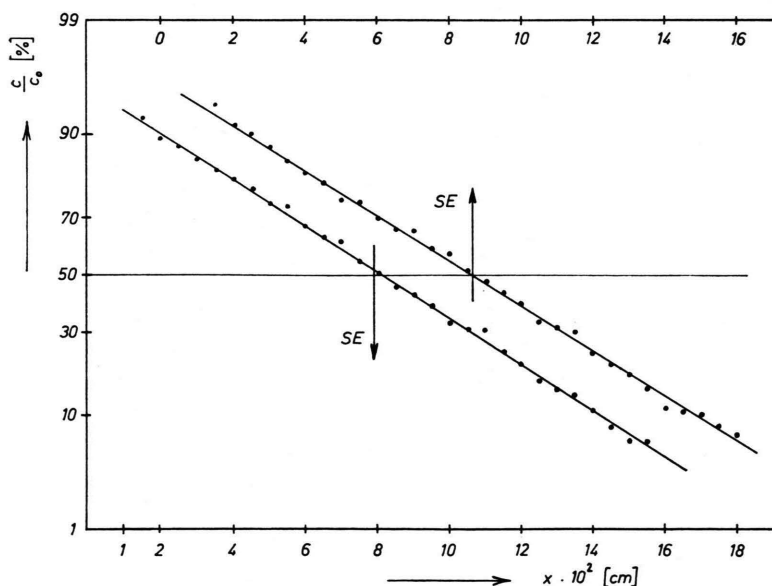


Abb. 1. Konzentrations-Wegkurven im Wahrscheinlichkeitsnetz für die Diffusion von Sn in Au;
SE = Schweißebene;
 $T = 751^\circ\text{C}$;
 $t = 6,01 \cdot 10^5 \text{ sec}$;
 $c_0 = 0,30 \text{ At.}\%$ Sn.

Tab. 1. Versuchsdaten und Ergebnisse für die Diffusion von Sn in Au, gemessen mit der Elektronenstrahlmikrosonde in der Probenanordnung des zweifach unendlichen Halbraums; Ausgangskonzentration $c_0 = 0,30$ At.-% Sn.

T (°C)	t (sec)	D (cm ² /sec)
995	$2,95 \cdot 10^4$	$5,02 \cdot 10^{-8}$
983	$2,79 \cdot 10^4$	$4,72 \cdot 10^{-8}$
950	$7,67 \cdot 10^4$	$3,20 \cdot 10^{-8}$
928	$6,56 \cdot 10^4$	$2,28 \cdot 10^{-8}$
928	$6,56 \cdot 10^4$	$2,38 \cdot 10^{-8}$
921	$1,14 \cdot 10^5$	$2,30 \cdot 10^{-8}$
886	$1,09 \cdot 10^5$	$1,56 \cdot 10^{-8}$
886	$1,09 \cdot 10^5$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
865	$3,45 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^{-8}$
819	$3,37 \cdot 10^5$	$5,64 \cdot 10^{-8}$
786	$6,20 \cdot 10^5$	$3,59 \cdot 10^{-9}$
751	$6,01 \cdot 10^5$	$2,00 \cdot 10^{-9}$
751	$6,01 \cdot 10^5$	$1,94 \cdot 10^{-9}$
710	$7,89 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^{-9}$
710	$7,89 \cdot 10^5$	$9,66 \cdot 10^{-10}$
697	$9,94 \cdot 10^5$	$8,54 \cdot 10^{-10}$

Verschweißen der Proben und die Aufheizzeit berücksichtigt. Der Fehler für die berechneten DK setzt sich zusammen aus der Unsicherheit in der Steigung der Geraden ($2 \Delta S/S \cong 4\%$), der Unsicherheit in der Glühzeit ($\Delta t/t \cong 0,5\%$) und der Unsicherheit in der Glühtemperatur ($Q/RT \cdot \Delta T/T \cong 1,5\%$), so daß der mittlere relative Fehler von D ca. 4,5% beträgt.

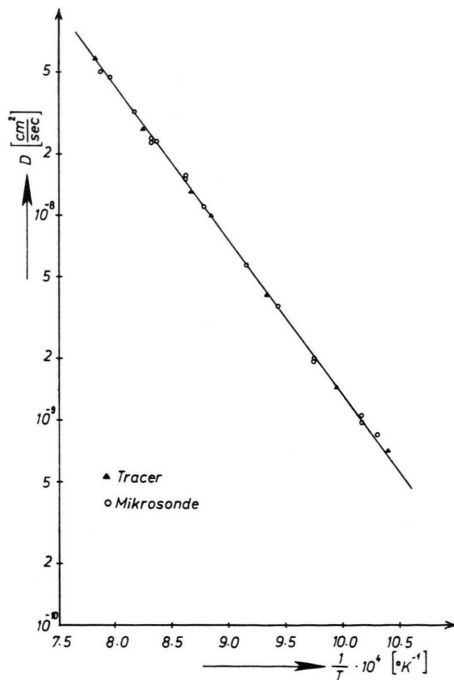


Abb. 2. Diffusion von Sn in Au. Die eingezeichnete Arrhenius-Gerade bezieht sich auf die mit Hilfe der Mikrosonde ermittelten DK.

In Abb. 2 sind die DK gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Die Ausgleichsrechnung liefert für die Arrhenius-Gleichung die Beziehung:

$$D = (4,12 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[- \frac{(34,22 \pm 0,28) \text{ kcal/Mol}}{R T} \right] \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]. \quad (3)$$

Die Abhängigkeit des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} von der Konzentration wurde bei den Temperaturen 817 und 865 °C bis zu den Ausgangskonzentrationen c_0 von 1,79 bzw. 1,36 At.-% Sn gemessen. Höhere Konzentrationen konnten wegen der begrenzten Löslichkeit des Zinns nicht gewählt werden. Abbildung 3 zeigt eine Konzentrations-Wegkurve im Wahrscheinlichkeitsnetz. Im Gegensatz zu Abb. 1 ist die Kurve in diesem Fall deutlich gekrümmt, so daß an Stelle von Gl. (1) die DK nach MATANO¹⁵ und HALL¹⁶ ermittelt wurden:

$$\tilde{D}(c) = - \frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_c \int_0^c x \, dc, \quad (4)$$

$$\tilde{D}(c) = \frac{1}{4 h_i^2} \pm \frac{k_i \sqrt{\pi}}{4 h_i^2} [1 \pm \text{erf}(u)] \exp\{u^2\}. \quad (5)$$

In Gl. (5) ist $u = k_i + h_i(x/\sqrt{t})$ die Gleichung für die beiden Geraden, durch die die in Abb. 3 dargestellte c - x -Kurve bei hohen bzw. kleinen Konzentrationswerten angenähert werden kann; h_i sind die Steigungen dieser Geradenstücke. Bei den in diesen Versuchen verwendeten relativ geringen Fremdatomgehalten ist die Volumenkonzentration noch proportional zur Gewichtskonzentration, so daß die direkten Analysenwerte der Mikrosonde zur Auswertung benutzt werden können. Ebenso entfällt eine Korrektur zwischen wahrer und gemessener Konzentration, da der Proportionalitätsfaktor in dem verwendeten Bereich konstant ist und nur die relativen Konzentrationsverhältnisse c/c_0 benötigt werden. Die DK $\tilde{D}(c)$ wurden aus den Gln. (4) und (5) mit Hilfe eines von HARTLEY und HUBBARD¹⁷ erstellten und von ZEGLIN¹⁸ verbesserten Rechenprogramms ermittelt. In Abb. 3 ist die Schweißebene x_{SE} ebenfalls eingezeichnet. Man erkennt, daß x_{SE} bei einer etwas höheren Konzentration liegt als die Ortskoordinate für $c = c_0/2$.

In Abb. 4 sind die berechneten DK gegen die Zinnkonzentration aufgetragen. Der DK steigt mit wachsender Konzentration zunächst nahezu linear, dann jedoch erheblich stärker an. Der Grenzwert

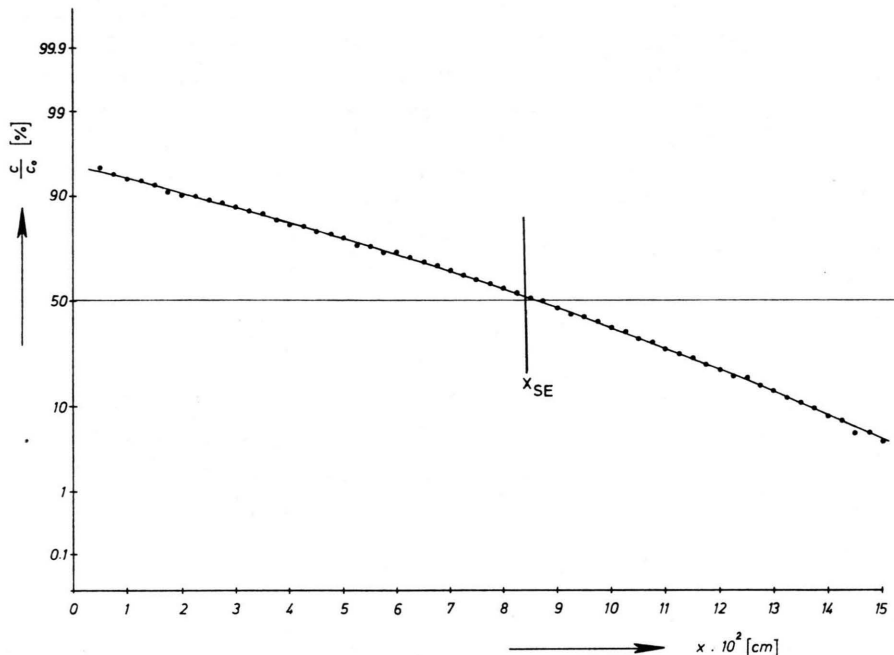


Abb. 3. Diffusion im chemischen Konzentrationsgefälle. Aufgetragen ist die mit der Mikrosonde ermittelte Sn-Konzentration im Wahrscheinlichkeitsnetz; x_M = Matanoebene; $T = 817^\circ\text{C}$, $t = 1,163 \cdot 10^5$ sec; $c_0 = 1,79$ At.-% Sn.

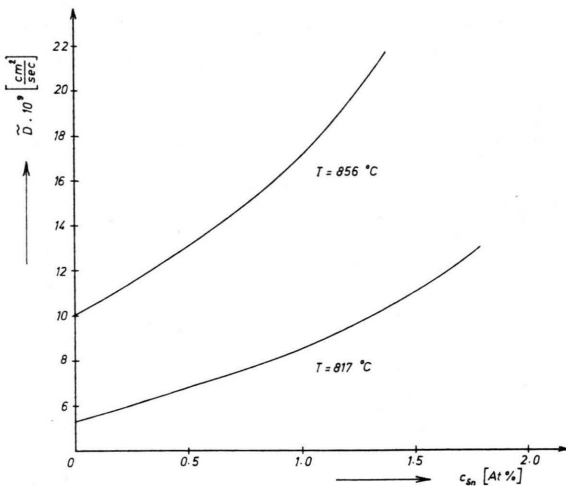


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten im System Au-Sn.

$\tilde{D}(0)$ aus Gl. (5) muß für $u \rightarrow \infty$ mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten von Sn in Au übereinstimmen [für das Geradenstück bei kleinen Fremdstoffkonzentrationen gilt das negative Vorzeichen in Gl. (5)]. Wie ein Vergleich mit Tab. 3 und Gl. (6) zeigt, ist diese Forderung recht gut erfüllt. Der Fehler in der Berechnung von $\tilde{D}(c)$ kann wegen des

komplizierten Rechenprogramms nicht genau angegeben werden. Er ist jedoch erheblich größer als der Fehler in der Berechnung des DK aus Gleichung (1).

2. Bestimmung der Tracerdiffusionskoeffizienten von Sn in Au und Au-Sn-Legierungen

Die mit Hilfe der Mikrosonde nach Gl. (1) ermittelten DK beziehen sich entsprechend der Auswertung auf eine mittlere Konzentration von 0,15 At.-% Sn. Um zu prüfen, inwieweit diese DK mit denen bei unendlicher Verdünnung übereinstimmen, wurde die Tracerdiffusion von Sn-113 in Au und in verdünnten Au-Sn-Legierungen gemessen. Abbildung 5 zeigt einige c - x -Kurven in logarithmischer Darstellung entsprechend Gleichung (2). Bei der Aktivitätsbestimmung wurden die üblichen Maßnahmen berücksichtigt. Bei einigen c - x -Kurven weichen in der Nähe der Oberfläche die Meßwerte von der Gauß-Kurve zu kleineren Konzentrationswerten ab, was auf Verdampfungsverluste des Tracermaterials während der Diffusionsglühung zurückzuführen ist. Eine diesbezügliche Korrektur der DK nach ¹⁹ ist problematisch, da der Verdampfungsverlust nicht genau bestimmt werden kann. Die Impulsrate auf der Innenwand der Quarzampulle ist hierfür kein Maß, da der größte Teil des verdampfenden Tracermate-

rials durch die Mantelfläche in die gesamte Probe diffundiert, was leicht durch Abdrehen von Schichten von der hinteren Stirnfläche geprüft werden kann. Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden daher die ersten Schnitte nicht berücksichtigt, sofern sie eine Abweichung von mehr als 5% von der zunächst aus allen Schichten berechneten Ausgleichsgeraden aufwiesen.

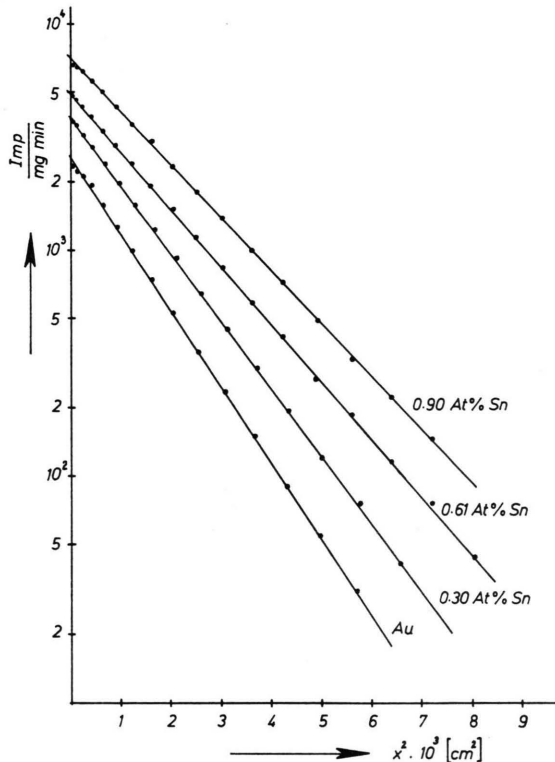


Abb. 5. Diffusionsprofile von Sn-113 in Au und Au-Sn-Legierungen; $T=856^\circ\text{C}$, $t=3,10 \cdot 10^4$ sec. Zur übersichtlicheren Darstellung sind die Impulsraten der Legierung 0,90 At.% Sn um den Faktor 5 vergrößert worden.

Tab. 2. Diffusion von Sn-113 in Au.

T ($^\circ\text{C}$)	t (sec)	D (cm^2/sec)
1003	$6,0 \cdot 10^3$	$5,84 \cdot 10^{-8}$
939	$1,18 \cdot 10^4$	$2,65 \cdot 10^{-8}$
879	$2,27 \cdot 10^4$	$1,30 \cdot 10^{-8}$
856	$3,10 \cdot 10^4$	$9,95 \cdot 10^{-9}$
797	$4,90 \cdot 10^4$	$4,05 \cdot 10^{-9}$
732	$1,63 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^{-9}$
689	$3,31 \cdot 10^5$	$7,09 \cdot 10^{-10}$

In Tab. 2 sind die Ergebnisse für die bei 7 Temperaturen im Bereich von 689 bis 1003°C gemessenen DK von Sn-113 in Au zusammengestellt. Diese Daten sind ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet. Für

den Versuch bei 689°C wurde ein Einkristall verwendet, da trotz der recht grobkörnigen Proben ein Korngreneinfluß bei dieser Temperatur nicht auszuschließen war. Wie Abb. 1 zeigt, ist zwischen den mit der Mikrosonde und mit Tracern gemessenen Werten innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied festzustellen. Die Ausgleichsrechnung liefert für die Temperaturabhängigkeit der Tracerdiffusionskoeffizienten die Beziehung:

$$D_{\text{Sn}}^* = (3,99 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[- \frac{(34,17 \pm 0,30) \text{ kcal/Mol}}{RT} \right] \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right], \quad (6)$$

die praktisch mit Gl. (3) übereinstimmt.

In einem weiteren Versuch wurde bei einer Temperatur von 856°C die Konzentrationsabhängigkeit der Tracerdiffusion von Sn in Au bis zu einem Gehalt von 0,90 At.% Sn gemessen. Da diese Proben gleichzeitig unter identischen Bedingungen geglüht wurden, spielen Fehler in der Temperatur- und Glühzeitbestimmung für die relative Lage der DK zueinander keine Rolle. Ebenso ist zu erwarten, daß eventuelle Fehler durch Verdampfungsverluste sich auf alle Proben etwa gleich auswirken, so daß diese Messungen wesentlich geeigneter sind, eine Information über die Konzentrationsabhängigkeit des DK, selbst bei kleinen Konzentrationen, zu liefern, als ein Vergleich zwischen Gl. (6) und Gl. (3). Tabelle 3 und Abb. 6 zeigen die Ergebnisse dieses Versuchs.

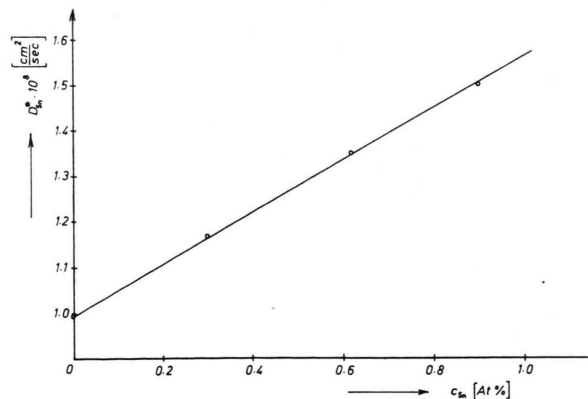


Abb. 6. Diffusion von Sn-113 in Au und Au-Sn-Legierungen. $T=856^\circ\text{C}$, $t=3,10 \cdot 10^4$ sec.

c_{Sn} (At.-%)	D (cm^2/sec)
0	$9,95 \cdot 10^{-9}$
0,30	$1,17 \cdot 10^{-8}$
0,61	$1,35 \cdot 10^{-8}$
0,90	$1,50 \cdot 10^{-8}$
$b=57,3$	

Tab. 3. Diffusion von Sn-113 in Au und Au-Sn-Legierungen; $T=856^\circ\text{C}$, $t=3,10 \cdot 10^4$ sec.

Der DK steigt stark linear mit der Konzentration an. Die übliche Darstellung in der Form:

$$D_{\text{Sn}}^*(c) = D_{\text{Sn}}^*(0) (1 + b c) \quad (7)$$

liefert für den Anstiegssfaktor b den Wert 57,3, wenn für c_{Sn} die Molkonzentration als Dimension gewählt wird. Die Werte in Abb. 6 können direkt mit denen in Abb. 4 bei $T = 856^\circ\text{C}$ verglichen werden. Unter dem Vorbehalt des Fehlers in der Berechnung von $\tilde{D}(c)$ nach Gl. (5) kann gesagt werden, daß der thermodynamische Faktor bis ca. 0,5 At.-% Sn noch gleich 1 ist. Das bedeutet, daß die in Gl. (3) mit der Mikrosonde gemessenen DK $\tilde{D}(0,15)$ den Tracerdiffusionskoeffizienten $D_{\text{Sn}}^*(0,15)$ entsprechen und demnach systematisch ca. 8% größer sein sollten als $D_{\text{Sn}}^*(0)$. Sollte sich b in Gl. (7) als stark temperaturabhängig erweisen, so wird auch der systematische Unterschied temperaturabhängig, was unterschiedliche Aktivierungsenthalpien zur Folge hätte. Diese geringen Differenzen liegen zumindest bei den hier vorliegenden Messungen jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit.

3. Bestimmung der Tracerdiffusionskoeffizienten von Au in Au und Au-Sn-Legierungen

Um Aussagen über den Korrelationsfaktor für die Diffusion von Sn in Au und seine Temperaturabhängigkeit zu erhalten, wurde die Diffusion von Au-195 in Au und Au-Sn-Legierungen bis zu maximal 1,79 At.-% Sn bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 786 und 921 °C gemessen. Die Gold- und die Legierungsproben wurden jeweils gleichzeitig gegläht. Wegen der mit wachsender Temperatur stark abnehmenden Löslichkeit des Zinns mußte der verwendete Konzentrationsbereich der Legierungsproben ebenfalls verringert werden. So wurde z. B. festgestellt, daß 1,79 At.-% bei 865 °C nicht mehr löslich sind. Der für diese Probe gemessene DK liegt viel zu hoch (s. Tab. 4), was dadurch zu erklären ist, daß geringe Mengen des Probenmaterials aufschmelzen und in diesen Gebieten eine erhöhte Diffusion in der flüssigen Phase erfolgt. Außerdem war eine starke thermische Korngrenzenätzung auf der Probenoberfläche zu erkennen.

Abbildung 7 zeigt einige typische Konzentrations-Wegkurven in logarithmischer Darstellung für die Diffusion von Au-195. Im Gegensatz zum Sn wurde für den Goldtracer praktisch kein Verdampfungsverlust festgestellt, so daß hierdurch keine Fehler bei der Berechnung des DK auftreten. Die Ergeb-

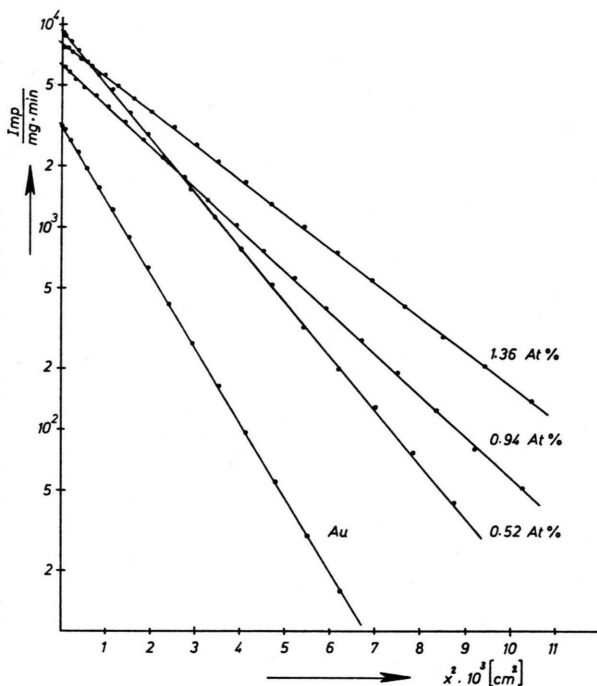


Abb. 7. Diffusionsprofile von Au-195 in Au und Au-Sn-Legierungen; $T = 865^\circ\text{C}$, $t = 3,456 \cdot 10^5$ sec. Zur übersichtlicheren Darstellung sind die Impulsraten für die Konzentrations-Wegkurve in Au um den Faktor 10 verkleinert worden.

nisse sind in Tab. 4 und in Abb. 8 wiedergegeben. Aus Abb. 8 erkennt man, daß die Selbstdiffusion von Au stark und annähernd linear mit der Zinnkonzentration zunimmt, wobei allerdings eine Tendenz zu einer leichten Krümmung besteht, zumindest für die Versuchsreihe bei 786 und 921 °C. Zur Berechnung der Anstiegssfactoren wurde ein linearer Anstieg angenommen.

Mit den Daten aus Tab. 4 lassen sich folgende Temperaturabhängigkeiten der Selbstdiffusionskoeffizienten berechnen:

für $c_{\text{Sn}} = 0,94$ At.-%

$$D_{\text{Au}}^* = (2,43 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[- \frac{(37,34 \pm 0,93) \text{ kcal/Mol}}{R T} \right] \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right], \quad (8)$$

für $c_{\text{Sn}} = 0,52$ At.-%

$$D_{\text{Au}}^* = (5,08 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[- \frac{(39,62 \pm 0,20) \text{ kcal/Mol}}{R T} \right] \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right], \quad (9)$$

für $c_{\text{Sn}} = 0$ At.-%

$$D_{\text{Au}}^* = (7,81 \pm 1,1) \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[- \frac{(41,41 \pm 0,32) \text{ kcal/Mol}}{R T} \right] \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]. \quad (10)$$

Tab. 4. Diffusion von Au-195 in Au und Au—Sn-Legierungen.

c_{Sn} (At.-%)	D (cm ² /sec)	D (cm ² /sec)	D (cm ² /sec)	D (cm ² /sec)
0	$2,24 \cdot 10^{-10}$	$8,50 \cdot 10^{-10}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$
0,22	—	—	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$2,26 \cdot 10^{-9}$
0,52	$3,17 \cdot 10^{-10}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$2,67 \cdot 10^{-9}$
0,94	$4,55 \cdot 10^{-10}$	$1,54 \cdot 10^{-9}$	$2,35 \cdot 10^{-9}$	$3,50 \cdot 10^{-9}$
1,36	$5,82 \cdot 10^{-10}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$	—	—
1,79	$7,66 \cdot 10^{-10}$	$(6,12 \cdot 10^{-9})$	—	—
	$t = 1,204 \cdot 10^6 \text{ sec}$ $T = 786^\circ \text{C}$	$t = 3,456 \cdot 10^5 \text{ sec}$ $T = 865^\circ \text{C}$	$t = 2,610 \cdot 10^5 \text{ sec}$ $T = 897^\circ \text{C}$	$t = 1,740 \cdot 10^5 \text{ sec}$ $T = 921^\circ \text{C}$

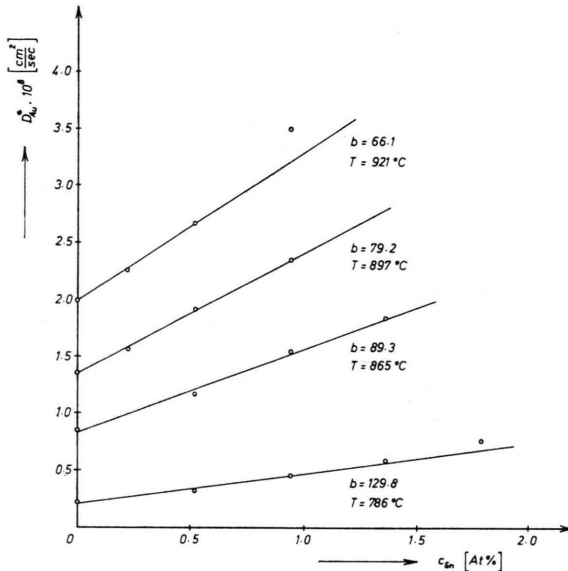


Abb. 8. Diffusion von Au-195 in Au und Au—Sn-Legierungen.

Zur Berechnung der Selbstdiffusion in reinem Gold, Gl. (10), wurden insgesamt 20 Werte benutzt, die bisher von verschiedenen Mitarbeitern im Labor sowohl an Poly- als auch an Einkristallen zwischen 702 und 1050 °C gemessen wurden. Diese Untersuchungen²⁰ sind noch nicht abgeschlossen und dienen dazu, Aussagen über den möglichen Einfluß von Mehrfachleerstellen auf die Selbstdiffusion zu liefern. Bei der Ermittlung der Gl. (10) wurde zunächst angenommen, daß nur ein Diffusionsmechanismus vorliegt. Gleichung (10) stimmt recht gut mit den Daten von MAKIN, ROWE und LE CLAIRE²¹ überein. Die Bestimmung von D_{Au}^* läßt sich, verglichen mit den anderen hier beschriebenen Diffusionsmessungen, am genauesten durchführen. Der Fehler in der Berechnung der Steigung der c - x -Kurven ist kleiner als 0,5% und damit erheblich geringer als bei der Mikrosondenanalyse. Der mittlere relative Fehler von D_{Au}^* beträgt etwa $\pm 3,0\%$.

Diskussion

Die vorhandenen Diffusionsdaten erlauben eine Berechnung des Korrelationsfaktors f_2 für die Diffusion von Sn in Au sowie einen Vergleich mit der Theorie von LE CLAIRE¹. Für die Abhängigkeit der Selbstdiffusion des Goldes von der Zinnkonzentration gilt analog zu Gleichung (7):

$$D_{\text{Au}}^*(c) = D_{\text{Au}}^*(0) (1 + b c). \quad (11)$$

LIDIARD²² sowie HOWARD und MANNING²³, die die Theorie der Diffusion in verdünnten kfz. Lösungen mit Hilfe des Modells der Wechselwirkung nächster Nachbarn entwickelt haben, berechneten den Anstiegssfaktor b als Funktion der verschiedenen Platzwechselfrequenzen w_i der Matrixatome. Nach²³ ergibt sich für b der Ausdruck:

$$b = -18 + \frac{4 w_4}{f_0 w_0} \left(\chi_1 \frac{w_1}{w_3} + \chi_2 7/2 \right). \quad (12)$$

χ_1 und χ_2 sind Funktionen der partiellen Korrelationsfaktoren f_a für die verschiedenen Sprungmöglichkeiten des Traceratoms. Die f_a sind wiederum Funktionen der Platzwechselfrequenzverhältnisse w_4/w_0 , w_2/w_1 und w_3/w_1 , wobei die w_i folgende Bedeutung haben: w_1 Sprungfrequenz zwischen einem sowohl dem Fremdatom als auch der Leerstelle benachbarten Matrixatom und der Leerstelle; w_2 Sprungfrequenz zwischen Fremdatom und Leerstelle; w_3 dissoziative Sprungfrequenz zwischen Matrixatom, das nicht gleichzeitig Nachbar des Fremdatoms ist, und Leerstelle; w_4 assoziative Sprungfrequenz, entgegengesetzt zu w_3 ; w_0 Sprungfrequenz in der reinen Matrix; f_0 ist der Korrelationsfaktor für die Selbstdiffusion in der reinen Matrix.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß der Einfluß des Fremdatoms auf die entsprechenden Sprungfrequenzen des Matrixatoms nur gering ist (Modell

der schwachen Wechselwirkung), erhält man nach ²²:

$$b = -18 + \frac{4 w_4}{w_0} \left(\frac{w_1}{w_3} + 7/2 \right). \quad (13)$$

Mit Hilfe des Ausdrucks von LE CLAIRE und LIDIARD ²⁴ für f_2 :

$$f_2 = \frac{w_1 + 7/2 w_3}{w_1 + w_2 + 7/2 w_3} \quad (14)$$

und der Beziehung für das Verhältnis von Fremd- und Selbstdiffusion:

$$\frac{D_{\text{Sn}}^*(0)}{D_{\text{Au}}^*(0)} = \frac{w_2 f_2}{w_0 f_0} \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{R T}\right) \quad (15)$$

ergibt sich nach ²² für den Korrelationsfaktor f_2 :

$$f_2 = 1 - \frac{4 f_0}{b + 18} \frac{D_{\text{Sn}}^*(0)}{D_{\text{Au}}^*(0)}, \quad (16)$$

wobei noch die Relation für die Bindungsenergie ΔH_f zu beachten ist:

$$w_4/w_3 = \exp\{-\Delta H_f/R T\}.$$

Gleichung (16) ermöglicht eine explizite Berechnung von f_2 aus den experimentellen Daten der vorliegenden Diffusionsuntersuchungen. Im Gegensatz hierzu liefert die exaktere Ableitung des Problems in Gl. (12) zusammen mit Gl. (15) und dem Ausdruck für f_2 nach MANNING ²⁵ an Stelle eines festen Wertes nur einen möglichen Wertebereich für f_2 , so daß f_2 üblicherweise aus Messungen des Isotopieeffekts gewonnen werden muß, was jedoch wegen des nicht bekannten Energieverlustes des Fremdatoms während des Diffusionssprungs ebenfalls problematisch ist. Aus diesem Grund wurde darauf verzichtet, aus den vorliegenden Daten und dem von HEUMANN und KÜPER ²⁶ gemessenen Isotopieeffekt von Sn in Au einen mit den experimentellen Ergebnissen konsistenten Satz von Platzwechselfrequenzverhältnissen zu berechnen.

Tab. 5. Einfluß von Sn auf die Selbstdiffusion in Au; Berechnung des Korrelationsfaktors.

T (°C)	$D_{\text{Sn}}^*(0)/D_{\text{Au}}^*(0)$	b	f_{Sn}
921	10,91	$66,1 \pm 2,0$	$0,59 \pm 0,01$
897	11,62	$79,2 \pm 2,5$	$0,63 \pm 0,01$
865	12,68	$89,3 \pm 5,5$	$0,63 \pm 0,03$
786	16,12	$129,8 \pm 18,2$	$0,66 \pm 0,08$

In Tab. 5 ²⁷ sind die nach Gl. (11) und Gl. (16) berechneten Ergebnisse für b und f_{Sn} zusammen mit den aus Gl. (6) und Gl. (10) ermittelten Verhältnissen $D_{\text{Sn}}^*(0)/D_{\text{Au}}^*(0)$ wiedergegeben. Es ergeben

sich für b recht große positive Werte, die mit zunehmender Temperatur kleiner werden. Mit der für das Lidiardsche Modell konsistenten Annahme $w_4 = w_0$ und bei Berücksichtigung der üblichen Darstellung der Temperaturabhängigkeit der w_i :

$$w_i = v_i \exp\{-H_i/R T\} \quad (17)$$

ist dies auch nach Gl. (13) zu erwarten, wie BURKE und RAMACHANDRAN ²⁸ gezeigt haben. Gleichzeitig nimmt auch das Verhältnis von $D_{\text{Sn}}^*(0)$ zu $D_{\text{Au}}^*(0)$ ab, so daß nur eine geringe, noch innerhalb der Fehlergrenzen liegende, Temperaturabhängigkeit von f_{Sn} resultiert, wobei der angegebene Fehler in f_{Sn} sich nur auf die Unsicherheit in b bezieht. Da die Aktivierungsenthalpien in Gl. (17) normalerweise verschieden sind, ist zu erwarten, daß f_2 entsprechend Gl. (14) temperaturabhängig ist. Für Sn in Au sollte man annehmen, daß f_{Sn} mit steigender Temperatur zunimmt. Die Ergebnisse deuten jedoch eher einen entgegengesetzten Verlauf von f_{Sn} an.

Die Differenz der Aktivierungsenthalpien zwischen Fremd- und Selbstdiffusion, $Q_2 - Q_0$, läßt sich unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von f_2 schreiben:

$$\Delta Q = \Delta H_f + \Delta H_m - C \quad (18)$$

mit $C = R[\ln f_2/d(1/T)]$. ΔH_f ist die Differenz zwischen der Bildungsenthalpie einer Leerstelle in der Nachbarschaft eines Fremdatoms und derjenigen in der reinen Matrix. Besteht eine Anziehungskraft zwischen Fremdatom und Leerstelle, so ist ΔH_f negativ. Für Sn mit der Überschußladung $\Delta z = +3$ in Gold ist dies der Fall. ΔH_m ist die Differenz zwischen den Aktivierungsenthalpien der Wanderung eines Fremd- und eines Matrixatoms. Die Rechnungen von LE CLAIRE ¹ ergeben für $\Delta H_f + \Delta H_m$ den Wert $-9,80$ kcal. Mit den Werten für D_0 aus Gln. (6) und (10) erhält man

$$C = -4,52 \text{ kcal bei } R T = 2,4 \text{ kcal}$$

$$\text{und } C = -5,0 \text{ kcal bei } R T = 2,0 \text{ kcal.}$$

Die Werte bedeuten eine außerordentlich starke Temperaturabhängigkeit von f_{Sn} , die durch die Experimente nicht bestätigt wird. Für ΔQ ergeben sich damit die Werte

$$\Delta Q_{\text{th}} = -5,28 \text{ kcal und } \Delta Q_{\text{th}} = -4,80 \text{ kcal}$$

für hohe bzw. tiefe Temperaturen. Demgegenüber beträgt die gemessene Differenz $\Delta Q_{\text{exp}} = -7,24$ kcal, was eine Abweichung von 27% bzw. 34% gegenüber

den theoretischen Werten bedeutet. Diese Diskrepanz, die außerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Daten liegt, ist etwa ebenso groß wie für die Diffusion von Sb in Au⁵. Obwohl die Berechnung der Temperaturabhängigkeit von f_{Sn} nach der exakteren Theorie von HOWARD und MANNING²³ nicht möglich war, sondern nur nach Gl. (16) erfolgen konnte, läßt sich doch aus den Messungen schließen, daß die Größe C nach LE CLAIRE¹, zumindest in dem vorliegenden Fall, überbewertet wird. Die Berechnung von C ist u. a. verknüpft mit ΔH_m

und damit indirekt auch mit der Bindungsenergie ΔH_f , die dem Experiment unmittelbar zugänglich ist. Exakte Messungen der Bindungsenergie könnten daher weitere wichtige Informationen über die Brauchbarkeit des Halbleiterstellenmodells zur Berechnung von ΔQ liefern.

Wir danken Herrn Dipl.-Phys. K. DREYER für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der numerischen Rechnungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Forschungsmitteln gedankt.

- ¹ A. D. LeCLAIRE, Phil. Mag. **7**, 141 [1962].
- ² M. BEYELER, F. MAURICE u. R. SEGUIN, Mem. Sci. Rev. Met. **57**, 295 [1970].
- ³ J. COMBRONDE u. G. BREBEC, Acta Met. **20**, 37 [1972].
- ⁴ A. J. MORTLOCK u. A. H. ROWE, Phil. Mag. **11**, 1157 [1965].
- ⁵ CHR. HERZIG u. TH. HEUMANN, Z. Naturforsch. **27a**, 613 [1972].
- ⁶ K. DREYER, CHR. HERZIG u. TH. HEUMANN, Atomic Transport in Solids and Liquids, Verlag der Z. Naturforschung, Tübingen 1971, p. 237.
- ⁷ R. E. HOWARD u. J. R. MANNING, Phys. Rev. **154**, 561 [1967].
- ⁸ N. V. DOAN, J. Phys. Chem. Solids, im Druck.
- ⁹ K. DREYER, CHR. HERZIG u. TH. HEUMANN, Atomic Transport in Solids and Liquids, Verlag der Z. Naturforschung, Tübingen 1971, p. 60.
- ¹⁰ C. T. TOMIZUKA, Experimental Methods of Materials Research, Interscience Publishers, New York 1967, p. 279.
- ¹¹ A. HÄSSNER, Dissertation, Dresden 1962.
- ¹² R. E. PAWEL u. T. S. LUNDY, Acta Met. **13**, 345 [1965].
- ¹³ G. A. SHIRN, E. S. WAJDA u. H. B. HUNTINGTON, Acta Met. **1**, 513 [1953].
- ¹⁴ P. WIEGEL, private Mitteilung.
- ¹⁵ C. MATANO, Jap. J. Phys. **8**, 109 [1933].
- ¹⁶ L. D. HALL, J. Chem. Phys. **21**, 87 [1953].
- ¹⁷ C. S. HARTLEY u. K. HUBBARD, Tech. Document. Rep., No. ASD-TDR-62-858 [1962].
- ¹⁸ G. ZEGLIN, Diplomarbeit, Münster 1971.
- ¹⁹ P. REIMERS, Phys. Stat. Sol. **22**, K 27 [1967].
- ²⁰ CHR. HERZIG u. a., in Vorbereitung.
- ²¹ S. M. MAKIN, A. H. ROWE u. A. D. LeCLAIRE, Proc. Phys. Soc. London B **70**, 545 [1957].
- ²² A. B. LIDIARD, Phil. Mag. **5**, 1711 [1960].
- ²³ R. E. HOWARD u. J. R. MANNING, Phys. Rev. **154**, 561 [1967].
- ²⁴ A. D. LeCLAIRE u. A. B. LIDIARD, Phil. Mag. **1**, 518 [1956].
- ²⁵ J. R. MANNING, Phys. Rev. **128**, 2169 [1962].
- ²⁶ TH. HEUMANN u. H. KÜPER, Atomic Transport of Solids and Liquids, Verlag der Z. Naturforschung, Tübingen 1971, p. 241.
- ²⁷ Die Werte unterscheiden sich etwas von denen in ⁶, da jetzt die eigenen Daten für $D_{\text{Au}}^*(0)$ verwendet und b mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ermittelt wurde.
- ²⁸ J. BURKE u. T. R. RAMACHANDRAN, Phil. Mag. **189**, 629 [1971].