

BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
ABHANDLUNGEN · NEUE FOLGE, HEFT 140

VOLKMAR LEUTE

Doppelte Umsetzungen
im festen Zustand

Mit 57 Abbildungen im Text und 3 Tafeln

MÜNCHEN 1969

VERLAG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
IN KOMMISSION BEI DER C.H.BECK'SCHEN VERLAGSBUCHHANDLUNG MÜNCHEN

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
Kapitel I	
Theoretischer Teil	7
A) Zur Nomenklatur der Strukturelemente in kristallinen Festkörpern	7
B) Formulierung des Gibbs'schen Phasengesetzes für Systeme mit kristallinen Phasen.	8
C) Systematische Beschreibung von Festkörperreaktionen zwischen zwei Stoffen K_1A_1 und K_2A_2	14
1. Allgemeine Formulierung einer doppelten Umsetzung	14
2. Thermodynamische Betrachtungen zum Elementarprozeß (1)	15
3. Kinetische Betrachtungen zum Elementarprozeß (1)	17
4. Mischkristallbildung unter Beteiligung von Anionendiffusion (2).	19
5. Doppelte Umsetzungen mit Ausscheidung einer Produktphase	19
a) Thermodynamik der Phasentrennung	19
b) Kinetik der Phasentrennung	23
$\alpha) D^I \approx D^{II}, P \gg 1$	23
$\beta) D^I \gg D^{II}, P \gg 1$	23
$\gamma) P \ll 1$	23
c) Wachstumskinetik der Produktschicht	23
d) Gleichgewichtsthermodynamik der doppelten Umsetzung mit Entstehung <i>einer</i> Produktschicht	23
6. Doppelte Umsetzung mit Ausscheidung zweier Produktschichten	25
a) Mikroskopische Struktur der Produktschichten	25
b) Wachstum der Produktschichten	26
Kapitel II	
Experimenteller Teil	27
A) Präparation der Proben	27
B) Reaktionsdurchführung	28
C) Meßmethoden	30
1. Optische Mikroskopie	30
2. Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde	30
a) Allgemeine Angaben	30
b) Line-Scanning-Verfahren	31
c) Korrekturverfahren	31
d) Zweidimensionales Scanning	34
3. Leitfähigkeitsmessungen	34
D) Diffusion in Mischkristallen vom Typ $(K_1, K_2)A$ und $K(A_1, A_2)$	40
1. Boltzmann-Matano-Verfahren zur graphischen Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten	41
2. Experimentelle Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten mit der Mikrosonde	42
3. Theoretische Ableitung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	43

4. Mitteilung der Meßergebnisse und Diskussion des Diffusionsverhaltens verschiedener Mischkristalle	46
a) Die Systeme (Zn, Cd)A mit A = S, Se, Te	46
α) Das System (Zn, Cd)S	46
β) Das System (Zn, Cd)Se	49
γ) Das System (Zn, Cd)Te	52
δ) Vergleichende Betrachtungen des Diffusionsverhaltens in den Mischkristallen α), β) und γ)	56
b) Diffusionsuntersuchungen an den Systemen K(S, Se) und K(Se, Te) mit K = Zn oder Cd	58
E) Spezielle Reaktionen.	61
1. Doppelte Umsetzungen zwischen Zn- und Cd-Chalkogeniden	61
a) Reaktionen zwischen CdO und ZnA mit A = S, Se, Te	61
b) Reaktionen zwischen CdS und ZnSe bzw. ZnTe	66
c) Reaktion zwischen CdSe und ZnTe	75
2. Doppelte Umsetzungen zwischen Cd- und Pb-Chalkogeniden	78
a) Reaktionen zwischen CdO und PbS bzw. PbSe bzw. PbTe	78
α) Das System CdO/PbS.	79
β) Das System CdO/PbSe	84
γ) Das System CdO/PbTe	87
b) Die Reaktion zwischen PbS und CdTe	89
c) Die Reaktion zwischen PbSe und CdTe	91
 Kapitel III	
Systematik der doppelten Umsetzungen.	95
 Kapitel IV	
Kritik der Pulverreaktionen	98
 Zusammenfassung	100
Literaturverzeichnis	101

Einleitung

Die ersten Untersuchungen über Reaktionen im festen Zustand wurden schon zu Beginn unseres Jahrhunderts angestellt [1], und obwohl in der Zwischenzeit sehr viel auf diesem Gebiet gearbeitet wurde, sind unsere Kenntnisse über reine Festkörperreaktionen, d. h. über Reaktionen, an denen nur feste Stoffe beteiligt sind, noch sehr dürftig.

Während man für die Bildung intermetallischer Phasen in einigen Fällen – z. B. für die bei der Härtung von Al-Legierungen entstehenden Guinier-Preston-Zonen – schon experimentell sehr gut fundierte Theorien aufstellen konnte, ist man auf dem Gebiet der polaren Kristalle und der Valenzkristalle noch längst nicht so weit.

Zwar ist unsere Kenntnis über die Fehlordnung und über die Mechanismen für Selbst- und Fremddiffusion in diesen Kristallen in den letzten zwanzig Jahren sprunghaft angestiegen, doch kann dies keineswegs von unseren Kenntnissen über die Reaktionen zwischen solchen Festkörpern behauptet werden. Daß sich die Wissenschaft von den eigentlichen Festkörperreaktionen nur sehr zögernd entwickelt, mag darauf beruhen, daß für eine erfolgversprechende Untersuchung solcher Reaktionen erst genauere Kenntnisse über die Eigenschaften der verschiedenen Reaktionskomponenten vorliegen müssen. Zu einem großen Teil liegt es aber auch daran, daß es bislang kaum brauchbare Meßmethoden gab, mit Hilfe derer es möglich gewesen wäre, eindeutige quantitative Aussagen über die Kinetik und den Mechanismus solcher Festkörperreaktionen zu erhalten.

In den meisten Fällen wurden Festkörperreaktionen bisher als sog. Pulverreaktionen durchgeführt; d. h. das Reaktionssystem bestand aus einer Mischung der feingepulverten Ausgangssubstanzen. Diese Methode trägt jedoch, wie am Ende dieser Arbeit noch ausführlich gezeigt werden soll, eine ganze Reihe von Fehlerquellen in sich.

Wesentlich einfachere Verhältnisse sind zu erwarten, wenn die Reaktionspartner in Form von makroskopischen Bereichen mit einer einzigen zusammenhängenden Phasengrenzfläche zwischen den Reaktionspartnern vorliegen. Da man bei Festkörperreaktionen aber im allgemeinen wegen der langsamen Diffusion im festen Zustand nur sehr schmale Reaktionsschichten zwischen den Ausgangsphasen erwarten kann, sofern man nicht Temperzeiten von mehreren Tagen oder gar Wochen in Kauf nehmen will, braucht man für diese Form der Reaktionsdurchführung sehr empfindliche Meßmethoden.

In dieser Arbeit soll nun gezeigt werden, wie man mit Hilfe von kombinierten Leitfähigkeitsmessungen, Messungen mit dem optischen Mikroskop und Messungen mit der Mikrosonde direkte Aufschlüsse über den Ablauf von Festkörperreaktionen erhalten kann.

Um dieses Vorhaben durchzuführen, wurde eine Klasse von Festkörperreaktionen ausgewählt, in der eine große Anzahl verschiedener Reaktionsmechanismen zu erwarten war. Die Wahl fiel dabei auf die Klasse der doppelten Umsetzungen vom Typ



Als Reaktionskomponenten wurden in dieser Arbeit die Chalkogenide von Zn, Cd und Pb eingesetzt.

Festkörperreaktionen dieses Typs wurden auch schon von G. TAMMANN und seiner Schule [2] in den 20iger Jahren in Form von Pulverreaktionen durchgeführt, doch waren die Meß-

methoden damals noch so mangelhaft, daß außer einer schlecht definierten Einsatztemperatur und einer ungefähren Wärmetönung der Reaktion keine wesentlichen Erkenntnisse gewonnen wurden. Die Hauptaufgabe dieser Untersuchungen bestand damals noch darin, zu beweisen, daß es überhaupt Reaktionen im festen Zustand gibt.

In dem folgenden theoretischen Kapitel I dieser Arbeit soll nun zuerst eine Formulierung des Gibbs'schen Phasengesetzes für Festkörpersysteme gegeben werden, die unter Berücksichtigung der Fehlordnung der festen Phasen abgeleitet wird. Daran anschließend wird die Theorie der doppelten Umsetzungen im festen Zustand entwickelt. Im experimentellen Kapitel II wird zuerst neben den apparativen Einzelheiten und den Meßmethoden die für diese Art von Untersuchungen neu entwickelte Präparationsmethode der Proben beschrieben. Sodann wird über die Messung der Diffusionskoeffizienten in den Mischkristallen $(K_1, K_2)A$ und $K(A_1, A_2)$ berichtet. Im dritten Teil dieses Kapitels werden dann die Meßergebnisse für die verschiedenen doppelten Umsetzungen mitgeteilt und diskutiert.

Im Kapitel III soll versucht werden, eine Klassifizierung der doppelten Umsetzungen nach morphologischen Gesichtspunkten vorzunehmen, und im abschließenden Kapitel IV soll noch aufgrund der hier gewonnenen Erkenntnisse eine Kritik der Methode der Pulverreaktionen gegeben werden.

Kapitel I. Theoretischer Teil

A. Zur Nomenklatur der Strukturelemente in kristallinen Festkörpern

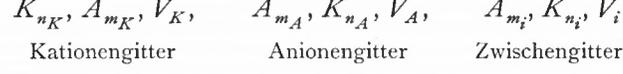
Im folgenden soll zur Bezeichnung der einzelnen Strukturelemente die von KRÖGER und VINK [3] eingeführte Schreibweise verwendet werden. Wenn man mit K_1 , K_2 usw. die elektropositiven Bestandteile und mit A_1 , A_2 usw. die elektronegativen Bestandteile des Kristalls bezeichnet, so bedeuten:

- K_{1K_1} = K_1 auf seinem normalen Gitterplatz
- K_{2K_1} = K_2 auf einem K_1 -Gitterplatz
- A_{1A_1} = A_1 auf seinem normalen Gitterplatz
- A_{2A_1} = A_2 auf einem A_1 -Gitterplatz
- K_{1A_1} = K_1 auf einem A_1 -Gitterplatz
- K_{1i} = K_1 im Zwischengitter
- A_{1i} = A_1 im Zwischengitter
- V_K = Leerstelle im Kationenteilgitter
- V_A = Leerstelle im Anionenteilgitter
- V_i = Gitterplatz im normalerweise unbesetzten Zwischengitter
- e = Leitfähigkeitselektron
- h = Defektelektron

Normalerweise werden nur effektive Ladungen angegeben, d. h. Ladungen relativ zu den normalen Gitterbestandteilen. Die effektive positive Ladung wird durch einen Punkt, die effektive negative Ladung durch einen Strich angegeben. Wenn es erforderlich sein sollte, lassen sich aber auch gleichzeitig die tatsächlichen Ladungen angeben. Das Symbol $(K_{2K_1}^{++})'$ bedeutet z. B., daß ein einfach positiv geladenes Ion auf einem Gitterplatz sitzt, den normalerweise ein zweifach positives Ion belegt. Die effektive Ladung beträgt daher: $+1 - (+2) = -1$. Für die Bezeichnung der Fremdatomdefekte in Mischkristallen vom B-Typ, wie sie bei doppelten Umsetzungen häufig auftreten, soll auf die nähere Indizierung des Kationen- bzw. Anionengitterplatzes verzichtet werden, da es bei solchen Mischkristallen oft nicht sinnvoll erscheint, das eine Gitteratom als normalen Gitterbestandteil und das andere als Fremdatom zu bezeichnen. Wir schreiben daher K_{1K}^α bzw. K_{2K}^α anstelle von K_{1K_1} bzw. K_{2K_1} , wobei $\alpha = \text{I, II, ...}$ angibt, auf welche Phase sich die Angabe bezieht. Die Angabe K_1 läßt offen, ob sich K im normalen oder im Zwischengitter befindet. Die Konzentrationen der Strukturdefekte werden durch eckige Klammern angegeben, die Konzentrationen der Elektronen durch n und die der Defektelektronen durch p .

B. Formulierung des Gibbs'schen Phasengesetzes für Systeme mit kristallinen Phasen

Jeder heteropolare kristalline Festkörper, der die Kationen K_n ($n = 1, 2, \dots, n$) und die Anionen A_m ($m = 1, 2, \dots, m$) enthält, setzt sich aus folgenden einfachen Strukturelementen zusammen:



Die Konzentrationen dieser Strukturelemente im Festkörper können jedoch nicht alle unabhängig voneinander variiert werden. Es ist zu berücksichtigen, daß bei einem vorgegebenen Kristallgitter das Verhältnis g_{KA} der Gitterplätze im Kationengitter zu denen im Anionengitter konstant ist.

(Für KA ist $g_{KA} = 1$, für K_2A ist $g_{KA} = 2$ usw.)

$$\sum_n [K_{n_K}] + \sum_m [A_{m_K}] + [V_K] = g_{KA} (\sum_m [A_{m_A}] + \sum_n [K_{n_A}] + [V_A]) \quad (1)$$

Eine entsprechende Beziehung gilt für das Verhältnis g_i der Zwischengitterplätze zu den normalen Gitterplätzen.

$$\begin{aligned} \sum_m [A_{m_i}] + \sum_n [K_{n_i}] + [V_i] &= \\ &= g_i \left\{ \sum_n ([K_{n_K}] + [K_{n_A}]) + \sum_m ([A_{m_A}] + [A_{m_K}]) + [V_K] + [V_A] \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

Hätte man verschiedene Zwischengitterplätze zu unterscheiden, wie z. B. tetraedrische und oktaedrische, so käme eine entsprechende Anzahl neuer Beziehungen hinzu.

Die Leerstellen im Kationen- und im Anionengitter sind außerdem noch durch die Entstehungsgleichung der Schottky-Fehlordnung gekoppelt:

$$0 \rightleftharpoons g_{KA} V_K + V_A + g_i V_i; \quad [V_K]^{g_{KA}} [V_A] [V_i]^{g_i} = P_s(T, p). \quad (3)$$

Für die Beschreibung des Festkörpers lassen sich also die Konzentrationen der verschiedenen Leerstellen durch die Beziehungen (1) bis (3) eliminieren. (Die Konzentration der Zwischengitterleerstellen $[V_i]$ wird normalerweise in Massenwirkungsgleichungen nicht berücksichtigt, da sie bei geringen Fehlordnungsgraden als konstant angesehen werden kann.)

Ferner läßt sich für jedes Zwischengitterelement und für jedes Element der Antistrukturfehlordnung eine Bildungsgleichung mit der dazugehörigen Massenwirkungsgleichung aufstellen.

Frenkel-Fehlordnung:

$$A_{m_A} + V_i \rightleftharpoons A_{m_i} + V_A; \quad \frac{[A_{m_i}][V_A]}{[A_{m_A}][V_i]} = P_{A_{m_i}}(T, p) \quad (4)$$

$$K_{n_K} + V_i \rightleftharpoons K_{n_i} + V_K; \quad \frac{[K_{n_i}][V_K]}{[K_{n_K}][V_i]} = P_{K_{n_i}}(T, p) \quad (5)$$

Antistruktur-Fehlordnung:

$$A_{m_A} + V_K \rightleftharpoons A_{m_K} + V_A; \quad \frac{[A_{m_K}][V_A]}{[A_{m_A}][V_K]} = P_{A_{m_K}}(T, p) \quad (6)$$

$$K_{n_K} + V_A \rightleftharpoons K_{n_A} + V_K; \quad \frac{[K_{n_A}][V_K]}{[K_{n_K}][V_A]} = P_{K_{n_A}}(T, p) \quad (7)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht lassen sich daher auch die Konzentrationen der Strukturelemente $A_{m_i}, K_{n_i}, A_{m_K}, K_{n_A}$ eliminieren, so daß letzten Endes zur vollständigen Beschreibung einer Festkörperphase im Gleichgewicht die Konzentrationsangaben von nur so vielen verschiedenen Strukturelementen nötig sind, wie verschiedene chemische Elemente in dieser Phase enthalten sind. Z. B. $[A_{m_A}]$ und $[K_{n_K}]$ für alle m und n .

Da für jede Phase α zwischen den Molenbrüchen x_s aller Strukturelemente auch noch die Beziehung

$$\sum_s^a x_s = 1 \quad (\text{für } a = 1, 2, \dots, \bar{\Phi}) \quad (8)$$

gilt, genügt zur vollständigen Festlegung aller Konzentrationen im Gleichgewicht die Angabe der Molenbrüche von $(k - 1)$ Strukturelementen, wobei k die Anzahl der chemischen Elemente bezeichnet, die in der Phase enthalten sind.

An dieser Gesetzmäßigkeit wird auch nichts geändert, wenn Strukturelemente mit effektiven Ladungen auftreten. In diesem Fall treten zwar neben dem Strukturelement mit der effektiven Ladung (z. B. $K_{n_K}^{\cdot}$) auch noch Elektronen und Defektelektronen als neue Komponenten auf, doch hat man außer der Bildungsgleichung des geladenen Strukturelements

$$K_{n_K} \rightleftharpoons K_{n_K}^{\cdot} + e; \quad \frac{[K_{n_K}^{\cdot}]^n}{[K_{n_K}]} = P_{K_{n_K}^{\cdot}}(T, p) \quad (9)$$

nun auch noch die Beziehung

$$0 \rightleftharpoons e + h; \quad p \cdot n = P_e(T, p) \quad (10)$$

und die Elektroneutralitätsbedingung

$$[K_{n_K}^{\cdot}] + p = n \quad (11)$$

zu berücksichtigen, so daß genausoviel neue Bestimmungsgleichungen wie neue Komponenten eingeführt werden müssen. Die Elektronen können genauso als Komponenten im Sinne des Phasengesetzes betrachtet werden wie die Strukturelemente. Was soeben für die Bildung geladener Strukturelemente gesagt wurde, gilt auch für die Assoziatbildung in festen Phasen oder für die Molekülbildung in flüssigen oder Gas-Phasen. Eine einzelne Phase besitzt daher im Gleichgewicht, wenn man die beiden Freiheitsgrade Druck und Temperatur mit berücksichtigt,

$$f = (k - 1) + 2 \quad (12)$$

Freiheitsgrade. Als Freiheitsgrade, die das Gleichgewicht bestimmen, können dabei neben T und p die Konzentrationen beliebiger Strukturelemente (jedoch z. B. nicht gleichzeitig $[V_K], [V_A]$ und $[V_i]$) sowie die Elektronen- oder Defektelektronendichte gewählt werden.

Stehen mehrere feste Phasen miteinander in direktem Kontakt, so besteht für alle Strukturelemente prinzipiell die Möglichkeit des Austausches zwischen den Phasen z. B.

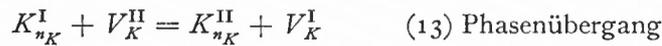
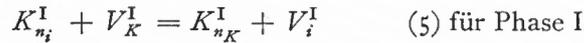
$$K_{n_K}^I + V_K^{II} \rightleftharpoons K_{n_K}^{II} + V_K^I \quad \text{für alle } n \quad (13)$$

$$A_{m_A}^I + V_A^{II} \rightleftharpoons A_{m_A}^{II} + V_A^I \quad \text{für alle } m \quad (14)$$

(13) und (14) zusammen ergeben $(n + m) = k$ unabhängige Beziehungen. Zusammen mit den Bildungsgleichungen (4) bis (7) genügen diese k Beziehungen zur vollständigen Beschreibung der Phasenübergänge aller Strukturelemente zwischen den Phasen I und II, da sich alle weiteren denkbaren Phasenübergänge von Strukturelementen, die an der Elektro-

neutralität und den Gitterverhältnissen (1) und (2) der beteiligten Phasen nichts ändern, sich als Kombinationen der reinen Phasenübergänge (13), (14) und der Bildungsgleichungen (3) bis (7) und (9) bis (10) darstellen lassen.

Beispiel:



Herrscht zwischen den beteiligten Phasen Gleichgewicht, so sind die Affinitäten für die Phasenübergänge Null, d. h.

$$A = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{oder in unserem Falle:}$$

$$\mu_{(K_{nK}^{\text{I}} - V_K^{\text{I}})} = \mu_{(K_{nK}^{\text{II}} - V_K^{\text{II}})} \quad \text{für alle } n \quad (15)$$

$$\mu_{(A_{mA}^{\text{I}} - V_A^{\text{I}})} = \mu_{(A_{mA}^{\text{II}} - V_A^{\text{II}})} \quad \text{für alle } m \quad (16)$$

Reale chemische Potentiale einzelner Strukturelemente lassen sich für polare Festkörper nicht sinnvoll definieren, da es prinzipiell undenkbar ist, die Konzentration eines Strukturelements allein zu ändern, ohne daß sich die Konzentration eines anderen Strukturelements mit ändert.

Die in (15) und (16) in den Klammern stehenden Kombinationen von Strukturelementen werden Baueinheiten [4] genannt. Da sich diesen Baueinheiten reale chemische Potentiale zuordnen lassen, kann man sagen, daß thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Phasen dann vorliegt, wenn die chemischen Potentiale für jede Baueinheit in allen miteinander in Kontakt stehenden Phasen gleich sind. In den Schmelz- oder Gasphasen hat man anstelle der Baueinheiten einfach die chemischen Elemente einzusetzen. Für die Komponente K_n gilt z. B.

$$\mu_{(K_{nK}^{\text{I}} - V_K^{\text{I}})} = \mu_{(K_{nK}^{\text{II}} - V_K^{\text{II}})} = \dots = \mu_{(K_n^{\text{gas}})} \quad (17)$$

Für ein System aus Φ -Phasen erhält man daher $k(\Phi-1)$ zusätzliche einschränkende Bedingungen, die von den $\Phi(k-1) + 2$ Freiheitsgraden der einzelnen Phasen abzuziehen sind, so daß die Phasenregel schließlich lautet:

$$f = \Phi(k-1) + 2 - k(\Phi-1) = 2 + k - \Phi \quad (18)$$

wobei k , die Anzahl der Komponenten, gleich der Anzahl der im System enthaltenen chemischen Elemente ist. Für den Fall, daß eine Komponente in einer Phase unlöslich ist, ändert sich nichts an Gleichung (18), da diese Phase zwar einen Freiheitsgrad weniger besitzt, gleichzeitig aber auch eine einschränkende Gleichgewichtsbedingung (17) zwischen den Phasen entfällt.

Daß hier die Zahl der strikten Komponenten und damit auch die Anzahl der im Gleichgewicht maximal auftretenden Phasen meist größer ist als bei der Formulierung mit Verbindungen anstelle der Elemente als Komponenten beruht darauf, daß hier von vornherein mit

dem Auftreten unstöchiometrischer Phasen gerechnet wurde. Will man jedoch die idealisierte Annahme machen, daß man es nur mit streng stöchiometrischen Phasen zu tun habe, so wäre damit ein Freiheitsgrad des gesamten Systems festgelegt, und man hätte nur noch mit $(k - 1)$ strikten Komponenten zu rechnen.

Die hier auch für polare Substanzen verwendete Formulierung des Phasengesetzes, die sonst nur bei Legierungen üblich ist, ist auch bei der Behandlung von polaren Festkörpern der gewohnten Formulierung vorzuziehen. Bei Kenntnis der Anzahl k der im System enthaltenen Elemente kann für den allgemeinen Fall sofort die maximale Anzahl der im Gleichgewicht koexistenten Phasen oder für ein n -phasiges System die Anzahl der im Gleichgewicht noch frei verfügbaren Freiheitsgrade angegeben werden. Bei der für polare Substanzen bisher üblichen Formulierung mußte dagegen die Zahl der strikten Komponenten erst als Differenz der Anzahl der im System tatsächlich auftretenden verschiedenen Komponenten und der Anzahl der im System ablaufenden voneinander unabhängigen Reaktionen ermittelt werden. Für Festkörpersysteme war bisher überdies nicht eindeutig definiert, was man unter Komponenten und Reaktionen zu verstehen habe. In der hier verwendeten Formulierung können Komponenten und chemische Elemente miteinander identifiziert werden, und Reaktionen erscheinen überhaupt nicht mehr explizit im Phasengesetz, da für jedes durch eine Reaktion innerhalb einer Phase neu entstehende chemische Individuum, sei es nun ein Assoziat in einer Festphase oder eine Molekel in der Gasphase, gleichzeitig ein neuer Freiheitsgrad, nämlich die Konzentration dieses Teilchens, und eine zusätzliche Bestimmungsgleichung, nämlich die Gleichgewichtsbedingung dieser Reaktion, eingeführt werden muß, so daß sich an der Anzahl der Freiheitsgrade im Endeffekt nichts ändert.

Anwendungsbeispiele:

1. Binäre Einphasensysteme

Betrachtet man einen PbS-Kristall als Beispiel eines binären Einphasensystems, so erhält man mit $k = 2$ und $\Phi = 1$ im Gleichgewicht 3 Freiheitsgrade. Das bedeutet, daß wir, obwohl es sich um eine einzige chemische Verbindung handelt, bei konstanten T und p noch über einen Freiheitsgrad verfügen können, z. B. über den Molenbruch x_{Pb} des Bleis im PbS. Der Einfachheit halber soll angenommen werden, daß nur Schottky-Fehlordnung vorliege. Die Variationsbreite von x_{Pb} beträgt zwar nur $1/2\%$, da der Existenzbereich von PbS zwischen $\text{Pb}_{0,996}\text{S}$ und $\text{PbS}_{0,994}$ [5] liegt, doch äußern sich solche Änderungen der Unstöchiometrie in recht erheblichen Änderungen der Diffusionskoeffizienten und üben dadurch einen großen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit in Festkörperreaktionen und auf die Sintergeschwindigkeit polykristalliner Systeme aus.

Da PbS ein Halbleiter ist, können wir anstelle von x_{Pb} auch die Elektronendichte n bzw. die Leitfähigkeit σ des Kristalls als dritten Freiheitsgrad wählen. Die Unstöchiometrie des Bleisulfids ist dann dadurch aber auch festgelegt.

2. Quaternäre Mehrphasensysteme

a) Quaternäre Phasendiagramme

Das Phasendiagramm eines quaternären Systems bei konstanten T und p kann in einem gleichseitigen Tetraeder dargestellt werden, an dessen Eckpunkten I, J, K, L sich die reinen Elemente befinden. (Abb. 1a). Eine alle 4 Komponenten enthaltende Phase wird durch

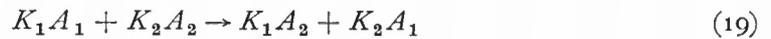
einen Bereich im Innern des Tetraeders dargestellt, während die Begrenzungsflächen des Tetraeders nur 3-komponentige und die Kanten nur 2-komponentige Systeme beschreiben.

Der einem bestimmten Punkt P zugeordnete Molenbruch x_L ergibt sich als Quotient aus dem Abstand des Punktes P von der Tetraederfläche IJK und der Tetraederhöhe.

Wegen (8) ist jedes quaternäre System durch drei Molenbrüche in seiner Zusammensetzung vollständig bestimmt, entsprechend den drei räumlichen Freiheitsgraden im Tetraeder. Für den speziellen Fall, daß man sich nur auf einer Ebene bewegt, genügen jedoch schon zwei Molenbrüche.

b) Quasiternäre Systeme (Abb. 1 b)

Im Falle einer doppelten Umsetzung vom Typ



hat man es mit einem 4-Komponenten-System zu tun. Die in der Reaktionsgleichung vorkommenden 4 Phasen liegen auf den Kantenmitten des Tetraeders. Diese 4 Punkte des Tetraeders bilden gleichzeitig die vier Eckpunkte eines Quadrats, wobei jeder Punkt dieser quadratischen Fläche F_{\square} die Bedingung

$$x_{K_1} + x_{K_2} = x_{A_1} + x_{A_2} \quad (20)$$

erfüllt. Dies bedeutet aber, daß alle stöchiometrischen Phasen vom B-Typ, ganz gleich, ob reine oder Mischphasen auf der Fläche F_{\square} liegen. Anstelle der oben definierten Molenbrüche des quaternären Systems können zur Charakterisierung der Mischphasen in dieser Fläche F_{\square} neben der Bedingung (20) die Konzentrationsverhältnisse der Kationen einerseits und der Anionen andererseits verwendet werden. Diese Konzentrationsverhältnisse können als Molenbrüche des Kationen- bzw. Anionenteilgitters aufgefaßt werden. Nur dann, wenn die Abweichung von der Stöchiometrie für alle auftretenden Phasen vernachlässigbar klein ist, läßt sich ein Reaktionssystem vom Typ (19) als quasiternäres System ($k^* = 3$) behandeln, da dann die zusätzliche einschränkende Bedingung (20) in jeder Phase die Zahl der unabhängigen Komponenten um 1 auf $(k - 2)$ verringert, so daß für diesen speziellen Fall das Phasengesetz folgende Form annimmt:

$$f = 2 + (k - 1) - \Phi = 2 + k^* - \Phi = 5 - \Phi.$$

Eine doppelte Umsetzung (19) bei vorgegebenem T , die der Bedingung (20) genügt und im Vakuum unter dem eigenen Dampfdruck oder in Inertgas-Atmosphäre bei konstantem Druck durchgeführt wird, kann demzufolge im Gleichgewicht bis zu 3 feste Phasen besitzen. Läßt man auch unstöchiometrische Phasen zu, so können unter denselben Bedingungen sogar 4 feste Phasen koexistent sein.

c) Quasibinäre Phasen

Nimmt man an, daß bei der doppelten Umsetzung nur die Kationen wandern, so sind, wenn gleichzeitig die Stöchiometriebedingung (20) erfüllt ist, alle möglicherweise auftretenden Phasen auf zwei zueinander parallele Seiten des Quadrats F_{\square} beschränkt. Obwohl es sich auch hier im ganzen gesehen um ein quasiternäres System handelt, lassen sich nun alle auftretenden Mischphasen als quasibinäre Phasen behandeln. Zur Beschreibung einer solchen Phase genügt daher eine einzige Konzentrationsangabe, z. B. der sich auf das Kationenteilgitter beziehende Molenbruch $x_{K_1} = ([K_1]/[K_1] + [K_2])$.

Bei reiner Anionendiffusion gilt natürlich genau das entsprechende.

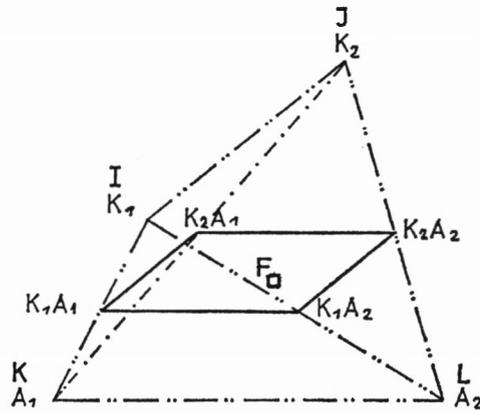


Abb. 1 a. Darstellung des Phasendiagramms eines allgemeinen quaternären Systems

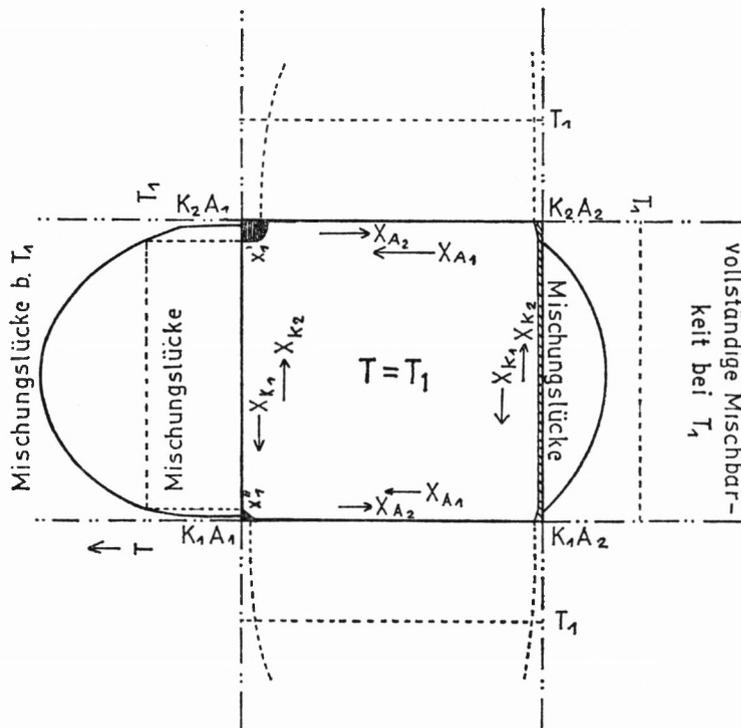
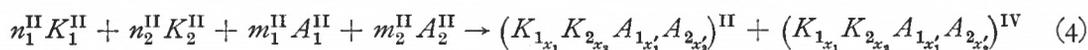
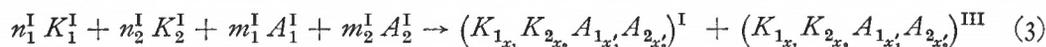


Abb. 1 b. Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines quaternären Systems für $T = T_1$ durch Projektion der binären Phasendiagramme auf die Fläche F_{\square}

**C. Systematische Beschreibung
von Festkörperreaktionen zwischen zwei Stoffen K_1A_1 und K_2A_2**

1. Allgemeine Formulierung von doppelten Umsetzungen

Will man eine Festkörperreaktion in ihre Elementarschritte auflösen, so formuliert man letztere am besten als Prozesse zwischen Strukturelementen. Bei jeder doppelten Umsetzung zwischen zwei Feststoffen $(K_1A_1)^I$ und $(K_2A_2)^{II}$ muß prinzipiell mit folgenden 4 Teilschritten gerechnet werden:



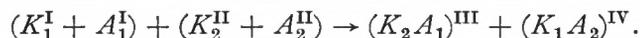
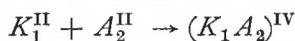
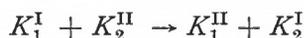
(1) bezeichnet den Kationenaustausch zwischen den beiden Ausgangsphasen I und II, während in (2) der entsprechende Anionenaustausch formuliert ist. Mit (3) und (4) werden die Bildungen der neuen Phasen III bzw. IV in den Ausgangsphasen I bzw. II beschrieben. n_i und m_i für $i = 1$ oder 2 sind die „stöchiometrischen“ Koeffizienten der Kationen bzw. Anionen in der Phase α . x_i und x_i' sind die entsprechenden Molenbrüche im Kationen- bzw. Anionenteilgitter der neuen Phasen.

Für die meisten Reaktionen läßt sich in der Praxis das obige Schema wesentlich vereinfachen. Wenn, wie es bei fast allen Reaktionen, an denen Oxide beteiligt sind, der Fall ist, kein Anionenaustausch zwischen den Phasen stattfindet, entfällt (2), und außerdem werden die Koeffizienten m_2^I und m_1^{II} gleich Null, wodurch

$$x_1^a = 1 \text{ und } x_2^a = 0 \quad \text{für } a = I \text{ und III}$$

$$\text{bzw.} \quad x_1^a = 0 \text{ und } x_2^a = 1 \quad \text{für } a = II \text{ und IV.}$$

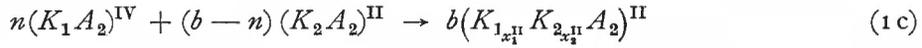
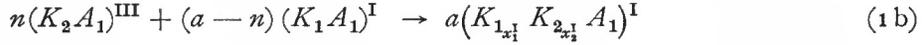
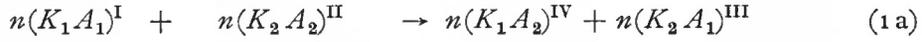
Wenn außerdem bei der Ausscheidung neuer Phasen sich die Mischungslücken über nahezu den gesamten Konzentrationsbereich erstrecken, so läßt sich diese doppelte Umsetzung, bei der sich zwei neue Produktphasen bilden, und bei der an der Diffusion nur Kationen teilnehmen, durch folgendes einfaches Schema beschreiben:



Dieser Spezialfall beschreibt das, was man streng genommen unter einer doppelten Umsetzung versteht. Im folgenden soll jedoch all das als doppelte Umsetzung bezeichnet werden, was sich durch entsprechende Kombinationen der Elementarprozesse (1) bis (4) beschreiben läßt.

2. Thermodynamische Betrachtungen zum Elementarprozeß (1)

Nimmt man an, daß bei einer Festkörperreaktion zwischen K_1A_1 und K_2A_2 nur der Vorgang (1) stattfindet, so entspricht dies einer Mischkristallbildung in beiden Ausgangsphasen nach folgendem Schema:



$$\Delta G^R = nG^R = n(H^R - TS^R) \quad \text{zu (1a)}$$

$$\Delta G_I^M = a(h_1^E - Ts_1^M) \quad \text{zu (1b)}$$

$$\Delta G_{II}^M = b(h_{II}^E - Ts_{II}^M) \quad \text{zu (1c)}$$

$$\Delta G_{(1)} = \Delta G^R + \Delta G_I^M + \Delta G_{II}^M \quad \text{zu (1)}$$

Erklärungen:

n = am Übergang beteiligte Menge Kationen K_1 bzw. K_2 in Mol

a = Anfangsmenge $(K_1A_1)^I$

b = Anfangsmenge $(K_2A_2)^{II}$

x_i^a = Molenbruch der Komponente K_i im Kationenteilgitter der Phase $a = I$ oder II

G^R, H^R, S^R = molare thermodynamische Größen der Reaktion (1a)

h_a^E = molare Zusatzenthalpie der Mischung für Phase $a = I$ oder II

s_a^M = ideale Mischungsentropie in der Phase a (eine Zusatzentropie wurde nicht berücksichtigt)

Für die freie Enthalpie des Austausches von n Molen K_1 gegen n Mole K_2 zwischen den Phasen I und II erhält man:

$$\Delta G_{(1)} = nG^R + a(h_1^E(x_2^I) - Ts_1^M(x_2^I)) + b(h_{II}^E(x_1^{II}) - Ts_{II}^M(x_1^{II})). \quad (5)$$

Betrachtet man die Größe n als Reaktionslaufzahl für den Kationenaustausch (1), so ergibt sich für dessen Affinität:

$$\begin{aligned} -A = \left(\frac{\partial \Delta G_{(1)}}{\partial n} \right)_{T,P} = & G^R + a \left(\frac{\partial h_1^E(x_2^I)}{\partial x_2^I} - T \frac{\partial s_1^M(x_2^I)}{\partial x_2^I} \right) \frac{\partial x_2^I}{\partial n} + \\ & + b \left(\frac{\partial h_{II}^E(x_1^{II})}{\partial x_1^{II}} - T \frac{\partial s_{II}^M(x_1^{II})}{\partial x_1^{II}} \right) \frac{\partial x_1^{II}}{\partial n} \end{aligned} \quad (6)$$

Aus $x_2^I = \frac{n}{a}$ folgt $\frac{\partial x_2^I}{\partial n} = \frac{1}{a}$ (7)

aus $x_1^{II} = \frac{n}{b}$ folgt $\frac{\partial x_1^{II}}{\partial n} = \frac{1}{b}$. (8)

Für die ideale Mischungsentropie s_α^M in der Phase α gilt:

$$s_\alpha^M = -R(x_1^\alpha \ln x_1^\alpha + x_2^\alpha \ln x_2^\alpha). \quad (9)$$

Mit $x_1^\alpha = 1 - x_2^\alpha$ folgt

$$\frac{\partial s_\alpha^M}{\partial x_2^\alpha} = -R \ln \frac{x_2^\alpha}{(1-x_2^\alpha)}; \quad \frac{\partial s_\alpha^M}{\partial x_1^\alpha} = -R \ln \frac{x_1^\alpha}{(1-x_1^\alpha)}. \quad (10)$$

Für die Affinität des Kationenaustausches erhält man dann:

$$-A = G^R + \frac{\partial h_1^E(x_2^I)}{\partial x_2^I} + \frac{\partial h_{II}^E(x_1^{II})}{\partial x_1^{II}} + RT \ln \left(\frac{x_1^{II}(1-x_1^I)}{x_1^I(1-x_1^{II})} \right). \quad (11)$$

Im Gleichgewicht ist $A = 0$, und daraus folgt:

$$\ln \left(\frac{x_1^{II}(1-x_1^I)}{x_1^I(1-x_1^{II})} \right) = - \frac{\left[(H^R - TS^R) + \frac{\delta h_1^E}{\delta x_2^I} + \frac{\delta h_{II}^E}{\delta x_1^{II}} \right]}{RT}. \quad (12)$$

Bei idealer Mischbarkeit sind h_1^E und h_{II}^E beide Null, und für die Massenwirkungskonstante $P_{(1)}^{id}$ der Reaktion (1) erhält man

$$P_{(1)}^{id} = \exp \left(\frac{-(H^R - TS^R)}{RT} \right). \quad (13)$$

Wenn jedoch $h_\alpha^E \neq 0$, so gilt für die Aktivitäten a_i^α der Komponenten K_i^α (mit $i = 1$ oder 2)

$$\left(\frac{a_1^{II}}{a_1^I} \right) \left(\frac{a_2^I}{a_2^{II}} \right) = \frac{x_1^{II} \cdot x_2^I}{x_2^{II} \cdot x_1^I} \cdot f_{1,2}^{II} \cdot f_{2,1}^I = \frac{x_1^{II} \cdot x_2^I}{x_2^{II} \cdot x_1^I} \exp \left(\frac{\delta h_1^E}{\delta x_2^I} \right) \exp \left(\frac{\delta h_{II}^E}{\delta x_1^{II}} \right) = P_{(1)}. \quad (14)$$

Wie schon bei der Ableitung des Phasengesetzes erläutert wurde, lassen sich in polaren Kristallen Aktivitäten und damit auch Aktivitätskoeffizienten nur für Kombinationen von zwei sich gleichzeitig ändernden Strukturelementen angeben. Für die Aktivitätskoeffizienten der beiden Mischphasen ergibt sich:

$$RT \ln f_{1,2}^{II} = \left(\frac{\partial h_{II}^E}{\partial x_1^{II}} \right); \quad RT \ln f_{2,1}^I = \left(\frac{\partial h_1^E}{\partial x_2^I} \right). \quad (15)$$

Um bei Festkörperreaktionen im Innern der festen Phasen eine Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, sind im allgemeinen sehr lange Temperzeiten erforderlich. An den Phasengrenzen hingegen kann im allgemeinen vorausgesetzt werden, daß Gleichgewicht vorliegt, sofern überhaupt ein Übergang zwischen den Phasen stattfindet. Mit der Gleichgewichtseinstellung an den Phasengrenzen kann gerechnet werden, weil hierzu nur wenige Diffusionsschritte erforderlich sind. Die Phasengrenzübergänge selbst sind daher als reversible Vorgänge zu betrachten, so daß die treibende Kraft für solche Festkörperreaktionen, bei denen keine Keimbildungen für neue Phasen erforderlich sind, sich ausschließlich aus den Gradienten der chemischen Potentiale der diffundierenden Komponenten in den beiden Phasen zusammensetzt. Der Bereich der Phasengrenze kann daher als offenes System betrachtet werden, in welchem ein Gleichgewichtsprozeß stattfindet.

3. Kinetische Betrachtungen zum Elementarprozeß (1)

Da sich bei einem reinen Kationenaustausch zwischen zwei stöchiometrischen Phasen vom B-Typ diese beiden Phasen als quasibinäre Systeme behandeln lassen, benötigt man zur Beschreibung des kinetischen Verhaltens für jede Phase nur einen Diffusionskoeffizienten. Diese beiden Diffusionskoeffizienten sind im allgemeinen konzentrationsabhängig, so daß bei idealer Mischbarkeit in beiden Phasen und bei ebener Phasengrenzfläche das kinetische Verhalten durch folgendes Gleichungssystem beschrieben wird:

$$\frac{\partial x_1^I}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D^I \frac{\partial x_1^I}{\partial z} \right); \quad \frac{\partial x_1^{II}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D^{II} \frac{\partial x_1^{II}}{\partial z} \right) \quad (16)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{x_1^{II}(1-x_1^I)}{x_1^I(1-x_1^{II})} \right)_{z=0} &= P_{(1)} \\ D^I \left(\frac{\partial x_1^I}{\partial z} \right)_{z=0} &= D^{II} \left(\frac{\partial x_1^{II}}{\partial z} \right)_{z=0} \end{aligned} \right\} \text{Randbedingungen für } t > 0 \quad (17)$$

$$D^I \left(\frac{\partial x_1^I}{\partial z} \right)_{z=0} = D^{II} \left(\frac{\partial x_1^{II}}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (18)$$

$$x_1^I(z \geq 0, t = 0) = 1 \quad \text{Anfangsbedingungen} \quad (19)$$

$$x_1^{II}(z \leq 0, t = 0) = 0 \quad (20)$$

Zur Konzentrationsangabe können hier sowohl die Molenbrüche x_i , die sich nur auf das Kationenteilgitter beziehen, als auch die Massenbrüche c_{K_iA} , die in Abschnitt 5 (38) eingeführt werden sollen, herangezogen werden.

Die Randbedingung (17), die das thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenze ($z = 0$) zwischen I und II beschreibt, läßt sich auch folgendermaßen formulieren:

$$\mu_{(K_1-K_2)}^I = -\mu_{(K_1-K_2)}^{II} \quad (21)$$

Sie tritt hier bei den doppelten Umsetzungen an die Stelle der bei anderen Diffusionsvorgängen sonst üblichen Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_{K_1}^I = \mu_{K_1}^{II} \quad \text{bzw.} \quad \mu_{K_2}^I = \mu_{K_2}^{II} \quad (22)$$

Auch hier zeigt sich wieder der Vorteil der Formulierung mit Strukturelementen, da eine Formulierung der Gleichgewichtsbedingung an der Phasengrenze mit Hilfe der Komponenten K_1A_1 , K_1A_2 , K_2A_1 , K_2A_2 viel umständlicher wäre.

Die Randbedingung (18) fordert die Stetigkeit des Massenstroms der Komponente K_1 auf beiden Seiten der Phasengrenze. Das Gleichungssystem (16) bis (20) mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten läßt sich nicht in geschlossener Form lösen. Wesentlich einfacher wird das Problem, wenn man in beiden Phasen mit näherungsweise konstanten Diffusionskoeffizienten rechnen kann. Dies ist erlaubt, solange es sich nur um verdünnte feste Lösungen handelt. Selbst bei idealen Mischkristallen wird D konzentrationsabhängig, wenn ein größerer Konzentrationsbereich berücksichtigt werden soll (siehe (35)). Oft ist es jedoch sinnvoll, auch hier mit einem mittleren konstanten Diffusionskoeffizienten zu rechnen.

Zur Lösung des Randwertproblems (16) bis (20) mit konstantem D verfährt man entsprechend dem bei HAUFFE [6] angegebenen Verfahren, nur mit der etwas komplizierteren Randbedingung (17).

Solange man das System auf beiden Seiten der Phasengrenze als unbegrenzt betrachten kann, kann man folgende Lösung für $x_1(z, t)$ ansetzen:

$$x_1^I(z, t) = 1 - \frac{(1 - \varrho_2)}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D^I \cdot t}} \right) \right] \quad (23)$$

$$x_1^{II}(z, t) = \frac{\varrho_1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D^{II} \cdot t}} \right) \right]. \quad (24)$$

Diese Gleichungen (23) und (24) erfüllen die Anfangsbedingungen (19) und (20). Mit Hilfe der Randbedingungen (17) und (18) lassen sich die fiktiven Konzentrationen ζ_1 und ζ_2 bestimmen. Als endgültige Lösung des Diffusionsproblems erhält man dann:

$$\begin{aligned} x_1^I(z, t) &= (1 - x_2^I(z, t)) = & (25) \\ &= 1 - \frac{1}{2\sqrt{\frac{D^I}{D^{II}}}} \left[\frac{P \left(1 + \sqrt{\frac{D^I}{D^{II}}} \right)}{(P-1)} \pm \sqrt{\left(\frac{P \left(1 + \sqrt{\frac{D^I}{D^{II}}} \right)}{(P-1)} \right)^2 - \frac{4P\sqrt{\frac{D^I}{D^{II}}}}{(P-1)}} \right] \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D^I \cdot t}} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_1^{II}(z, t) &= (1 - x_2^{II}(z, t)) = & (26) \\ &= \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{P \left(1 + \sqrt{\frac{D^I}{D^{II}}} \right)}{(P-1)} \pm \sqrt{\left(\frac{P \left(1 + \sqrt{\frac{D^I}{D^{II}}} \right)}{(P-1)} \right)^2 - \frac{4P\sqrt{\frac{D^I}{D^{II}}}}{(P-1)}} \right] \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D^{II} \cdot t}} \right) \right]. \end{aligned}$$

Wurzelvorzeichen: + für $P < 1$; - für $P > 1$

Aus (25) und (26) ist ersichtlich, daß für $z = 0$ und $t > 0$ die Konzentrationen x_1 und x_2 an der Phasengrenze von t unabhängig sind. Das bedeutet aber, daß, solange das System als unbegrenzt betrachtet werden darf, die Konzentrationen an der Phasengrenze nur von der Gleichgewichtskonstanten $P_{(1)}$ und den Diffusionskoeffizienten D^I und D^{II} abhängen, nicht aber von den Ausgangsmengen und der Zeit.

Anders werden die Verhältnisse jedoch, wenn das System nicht mehr als unbegrenzt gelten kann und sich der Gleichgewichtseinstellung nähert. In diesem Fall müssen sich die Konzentrationen an der Phasengrenze im weiteren Verlauf der Reaktion so ändern, daß im Gleichgewicht die durch die Ausgangsmengen a und b und durch die Massenwirkungskonstante $P_{(1)}$ für das ganze System eindeutig festgelegten Konzentrationen auch an der Phasengrenze erreicht werden.

Voraussetzung für die Anwendung der Gleichungen (25) und (26) auf einen konkreten Fall ist daher die Gültigkeit der Beziehung

$$h^a \gg \sqrt{D^a \cdot t} \quad \text{für } a = I \text{ und } II \quad (27)$$

h^a = Dicke der Phase a .

Für den Fall, daß $D^I \approx D^{II}$ und $P_{(1)} \gg 1$, d. h. wenn das thermodynamische Gleichgewicht ganz auf der Seite der Endprodukte liegt, strebt an der Phasengrenze ($z = 0$) Abb. 2a

$$x_1^I(0, t) \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad x_1^{II}(0, t) \rightarrow 1.$$

Wenn andererseits $P_{(1)} \ll 1$, d. h. wenn das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt, ergibt sich aus (25) und (26)

$$x_1^I(0, t) \approx 1 \quad \text{und} \quad x_1^{II}(0, t) \approx 0 \quad \text{Abb. 2b}$$

Nur für den speziellen Fall, daß $D^I = D^{II}$ und $P_{(1)} = 1$, erhält man an der Phasengrenze einen stetigen Übergang der Konzentrationsprofile mit

$$x_1^I(0, t) = 0,5 \quad \text{und} \quad x_1^{II}(0, t) = 0,5 \quad \text{Abb. 2c}$$

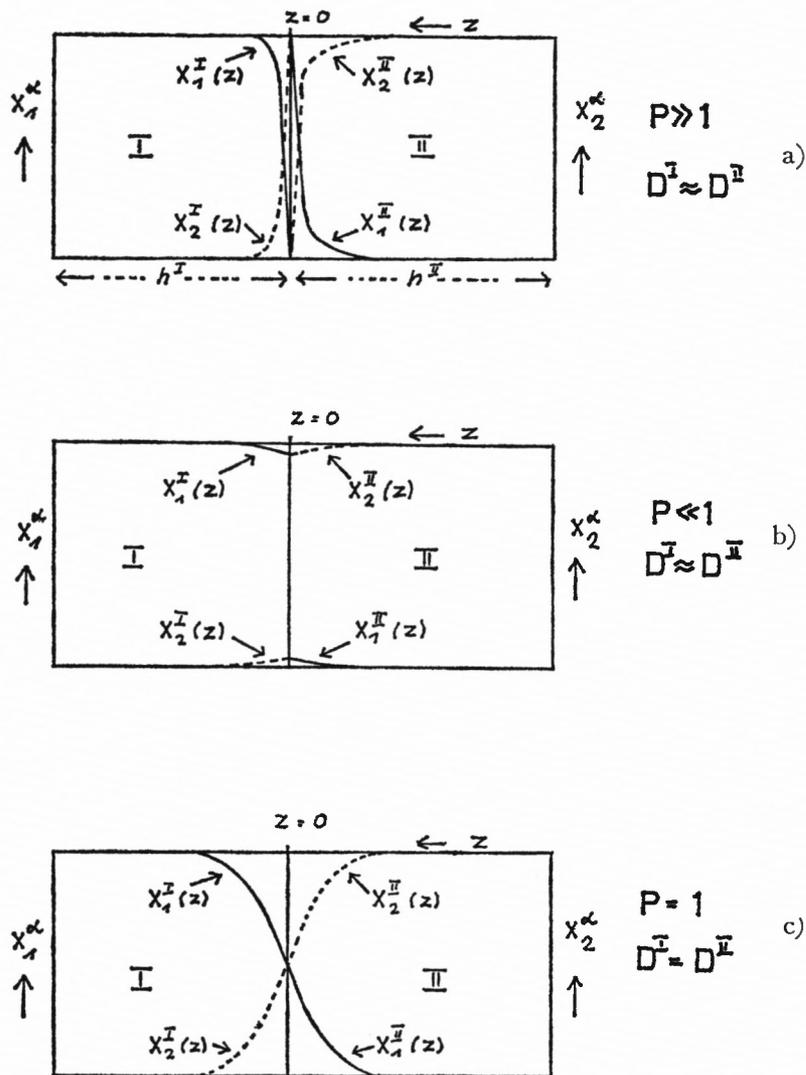


Abb. 2 a, b, c. Grenzfälle des Diffusionsverhaltens bei einer doppelten Umsetzung ohne Ausscheidung von Produktphasen (Näheres siehe Text)

4. Mischkristallbildung unter Beteiligung von Anionendiffusion (2)

Für den Fall des reinen Anionenaustausches entsprechen die Ergebnisse natürlich genau denen für den Fall reinen Kationenaustausches. Sind jedoch sowohl Kationen als auch Anionen am Austausch beteiligt, (1) und (2), so kann es zum Verschwinden der Phasengrenze zwischen den Ausgangsstoffen kommen, und man erhält dann – stöchiometrische Phasen vorausgesetzt – ein quasiternäres Einphasensystem, in dem im Gleichgewicht bei konstanten P und T sowohl x_{K_1} als auch x_{A_1} in gewissen Grenzen frei gewählt werden können.

5. Doppelte Umsetzungen mit Ausscheidung einer Produktphase

a) Thermodynamik der Phasentrennung

Solange kein Anionenaustausch zwischen den beiden Ausgangsstoffen stattfindet, und solange die Stöchiometrie der beiden Phasen gewahrt bleibt, folgt für die in bezug auf das

Massenzentrum definierten Massenströme J_{K_1A} und J_{K_2A} aus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse: [7]

$$J_{K_1A} = L_{11} \frac{\partial \mu_{K_1A}^m}{\partial z} + L_{12} \frac{\partial \mu_{K_2A}^m}{\partial z} \quad (28a)$$

$$J_{K_2A} = L_{21} \frac{\partial \mu_{K_1A}^m}{\partial z} + L_{22} \frac{\partial \mu_{K_2A}^m}{\partial z} \quad (28b)$$

μ^m = partielle spezifische freie Enthalpie

L_{ij} = Onsager Koeffizienten.

Mit den aufgrund der Beziehung $\sum_i J_{K_iA} = 0$ gültigen Bedingungen $\sum_i L_{ij} = 0$ und $\sum_j L_{ij} = 0$ mit $i = 1,2$ und $j = 1,2$ erhält man aus (28a) und (28b)

$$J_{K_1A} = -J_{K_2A} = +L_{11} \left(\frac{\partial \mu_{K_2A}^m}{\partial z} - \frac{\partial \mu_{K_1A}^m}{\partial z} \right) = L_{11} \left(\frac{\partial (\mu_{K_2A}^m - \mu_{K_1A}^m)}{\partial z} \right). \quad (29)$$

Wie schon mehrfach erwähnt, können in diesen quasibinären Mischungen den einzelnen Strukturelementen zwar keine realen chemischen Potentiale zugeordnet werden, doch kann man innerhalb einer Phase mit den sog. virtuellen chemischen Potentialen der Strukturelemente [4], die hier mit einem * gekennzeichnet werden sollen, rechnen, wenn man darauf achtet, daß immer nur Kombinationen zweier Strukturelemente auftreten. Wir können dann folgende Umformung vornehmen:

$$\mu_{K_2A}^m - \mu_{K_1A}^m = (\mu_{K_2}^{m*} + \mu_A^{m*}) - (\mu_{K_1}^{m*} + \mu_A^{m*}) = \mu_{K_2}^{m*} - \mu_{K_1}^{m*} = \mu_{(K_2-K_1)}^{m*}.$$

Daraus folgt:

$$J_{K_1A} = -J_{K_2A} = L_{11} \frac{\partial \mu_{(K_2-K_1)}^{m*}}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial z} = \varrho \cdot D^x \frac{\partial x_2}{\partial z} \quad (30)$$

ϱ = Dichte des Mischkristalls am Orte z

x_2 = Molenbruch der Komponente K_2 im Kationengitter.

Mit den Beziehungen

$$\mu_{K_iA}^m = \frac{1}{M_{K_iA}} \mu_{K_iA}^n = \mu_{K_iA}^{m^o} + \frac{RT}{M_{K_iA}} \ln(x_i \cdot f_{K_iA}) \quad \text{mit } i = 1,2 \quad (31)$$

und

$$\frac{\partial \mu_{K_iA}^m}{\partial x_i} = -\frac{RT}{M_{K_iA}} \left(\frac{1}{x_i} + \frac{\partial \ln f_{K_iA}}{\partial x_i} \right) \quad (32)$$

erhält man

$$\frac{\partial \mu_{(K_2-K_1)}^{m*}}{\partial x_2} = RT \left[\left(\frac{1}{x_2 M_{K_2A}} - \frac{1}{x_1 M_{K_1A}} \right) + \left(\frac{1}{M_{K_2A}} \cdot \frac{\partial \ln f_{K_2A}}{\partial x_2} - \frac{1}{M_{K_1A}} \cdot \frac{\partial \ln f_{K_1A}}{\partial x_2} \right) \right]. \quad (33)$$

Bezeichnet man den zweiten Klammerausdruck vereinfachend mit $\partial \ln f_{2,1}^m / \partial x_2$, so erhält man nun aus (30) und (33)

$$J_{K_1A} = -J_{K_2A} = L_{11} RT \left(\frac{x_1 M_{K_1A} + x_2 M_{K_2A}}{x_1 \cdot x_2 \cdot M_{K_1A} \cdot M_{K_2A}} - \frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2} \right) \cdot \frac{\partial x_2}{\partial z}, \quad (34)$$

und für den Interdiffusionskoeffizienten D^x der Kationen ergibt sich

$$D^x = \frac{L_{11}}{\varrho} RT \left(\frac{x_1 M_{K_1A} + x_2 M_{K_2A}}{x_1 \cdot x_2 \cdot M_{K_1A} \cdot M_{K_2A}} + \frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2} \right). \quad (35)$$

Für den dem Kationenaustausch zugeordneten Aktivitätskoeffizienten $f_{2,1}^m$ gilt ferner

$$-\frac{\partial g^E}{\partial x_2} = RT \ln f_{2,1}^m. \quad (36)$$

Da nun die freie Zusatzenthalpie g^E in regulären Mischkristallen einen Verlauf mit negativer Krümmung zeigt (Abb. 3), muß das in (35) dem realen Verhalten Rechnung tragende Zusatzglied $\partial \ln f_{2,1}^m / \partial x_2$ stets negativ sein. Daraus folgt aber, daß der Diffusionskoeffizient in regulären Mischkristallen stets kleiner ist als es für einen idealen Kristall zu erwarten wäre.

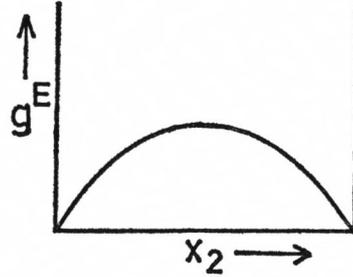


Abb. 3. Schematische Darstellung der molaren freien Zusatzenthalpie g^E regulärer, binärer Mischphasen als Funktion des Molenbruchs x_2

Solange die Mischphase nicht allzuweit vom idealen Verhalten abweicht, wird sich qualitativ nicht sehr viel an dem im vorigen Kapitel beschriebenen Ablauf der Festkörperreaktion ändern. Entfernt sich die Mischphase jedoch so weit vom idealen Verhalten, daß (mit M_i anstatt M_{K_iA})

$$\frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2} \leq -\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{x_1 \cdot x_2 \cdot M_1 \cdot M_2} \quad \text{und damit} \quad \frac{\partial \mu_{(K_2-K_1)}^m}{\partial x_2} \leq 0 \quad (37)$$

wird, so kommt es zur Ausscheidung einer neuen Phase.

Daß dies so sein muß, ergibt sich folgendermaßen:

Für die spezifische freie Enthalpie g^m eines Mischkristalls aus K_1A und K_2A erhält man

$$g^m = c_{K_1A} \mu_{K_1A}^m + c_{K_2A} \mu_{K_2A}^m \quad \text{mit} \quad c_{K_iA} = \frac{x_i M_{K_iA}}{x_1 M_{K_1A} + x_2 M_{K_2A}} \quad (38)$$

und daraus folgt:

$$\frac{\partial g^m}{\partial c_{K_2A}} = \mu_{K_2A}^m - \mu_{K_1A}^m = \mu_{(K_2-K_1)}^m; \quad (39)$$

$$\frac{\partial^2 g^m}{\partial c_{K_2A}^2} = \frac{\partial \mu_{(K_2-K_1)}^m}{\partial c_{K_2A}}. \quad (40)$$

Ferner gilt:

$$\frac{\partial \mu_{(K_2-K_1)}^m}{\partial x_2} = \frac{\partial \mu_{(K_2-K_1)}^m}{\partial c_{K_2A}} \frac{\partial c_{K_2A}}{\partial x_2} \quad (41)$$

$$\text{mit} \quad \frac{\partial c_{K_2A}}{\partial x_2} > 0. \quad (41a)$$

Da eine binäre Phase in bezug auf Diffusionsvorgänge nur stabil ist, wenn [8]

$$\frac{\partial^2 g^m}{\partial c_{K_2 A}^2} > 0, \quad (42)$$

ergibt sich aus (40) und (41), daß bei Erfüllung der Bedingung (37) ein Zerfall des binären Systems in zwei Phasen erfolgen muß.

Trägt man die molare freie Enthalpie g der quasibinären Phase ($K_{1,x_1}, K_{2,x_2}, A_1$) gegen den Molenbruch x_2 der eindiffundierenden Komponente auf, so erhält man die bekannte Darstellung für die Entmischung in zwei Phasen I und III. (Abb. 4) Das Gebiet zwischen den Wendepunkten der Kurve $g(x_2)$ kennzeichnet den instabilen Bereich der Mischung.

Steigt daher während der Festkörperreaktion (1) in einer der beiden Ausgangsphasen, beispielsweise in der Phase I, der Molenbruch x_2 der eindiffundierenden Komponente K_2 an

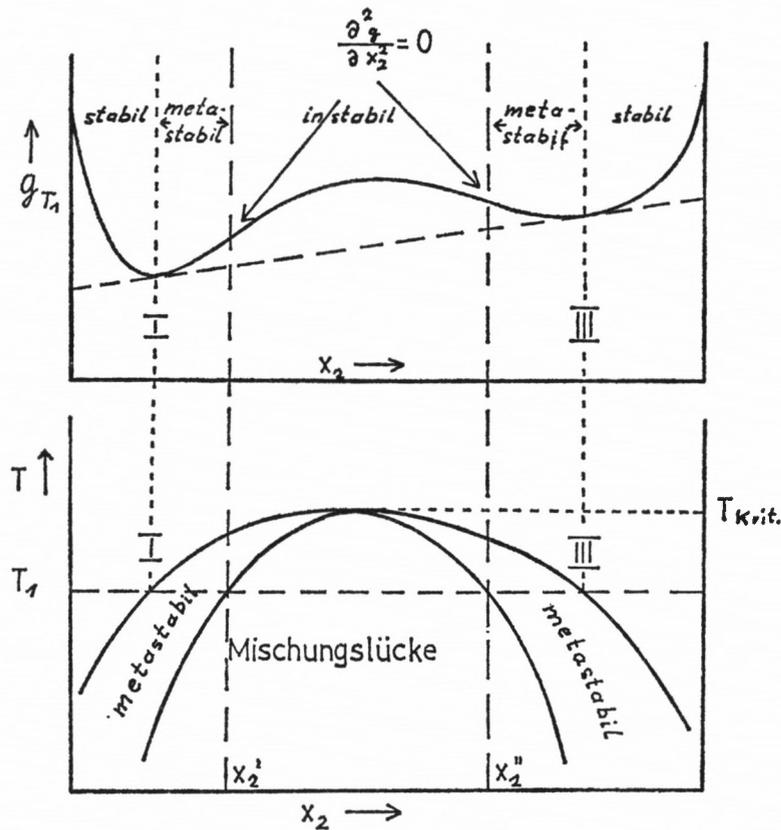


Abb. 4. Schematische Darstellung der stabilen, metastabilen und instabilen Bereiche eines binären Systems

der Phasengrenze so weit an, daß $\partial \mu_{(K_2 - K_1)} / \partial x_2 \leq 0$ wird, so entsteht in diesem Bereich ein zweiphasiges System, d. h. eine an K_2 arme Matrix mit dem Molenbruch x_2^I , in der sich Keime der neuen Phase III mit dem Molenbruch x_2^{III} befinden. Je mehr K_2 aus Phase II in Phase I eindiffundiert, um so mehr wachsen die Keime auf Kosten der Matrix, bis sich eine zusammenhängende polykristalline Schicht der neuen Produktphase III ausgebildet hat.

b) Kinetik der Phasentrennung

Ob und wie schnell es bei Existenz einer Mischungslücke zum Zerfall der Phase I kommt, hängt zunächst davon ab, wann im Bereich der Phasengrenze die kritische Konzentration für die Entmischung erreicht wird.

Solange die Stabilitätsgrenze der Phase I noch nicht erreicht ist, handelt es sich prinzipiell um das gleiche Diffusionsproblem, wie es für die lückenlosen Mischphasen in Gleichung (16) bis (20) formuliert wurde. Obwohl die Lösungen (25) und (26) sich aufgrund der Annahme idealen Verhaltens ergaben, können sie doch wenigstens zur qualitativen Erörterung der Grenzfälle des Diffusionsverhaltens vor Erreichen der Stabilitätsgrenze herangezogen werden.

α) Für den Fall $D^I \approx D^{II}$ und $P \gg 1$ erhält man $x_2^I(z=0) \approx 1$. Dies bedeutet aber, daß, unabhängig von der Lage und Größe der Mischungslücke, gleich zu Beginn der Festkörperreaktion die kritische Entmischungskonzentration x_2^I an der Phasengrenze erreicht wird.

β) Für den Fall $D^I \gg D^{II}$ und $P \gg 1$ erhält man $x_2^I(z=0) \approx 0$. Dies bedeutet, daß das in die Phase I eindiffundierende K_2 so schnell ins Innere der Phase abgeführt wird, daß u. U. die Grenzkonzentration an der Phasengrenze während des Gültigkeitsbereichs von (25) und (26) nicht erreicht werden kann. Erst wenn der Kationenaustausch die ganze Phase I erfaßt hat, kommt es auch an der Phasengrenze zu einem Anstieg von x_2^I , bis schließlich die kritische Entmischungskonzentration x_2^I erreicht ist.

γ) Für den Fall $P \ll 1$ erhält man auch $x_2^I(z=0) \approx 0$, und es gilt das gleiche wie für β).

Es kann also vorkommen, daß bei einer Festkörperreaktion, obwohl sie deutlich exergon ist (siehe β)), keine Produktphase ausgeschieden wird, wenn die Phase I, die die Mischungslücke aufweist, in großem Überschuß vorliegt; oder daß die Produktphase in Abhängigkeit von der Korngröße der Phase I erst nach einer gewissen Inkubationszeit ausgeschieden wird.

c) Wachstumskinetik der Produktschicht

Hat sich erst einmal die neue Phase III in Form einer geschlossenen Produktschicht ausgebildet, so wird im allgemeinen mit zunehmender Dicke dieser Schicht die Reaktionskinetik immer mehr durch die Diffusion in dieser Schicht beeinflußt werden. Nur wenn die Mischungslücke der ursprünglichen Phase I sehr breit ist, so daß es sich bei dem Reaktionsprodukt III praktisch um reines $(K_2A_1)^{III}$, das höchstens noch wenige Prozent K_1 enthält, handelt und wenn die Diffusion von K_1 durch die Phase III für die Festkörperreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, ist zu erwarten, daß das Dickenwachstum dieser Reaktionschicht nach einem parabolischen Zeitgesetz erfolgt. In diesem Fall kann angenommen werden, daß zwischen den konstanten Randkonzentrationen x_1' und x_1'' der Produktschicht III ein lineares Konzentrationsgefälle vorliegt, woraus sich dann – ebene Phasengrenzen vorausgesetzt – für das Wachstum der Schichtdicke folgendes einfaches Zeitgesetz ergibt:

$$l_{III}^2 = 4(x_1' - x_1'') D^{III} t. \quad (43)$$

Schreibt man dieses Gesetz in der üblichen Form:

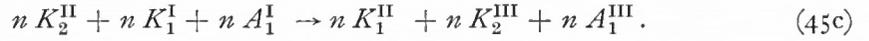
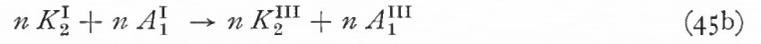
$$l_{III}^2 = 2 D^* t \quad \text{mit} \quad D^* = 2 D^{III} (x_1' - x_1''), \quad (44)$$

so nennen wir D^* den formalen Diffusionskoeffizienten der Reaktion.

d) Gleichgewichtsthermodynamik der doppelten Umsetzung mit Entstehung einer Produktschicht

Wenn als Elementarprozesse bei einer doppelten Umsetzung nur Kationenaustausch (1) und Ausscheidung einer Produktschicht III in der Phase I (3) auftreten, so resultiert unter

der Voraussetzung einer in der instabilen Phase sich nahezu über den ganzen Konzentrationsbereich erstreckenden Mischungslücke folgendes einfaches Reaktionsschema:



Da laut Voraussetzung alles in I eindiffundierende K_2 zusammen mit der entsprechenden Menge A_1 sofort als neue Phase III ausfällt, sind die stöchiometrischen Koeffizienten beider Elementarprozesse gleich. Im thermodynamischen Gleichgewicht erhält man:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 = \mu_{(K_1 - K_2)}^{II} + \mu_{(K_2 + A_1)}^{III} - \mu_{(K_1 + A_1)}^I. \quad (46)$$

Da es sich bei den Phasen I und III voraussetzungsgemäß um reine Phasen handeln soll, sind $\mu_{(K_2 + A_1)}^{III}$ und $\mu_{(K_1 + A_1)}^I$ Grundpotentiale, so daß man für das Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion folgenden Ausdruck erhält:

$$a_{(K_1 - K_2)}^{II} = \frac{x_{K_1}^{II}}{x_{K_2}^{II}} \cdot f_{1,2}^{II} = P = \exp \left(- \frac{(H^R - TS^R)}{RT} \right). \quad (47)$$

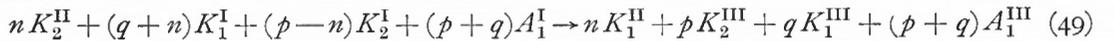
War man ursprünglich von a Mol $(K_1 A_1)^I$ und von b Mol $(K_2 A_2)^{II}$ ausgegangen, so erhält man bei einer idealen Mischphase für die Menge n Mol der Kationen, die bis zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Phasen I und II ausgetauscht wurden:

$$\frac{\frac{n}{b}}{\frac{(b-n)}{b}} = \frac{n}{(b-n)} = P. \quad \text{Daraus folgt}$$

$$n = \frac{b \cdot P}{1 + P} = \frac{b \cdot \exp \left(- \frac{G^R}{RT} \right)}{1 + \exp \left(- \frac{G^R}{RT} \right)} \quad \text{oder} \quad x_{K_1}^{II} (\text{Gleichgw.}) = \frac{\exp \left(- \frac{G^R}{RT} \right)}{1 + \exp \left(- \frac{G^R}{RT} \right)}. \quad (48)$$

Wegen der Annahme vollständiger Unmischbarkeit zwischen $(K_1 A_1)^I$ und $(K_2 A_1)^{III}$ wird $x_{K_1}^{II} (\text{Gleichgw.})$ in (48) von den Ausgangsmengen a und b unabhängig. Solange $a > n$, liegen im Gleichgewicht drei feste Phasen nebeneinander vor, wobei die Phase I aus $(a - n)$ Mol $K_1 A_1$ besteht. Für $a \leq n$ erfolgt praktisch vollständiger Umsatz von $K_1 A_1$.

Anders liegt der Fall jedoch, wenn $K_1 A_1$ merkliche Mengen $K_2 A_1$ aufnehmen kann, wenn also $x_{K_2}^I > 0$. Dann liegen im Gleichgewicht theoretisch immer drei feste Phasen vor, und es muß, auch wenn man von $K_2 A_1$ und $K_1 A_2$ ausgeht, zur Ausscheidung einer dritten Phase, in diesem Fall $K_1 A_1$, kommen. Zur quantitativen Behandlung dieses Falls hat man vom vollständigen Elementarprozeß (49b) anstelle von (45b) auszugehen.



Daraus erhält man:

$$\left(\frac{x_1^{II} \cdot x_2^I}{x_2^{II} \cdot x_1^I} \cdot f_{1,2}^{II} \cdot f_{2,1}^I \right)^n \left(\frac{a_{(K_1 + A_1)}^{III}}{a_{(K_1 + A_1)}^I} \right)^q \cdot \left(\frac{a_{(K_2 + A_1)}^{III}}{a_{(K_2 + A_1)}^I} \right)^p = P \quad \text{mit} \quad (50)$$

$$p = f_1(n, a, x_2', x_2'') = \frac{x_2''(n - ax_2')}{(x_2'' - x_2')} \quad (50a)$$

$$q = f_2(n, a, x_2', x_2'') = \frac{x_1''(n - ax_2')}{(x_2'' - x_2')}, \quad (50b)$$

wobei sowohl p als auch q Funktionen der ausgetauschten Kationenmenge n , der Ausgangsmenge a der Phase I und der Grenzkonzentrationen x_2' und x_2'' der Mischungslücke im System $(K_1, K_2)A_1$ sind.

6. Doppelte Umsetzung mit Ausscheidung zweier Produktphasen

Der einfachste Fall der vollständigen Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte in den Ausgangsstoffen wurde schon zu Beginn dieses Kapitels, in C 1) formuliert. Liegt jedoch eine merkliche Löslichkeit vor, so muß das Reaktionssystem genau wie im vorigen Abschnitt behandelt werden, nur daß jetzt noch eine (49b) entsprechende Beziehung hinzukommt, die die Ausscheidung der zweiten Produktphase $(K_{1x_1}, K_{2x_2}, A_2)^{IV}$ beschreibt.

Nach dem Phasengesetz erhält man aber auch beim Auftreten von Mischphasen für konstante p und T – Stöchiometrie wie immer vorausgesetzt – im Gleichgewicht nur drei feste Phasen, so daß für $P \gg 1$ das System theoretisch immer bis zum völligen Verschwinden einer Ausgangsphase abreagiert, während für $P \ll 1$ nur eine neue Phase entsteht, obwohl beide Ausgangsphasen eine Mischungslücke aufweisen.

An diesen Gleichgewichtsbetrachtungen ändert sich prinzipiell nichts, wenn zusätzlich auch Anionenaustausch auftritt.

a) Mikroskopische Struktur der Produktschichten

Wenn bei einer doppelten Umsetzung zwei Produktschichten entstehen, so stellt sich die Frage, wie sich diese Phasen abscheiden, ob getrennt oder gemischt, und wenn eine getrennte Abscheidung der Produktphasen erfolgt, ob die Produktschichten sich parallel [9] oder senkrecht [10] zur ursprünglichen Phasengrenze zwischen den Ausgangsstoffen abscheiden.

α) Wenn ausschließlich die Kationen beweglich sind und die Löslichkeit von K_2A_1 in K_1A_1 und von K_1A_2 in K_2A_2 sehr gering ist, ist zu erwarten, daß sich die beiden Produktschichten parallel zu der ursprünglichen Phasengrenze abscheiden, und man erhält die Schichtenfolge



β) Bei ausschließlicher Anionendiffusion ist die entsprechende Schichtfolge



zu erwarten.

γ) Sind jedoch sowohl Anionen als auch Kationen in vergleichbarem Maße beweglich, so können die Ausscheidungen beider Produktphasen in der gleichen Schicht erfolgen, so daß in diesem Fall auch Mischschichten aus beiden Produktphasen auftreten können. (Abb. 5, d.) Auch eine Abscheidung von Produktschichten senkrecht zur ursprünglichen Phasengrenze (Abb. 5c) über sog. Kreisströme wie sie von C. WAGNER [10] vorgeschlagen wurde, setzt sowohl Anionen- als auch Kationenbeweglichkeit voraus.

b) Das Wachstum der Produktschichten

Bei Ausbildung zweier paralleler Produktschichten erfolgt das Wachstum beider Schichten an der Phasengrenze zwischen den Ausgangsphasen und den Produktschichten. Wenn an der Reaktion entweder nur gegenseitige Kationendiffusion oder nur gegenseitige Anionendiffusion beteiligt ist und die austauschenden Ionen an den Phasengrenzen alle zur Ausscheidung der neuen Phasen verbraucht werden, wachsen beide Teilschichten stets um äquivalente Mengen an Reaktionsprodukten, so daß das Dickenverhältnis der beiden Teilschichten sich zeitlich nicht ändert.

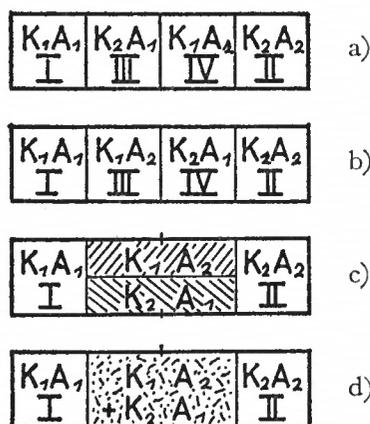


Abb. 5. Mögliche Schichtenfolgen bei doppelten Umsetzungen mit Ausscheidung zweier Produktphasen. a) Bei reiner Kationendiffusion. b) Bei reiner Anionendiffusion. c) Mischschicht nach dem Wagnerschen Kreisstrom-Mechanismus. d) Bildung einer Mischschicht

Wenn in jeder Teilschicht mit zeitlich konstanten Randkonzentrationen x_1' und x_1'' der austauschenden Ionen gerechnet werden kann, und wenn der Unterschied der Konzentrationen an beiden Rändern einer Schicht nur sehr gering ist, so kann näherungsweise mit linearen Konzentrationsgefällen gerechnet werden, so daß für jede Teilschicht eine (43) entsprechende Gleichung gilt, woraus sich für die Gesamtdicke $l(t)$ der beiden Reaktionsschichten folgende Funktion ergibt:

$$l = l_{\text{III}} + l_{\text{IV}} = 2\sqrt{t} \left(\sqrt{(x_1' - x_1'')^{\text{III}} D^{\text{III}}} + \sqrt{(x_1' - x_1'')^{\text{IV}} D^{\text{IV}}} \right). \quad (51)$$

Für den in (44) definierten formalen Diffusionskoeffizienten gilt hier die Beziehung:

$$D^* = 2 \left(\sqrt{(x_1' - x_1'')^{\text{III}} D^{\text{III}}} + \sqrt{(x_1' - x_1'')^{\text{IV}} D^{\text{IV}}} \right)^2. \quad (52)$$

Kapitel II. Experimenteller Teil

A) Präparation der Proben

Will man sich nicht auf die Untersuchung von Pulverreaktionen beschränken, so braucht man als Ausgangssubstanzen Einkristalle oder Preßlinge hoher Dichte. Um den für Festkörperreaktionen unbedingt erforderlichen guten Kontakt zwischen den Ausgangsphasen zu erreichen, genügt es im allgemeinen nicht, einfach zwei plangeschliffene Tabletten der Ausgangsstoffe mit Hilfe einer Feder oder eines Gewichts aufeinanderzupressen, da bei dieser Methode meist nur an vereinzelten Stellen ein enger Kontakt zwischen den beiden festen Phasen vorliegt. In diesem Fall läßt sich eine Beteiligung des Transports durch die Gasphase zu Beginn der Reaktion meist nicht ausschließen. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Aus dem einen Reaktionspartner wird mit Hilfe eines speziellen Preßwerkzeugs¹ ein rechteckiger Preßling mit den Abmessungen ($6 \times 1 \times 0,5$) mm³ hergestellt. (Preßdruck 8 to/cm^2 .) Die Preßzeit beträgt im allgemeinen 3 min, nur bei sehr spröden Substanzen, wie z. B. bei CdS und ZnS, wird bis zu 10 min lang gepreßt. Ein Einfluß der Preßzeit auf die anschließenden Reaktionen konnte nicht festgestellt werden.

Ein Einkristall oder ein auf die soeben beschriebene Art hergestellter Preßling wird in einem Preßwerkzeug für halbzyklindrische Tabletten (Abb. 6) in eine polykristalline Matrix des anderen Reaktionspartners eingepreßt (Preßdruck ca. 10 to/cm^2 , Preßzeit $t = 3 \text{ min}$).

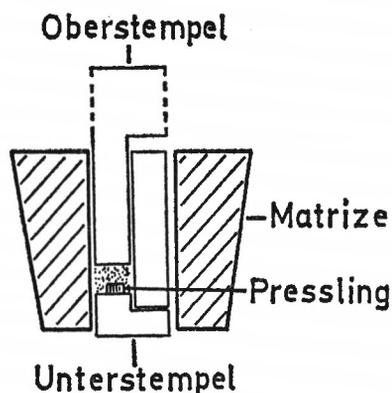


Abb. 6. Preßwerkzeug für halbzyklindrische Tabletten (Aufriß)

Der halbzyklindrische Preßling bringt gegenüber den normalen Tabletten den großen Vorteil, daß sich diese Halbtalotten wesentlich leichter aus dem Preßwerkzeug entnehmen lassen, ohne zu zerbrechen.

2. Für die in Kapitel II, C 3) zu besprechenden Leitfähigkeitsmessungen wird etwas anders verfahren. Hier werden mehrere Schichten sandwich-artig aufeinandergepreßt, wobei

¹ Mikroinsatz $6 \times 1 \text{ mm}$ für das Preßwerkzeug der Firma P. Weber, Stuttgart.

die Substanzen im Preßwerkzeug jeweils von Hand festgepreßt werden, bevor die nächste Schicht eingefüllt wird. Das gesamte „Sandwich“ wird dann wieder mit einem Druck von 10 to/cm^2 gepreßt. Auf diese Art und Weise konnten 5schichtige Tabletten mit sehr gutem Kontakt zwischen den verschiedenen Phasen hergestellt werden (Abb. 7).

Bei beiden Verfahren erhält man relativ scharfe Phasengrenzen. Für kürzere Bereiche der Phasengrenze (ca. $20 \mu\text{m}$) kann oft eine Rauigkeit von weniger als $1 \mu\text{m}$ erreicht werden. Die besten Phasengrenzen werden erzielt, wenn nach 1. ein Einkristall in eine sehr feinkör-

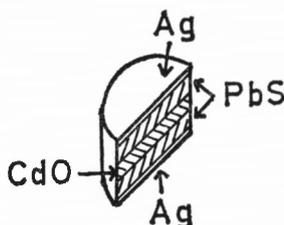


Abb. 7. Skizze einer „Sandwich-Tablette“

nige polykristalline Matrix eingepreßt wird (z. B. $\text{PbS}_{\text{Einkr.}}$ in CdO). Selbst bei Einkristallen mit Spaltflächen konnte jedoch keine Phasengrenze erreicht werden, die über Abstände von mehr als $50 \mu\text{m}$ völlig gerade verläuft, da alle bisher untersuchten Kristalle (PbS [11], WO_3 [12]) bei den hohen Preßdrücken plastische Verformungen erfahren.

Gegenüber den bisher üblichen Methoden besitzt dieses Verfahren auch den Vorteil, daß die Güte des Kontaktes zwischen den Phasen vor der Reaktion mikroskopisch geprüft werden kann und daß eine bestimmte Stelle der Phasengrenze durch Mikroskopaufnahmen vor und nach der Reaktion verglichen werden kann.

Die Packungsdichte der einzelnen Körner, die bei den hohen Drücken erzielt wird, liegt im allgemeinen sehr hoch. Bei den Substanzen PbS , PbSe , PbTe kommt man der Einkristalldichte schon sehr nahe, da die einzelnen Kristallite beim Pressen schon plastische Verformungen erleiden.

Für CdO , das mit 10 to/cm^2 gepreßt wurde, ergab sich hingegen nur eine Dichte von $\rho_{\text{cao}} = 6,95 \text{ g/cm}^3$, was einer Packungsdichte der Körner von ca. 85% entspricht, wenn man die Röntgendichte zugrunde legt.

B) Reaktionsdurchführung

Um die Proben zur Reaktion zu bringen, werden sie in einer Quarzapparatur (siehe Abb.8) getempert.

Da für kinetische Messungen die Aufheiz- und Abkühldauer möglichst klein gehalten werden muß, wurde der Ofen vertikal beweglich angebracht. In den Quarzfinger, in dem sich die zu tempernde Tablette befindet, ragt ein Gaseinleitungsrohr, durch das wiederum das Thermoelement Th 1 zur Messung der Reaktionstemperatur eingeführt wird. Das Thermoelement Th 2 für die Temperaturregelung wird direkt in den Ofen eingeführt. Da alle Sulfide, Selenide und Telluride sehr empfindlich gegen Sauerstoff sind, wird das über Silicagel getrocknete, als Inertgas verwendete Schweißargon zur weiteren Entfernung von Sauerstoff noch über einen auf 120°C aufgeheizten BTS-Katalysator geleitet. Vor der Reaktion wird die ganze Apparatur längere Zeit mit Argon gespült. Die Reaktion selbst wird

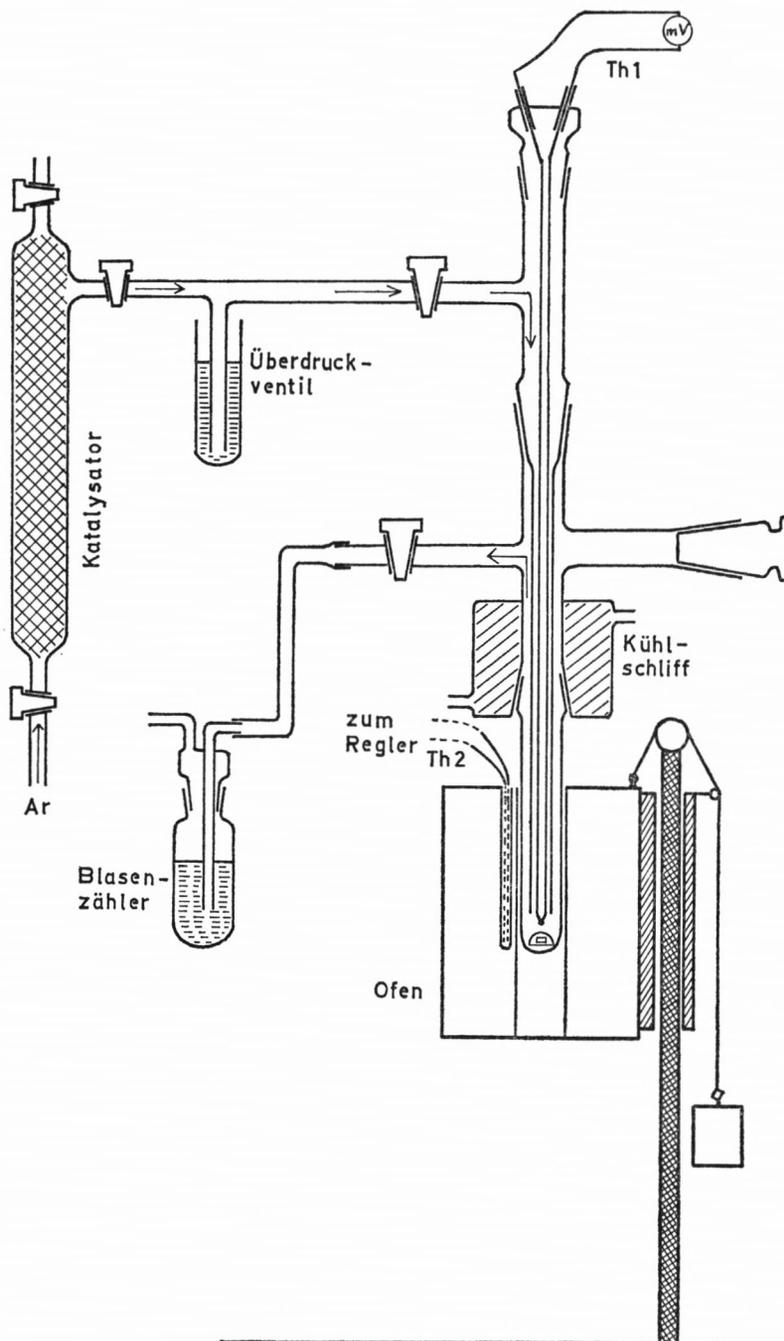


Abb. 8. Apparatur zur Temperung der Proben

jedoch im statischen System durchgeführt. Mit Hilfe des Überdruckventils, das mit Paraffinöl beschickt ist, kann ein kleiner Überdruck eingestellt werden ($\Delta p \approx 10 \text{ cm Paraffinöl}$). Im Bereich zwischen 450 und 600° C beträgt die Aufheizdauer von Zimmertemperatur bis zur Solltemperatur $\approx 8 \text{ min}$. Die Temperaturregelung erfolgt auf $T = \pm 2^\circ \text{ C}$ genau. Im Bedarfsfall kann die Reaktion in dieser Apparatur auch im Vakuum durchgeführt werden.

Proben, die lange Zeit ($t > 8$ h) getempert werden sollen, werden jedoch in kleine Glasröhrchen eingeschmolzen und in einem Simon-Müller-Ofen zur Reaktion gebracht. Vor dem Abschmelzen werden die Röhrchen auf $p < 10^{-4}$ Torr evakuiert und mit 20 Torr Argon gefüllt.

Nach vollendeter Reaktion werden die Proben mit Borcarbid angeschliffen und mit Diamantpaste ($1 \mu\text{m}$ und $0,25 \mu\text{m}$) poliert. Größere Schwierigkeiten treten meist nur dann auf, wenn die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Reaktionspartner stark voneinander abweichen. Je nachdem, ob der Ausdehnungskoeffizient des Preßlings oder der der Matrix größer ist, kommt es beim raschen Abkühlen zur Ausbildung von Spalten an der Phasengrenze oder zum Zerschneiden der Matrix. Besonders im Falle der Spaltbildung ist eine kinetische Auswertung der Schichtdicken kaum mehr möglich. Eine Auswertung mit Hilfe der Mikrosonde kann jedoch meistens auch in diesen ungünstigen Fällen noch erfolgen, da hierzu ja nur sehr kleine Bereiche erforderlich sind.

C) Meßmethoden

1. Optische Mikroskopie

Die bei der Temperung entstandenen Reaktionsschichten werden in einem optischen Auflicht-Mikroskop¹ bei ca. 500facher Vergrößerung ausgemessen. Der genaue Vergrößerungsmaßstab der Mikrophotos wird mit Hilfe eines Eichnormals festgestellt. In einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Reaktion zwischen PbS und CdO, ist im polarisierten Licht eine Auflösung der Reaktionsschicht in zwei Teilschichten möglich.

2. Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

a) Allgemeine Angaben

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde beruht auf dem Prinzip der Röntgenmikrofluoreszenz, bei der die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung mit Hilfe eines scharf gebündelten Elektronenstrahls erfolgt. Der Durchmesser des Brennflecks auf der zu untersuchenden Probe liegt unter $1 \mu\text{m}$. Außer den Sauerstoffmessungen, die bei 10 KeV durchgeführt werden, werden alle anderen Messungen dieser Arbeit bei einer Beschleunigungsspannung von 20 KeV und einem Probenstrom I_{abs} zwischen $2 \cdot 10^{-8}$ und $5 \cdot 10^{-8}$ A vorgenommen. (I_{abs} = von der Probe gegen Erde abgeführter Strom.) Höhere Probenströme sind nicht möglich, da die meisten der zu messenden Substanzen bei Strahlleistungen über 1 Milliwatt/ μm^2 zerstört werden. Die Elektronenoptik der verwendeten Mikrosonde² besitzt einen Doppelkondensator, so daß mit der ersten Linse der Probenstrom in einem großen Bereich kontinuierlich geregelt werden kann, was für die Reproduzierbarkeit der Aufnahmen von großem Vorteil ist.

Die Jeol-Mikrosonde besitzt zwei fokussierende Röntgenspektrometer, so daß die Intensität zweier Elemente jeweils gleichzeitig gemessen werden kann. Der Austrittswinkel für die gemessene Röntgenstrahlung beträgt 20° . Als Röntgenstrahl-Detektoren werden durchweg Gasdurchflußzähler verwendet. Welcher Spektrometerkristall für die einzelnen Linien eingesetzt wurde, ist Tab. 1 zu entnehmen.

Die Maßeinheit der Intensität der verschiedenen Röntgenlinien wird in allen Diagrammen als Impulse pro Sekunde (cps) angegeben.

¹ Mikroskop Metallux, Leitz.

² Mikrosonde JXA-3A Jeol.

Tabelle 1

Spektrometerkristall	Element	Linie
Glimmer	S	$K_{\alpha} 1.$
Glimmer	Cd	$L_{\alpha} 1.$
Glimmer	Pb	$M_{\alpha} 1.$
Quarz	Zn	$K_{\alpha} 1.$
Quarz	Te	$L_{\alpha} 1.$
LiF	Se	$K_{\alpha} 1.$
Pb-Stearat	O	$K_{\alpha} 1.$

b) Line-Scanning-Verfahren

Um die Änderung der Intensität einer bestimmten Röntgenlinie entlang einer vorgegebenen Strecke zu messen, wird ein sog. Line-Scanning durchgeführt. Dabei wird die Probe mit konstanter Geschwindigkeit (z. B. 2 $\mu\text{m}/\text{min}$) unter dem scharf gebündelten Elektronenstrahl hindurchbewegt. Die vom Detektor in jedem Punkt registrierte Intensität der betreffenden Linie wird auf einen Schreiber gegeben. Man erhält auf diese Weise ein Diagramm, in dem die Intensität gegen die vom Elektronenstrahl zurückgelegte Entfernung z aufgetragen ist. Der genaue Maßstab dieser Abszisse ergibt sich aus der Geschwindigkeit des Probenvorschubs und der Geschwindigkeit des Papiervorschubs im Schreiber.

Die Intensität einer bestimmten Linie ist in erster Näherung der Massenkonzentration des betreffenden Elements im angeregten Probenvolumen proportional, so daß die Intensitätskurven als Konzentrationsprofile gedeutet werden können.

c) Korrekturverfahren

Für die Intensität $J_{K_i}^{K_i A_j}$ einer Linie des Elements K_i in der Substanz $K_i A_j$ gilt daher die Beziehung

$$J_{K_i}^{K_i A_j}(z) = f_{K_i} \left(\frac{m_{K_i}}{m_{K_i} + m_{A_j}} \right) = f_{K_i} c_{K_i}^{K_i A_j}(z). \quad (1)$$

Nimmt man an, daß die Proportionalitätskonstante f_{K_i} nur von der gemessenen Linie, nicht aber von der untersuchten Substanz abhängt, so kann man alle gemessenen Intensitäten einer bestimmten Linie auf die Intensität der gleichen Linie im reinen Element beziehen, und diese relativen Intensitäten $R_{K_i}^{K_i A_j}$ stellen dann einen Näherungswert für die Konzentration des betreffenden Elements in der Substanz $K_i A_j$ dar. Voraussetzung ist natürlich, daß alle Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

$$R_{K_i}^{K_i A_j} = \frac{J_{K_i}^{K_i A_j}}{J_{K_i}^{K_i}} = \frac{f_{K_i} \left(\frac{m_{K_i}}{m_{K_i} + m_{A_j}} \right)}{f_0 \left(\frac{m_{K_i}}{m_{K_i}} \right)} = \frac{f_{K_i}}{f_0} c_{K_i}^{K_i A_j} \approx c_{K_i}^{K_i A_j}. \quad (2)$$

Um aus den relativen Intensitäten genauere Konzentrationswerte zu erhalten, muß die Abhängigkeit der Größe f_{K_i} von der Zusammensetzung der untersuchten Probenstelle berücksichtigt werden. Dazu wird die Größe f_{K_i}/f_0 gewöhnlich in drei Korrekturfaktoren aufgespalten

$$f/f_0 = F_1 \cdot F_2 \cdot F_3, \quad (3)$$

wobei F_1 – die sog. Atomnummerkorrektur – berücksichtigt, daß sowohl der Rückstreuan- teil als auch das Ionisierungsvermögen der eingestrahlten Elektronen von der mittleren Kernladungszahl \bar{Z} des Mediums abhängt.

Die Absorptionskorrektur F_2 trägt dem Umstand Rechnung, daß die in der Probe er- zeugte Röntgenstrahlung auf dem Weg zur Oberfläche eine Abschwächung durch Absorp- tion erfährt, die vom mittleren Massenabsorptionskoeffizienten des Mediums abhängt.

Die Sekundärfluoreszenz-Korrektur F_3 berücksichtigt, daß die primär erzeugte Intensi- tät der zu messenden Linie durch Sekundärfluoreszenz erhöht wird, wenn gleichzeitig in der Probe eine Linie angeregt wird, deren Wellenlänge kürzer als die Absorptionskante des zu messenden Elementes ist.

Sämtliche in der Literatur angeführten Verfahren zur Berechnung der Korrekturfaktoren sind speziell auf Messungen an Legierungen zugeschnitten und liefern bei Halbleitern und Isolatoren im allgemeinen wesentlich schlechtere Ergebnisse. Dies gilt insbesondere für die Atomnummerkorrektur. Der Backscatter-Anteil läßt sich zwar experimentell stark redu- zieren, wenn man nicht mit konstantem Strahlstrom, sondern mit konstantem Probenstrom arbeitet; da sich Backscatter- und Ionisierungskorrektur aber normalerweise zum Teil kom- pensieren, wird der Korrekturfaktor F_1 durch diese Maßnahme meist nur noch größer.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Messung selbst, da bei Messungen an Substanzen mit sehr schlechtem elektrischem Leitvermögen, wie z. B. an sehr reinem ZnS, ZnSe oder PbO, sich Aufladungen kaum vermeiden lassen, auch nicht nach Bedampfung mit Kohlen- stoffschichten von einigen hundert Ångström Dicke.

Enthalten diese Substanzen jedoch eine gewisse Menge an Fremdatomen, wie es durch Tempern in Kontakt mit einer anderen Substanz in der Nähe der Phasengrenze erreicht wer- den kann, so tritt diese Schwierigkeit nicht mehr auf. Wahrscheinlich hat auch eine Dotie- rung mit gleichwertigen Ionen, z. B. Cd_{Zn} in ZnS, eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähig- keit zur Folge. Aus diesem Grunde läßt sich nach der Temperung ein Line-Scanning im Be- reich der Phasengrenze zwischen zwei Feststoffen auch in solchen Fällen durchführen, in denen die reinen Ausgangsstoffe keine reproduzierbaren Röntgenintensitäts-Messungen liefern.

Die Intensitätsmessungen an den reinen Ausgangsstoffen wurden in dieser Arbeit zwar alle an polykristallinen Preßkörpern durchgeführt, doch war es in fast allen Fällen möglich, die Messungen an größeren Kristalliten ($> 10 \mu\text{m}$) mit ebenen Oberflächen innerhalb des Preßlings vorzunehmen. Messungen an PbS-Einkristallen lieferten die gleichen Werte wie solche an polykristallinem PbS.

Die folgenden Tabellen enthalten die an den Chalkogeniden von Pb, Cd, Zn gemessenen relativen Intensitäten $R_{K_i}^{K_i A_j}$, die berechneten Korrekturfaktoren F_1 und F_2 , die damit er- rechneten korrigierten Konzentrationen $c_{K_i}^{K_i A_j*}$, die tatsächlichen Konzentrationen $c_{K_i}^{K_i A_j}$ und die auf $c_{K_i}^{K_i A_j}$ bezogenen relativen und absoluten Fehler. F_1 wurde nach einem Verfahren von POOLE und THOMAS [13] [14] sowohl für konstanten Probenstrom als auch für konstanten Strahlstrom berechnet. Die α -Werte für Se und Te wurden durch Interpolation zwischen den Werten für As und Zr bzw. Sb und Ta gewonnen. Für die Oxide wurde F_1 nach einem Ver- fahren von BELK [15] berechnet.

F_2 für Zn und Cd wurde nach der Beziehung

$$F_2 = f(\chi)_{K_i}^{K_i} / f(\chi)_{K_i}^{K_i A_j} \quad (4)$$

berechnet, wobei die $f(\chi)$ -Werte mit Hilfe der Tabellen von ADLER und GOLDSTEIN [16] nach der Philibert-Methode [17] errechnet wurden.

F_3 wurde nicht bestimmt, da derzeit keine zuverlässigen Werte über die Fluoreszenzausbeute bei L - und M -Linien vorliegen.

Tab. 2. Konstanter Probenstrom $I_{\text{abs}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{A}$

A_j	$R_{\text{Zn}}^{\text{Zn}A_j}$	F_1	F_2	$\epsilon_{\text{Zn}}^{\text{Zn}A_j*}$	$\epsilon_{\text{Zn}}^{\text{Zn}A_j}$	abs. Fehler	rel. Fehler
O	0,72	1,067	1,0	0,77	0,80	-3%	-4%
S	-	-	-	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	-
Te	0,40	0,80	1,14	0,36	0,34	+2%	+6%

Tab. 3a. Konstanter Probenstrom $I_{\text{abs}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{A}$

A_j	$R_{\text{Cd}}^{\text{Cd}A_j}$	F_1	F_2	$\epsilon_{\text{Cd}}^{\text{Cd}A_j*}$	$\epsilon_{\text{Cd}}^{\text{Cd}A_j}$	abs. Fehler	rel. Fehler
O	0,81	1,05	0,98	0,83	0,87	-4%	-4%
S	0,58	1,19	1,12	0,78	0,78	0%	0%
Se	0,46	1,10	1,21	0,62	0,59	+3%	+5%
Te	0,52	0,99	1,04	0,53	0,47	+6%	+11%

Tab. 3b. Konstanter Strahlstrom

A_j	$R_{\text{Cd}}^{\text{Cd}A_j}$	F_1	F_2	$\epsilon_{\text{Cd}}^{\text{Cd}A_j*}$	$\epsilon_{\text{Cd}}^{\text{Cd}A_j}$	abs. Fehler	rel. Fehler
O	0,85	1,08	0,98	0,90	0,87	+3%	+3%
S	0,61	1,08	1,02	0,74	0,78	-4%	-5%
Se	0,46	1,05	1,21	0,59	0,59	0%	0%
Te	0,44	0,98	1,04	0,45	0,47	-2%	-4%

Für die an Pb-Chalkogeniden gemessenen R -Werte können keine Korrekturfaktoren berechnet werden, da die für die Philibert-Methode erforderlichen Parameter für M_α -Linien – nach Wissen des Autors – bisher nicht vorhanden sind. Die R -Werte zeigen besonders beim PbSe und beim PbTe sehr große Abweichungen vom Konzentrationswert (Tab. 4).

Tab. 4a. $I_{\text{abs.}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{A}$

Tab. 4b. Strahlstrom konstant

A_j	$R_{\text{Pb}}^{\text{Pb}A_j}$	$\epsilon_{\text{Pb}}^{\text{Pb}A_j}$	abs. F.	rel. F.	A_j	$R_{\text{Pb}}^{\text{Pb}A_j}$	$\epsilon_{\text{Pb}}^{\text{Pb}A_j}$	abs. F.	rel. F.
O	0,95	0,93	+ 2%	+ 2%	O	-	0,93	-	-
S	0,80	0,87	- 7%	- 8%	S	0,86	0,87	- 1%	- 1%
Se	0,51	0,72	-21%	-29%	Se	0,52	0,72	-20%	-28%
Te	0,50	0,62	-12%	-19%	Te	0,50	0,62	-12%	-19%

Da Messungen bei konstantem Strahlstrom und Messungen bei konstantem Probenstrom zu ungefähr den gleichen Konzentrationswerten führen, und da ferner experimentell gezeigt werden konnte, daß die gemessenen Röntgenintensitäten im Bereich von 0 bis $5 \cdot 10^{-8} \text{A}$

proportional mit dem Probenstrom ansteigen, lassen sich alle gemessenen Intensitätswerte auf einen Probenstrom von $3 \cdot 10^{-8}$ A normieren.

Die quantitative Auswertung der Intensitätsmessungen in einer Reaktionsschicht ist jedoch nur möglich, wenn diese Reaktionsschicht breiter als $5 \mu\text{m}$ ist, da sonst immer Fehler durch die an die Schicht angrenzenden Substanzen auftreten.

d) Zweidimensionales Scanning

Um ein Bild der Elementverteilung in einem bestimmten Bereich der Probenoberfläche zu erhalten, können sog. elementspezifische Scanningbilder aufgenommen werden. Dazu überstreicht man mit dem Elektronenstrahl in der Sonde Zeile für Zeile die zu untersuchende Fläche. Synchron zu diesem Vorgang wird der Elektronenstrahl in einem Oszilloskop abgelenkt, und die an jedem Punkt der Probe gemessene Röntgenintensität wird zur Modulation der Helligkeit des Elektronenstrahls in der Bildröhre benützt (Abb. 51, Tafel III).

Eine weitere Information erhält man, wenn man anstelle der charakteristischen Röntgenstrahlung die rückgestreuten oder die gegen Erde abgeführten Elektronen zur Modulation der Helligkeit verwendet.

Die Intensität der rückgestreuten Elektronen I_{back} [18] wird durch zwei seitlich vom Elektronenstrahl angebrachte Siliziumdetektoren registriert. Da I_{back} mit zunehmender mittlerer Kernladungszahl \bar{Z} ansteigt, erhält man durch Addition dieser beiden Signale ein Bild, das die Zusammensetzung der Probe durch eine Abstufung der Grautöne wiedergibt (Abb. 42, Tafel II). Helle Bereiche entsprechen dabei einem hohen \bar{Z} , dunkle Bereiche einem niedrigen \bar{Z} . Eine Subtraktion der beiden Signale liefert hingegen ein Bild der Topographie der Probenoberfläche, das es – im Gegensatz zu den lichtmikroskopischen Aufnahmen – gestattet, eine bloß poröse Zone von einer Reaktionszone zu unterscheiden.

3. Leitfähigkeitsmessungen¹

Die bei Festkörperreaktionen entstehenden Reaktionsprodukte besitzen im allgemeinen eine andere elektrische Leitfähigkeit σ als die Ausgangsstoffe. Die Änderung des elektrischen Widerstands R mit der Reaktionszeit t liefert daher ein Maß für den Reaktionsumsatz. Da der Probenwiderstand während des Tempervorgangs gemessen werden kann, ist auf diese Weise eine kontinuierliche Verfolgung des Reaktionsablaufs möglich. Besonders einfache Verhältnisse erhält man dann, wenn die Leitfähigkeit der Ausgangsstoffe groß gegen die Leitfähigkeit des Reaktionsproduktes ist, und wenn angenommen werden darf, daß die Leitfähigkeit des Reaktionsproduktes in erster Näherung vom Reaktionsumsatz unabhängig ist. Bei der doppelten Umsetzung:



sind diese Anforderungen ziemlich gut erfüllt, denn PbO besitzt eine sehr viel geringere Leitfähigkeit als die anderen drei Reaktionspartner. (Für $T = 500^\circ \text{C}$ gilt $\sigma_{\text{PbO}} \approx 10^{-5} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$, während σ_{PbS} , σ_{CdO} und $\sigma_{\text{CdS}} > 10^{-1} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ sind.) Außerdem erhält man aus der Abkühlkurve nach verschiedenen Reaktionsumsätzen stets ungefähr die gleiche Aktivierungsenthalpie ΔE_N der Leitfähigkeit von

$$\Delta E_N = 4,5 \pm 0,3 \text{ (Kcal/Mol)}. \quad (6)$$

Die Leitfähigkeitsmessungen werden an „Sandwich-Tabletten“ der Schichtfolge PbS/CdO/PbS, die beidseitig mit Silber kontaktiert sind, in einer Argon-Atmosphäre mit 50 Torr Par-

¹ Einzelheiten siehe Diplomarbeit A. Kalb [38].

tialdruck Luft bei verschiedenen Temperaturen zwischen 450 und 575° C durchgeführt. Die Temperung der Probe erfolgt in einer evakuierbaren Quarzapparatur mit vertikal beweglichem Ofen (Abb. 9). Die aus V2A-Stahl gefertigte eigentliche Meßzelle (Abb. 10) trägt neben den elektrischen Zuführungen für die Leitfähigkeitsmessungen ein Thermoelement T_2 zur Messung der Reaktionstemperatur und ein Thermoelement T_1 zur Regelung der Ofentemperatur. Der Widerstand der Probe wird mit einer Wechselstrombrücke bei 90 Hz gemessen.

Für die Widerstandsmessungen wird Wechselstrom genommen, da bei Gleichstrom eine Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit der Reaktionsschichten zu erwarten ist.

Aus Scanning-Profilen senkrecht zur Reaktionsschicht (Abb. 35) geht hervor, daß sich die beiden Produktschichten PbO und CdS in getrennten Reaktionsschichten abscheiden, und daß die Dicke der PbO-Schicht entsprechend dem Verhältnis der Molvolumina von PbO und CdS ca. $\frac{4}{9}$ der gesamten Reaktionsschicht ausmacht. Da der Querschnitt der

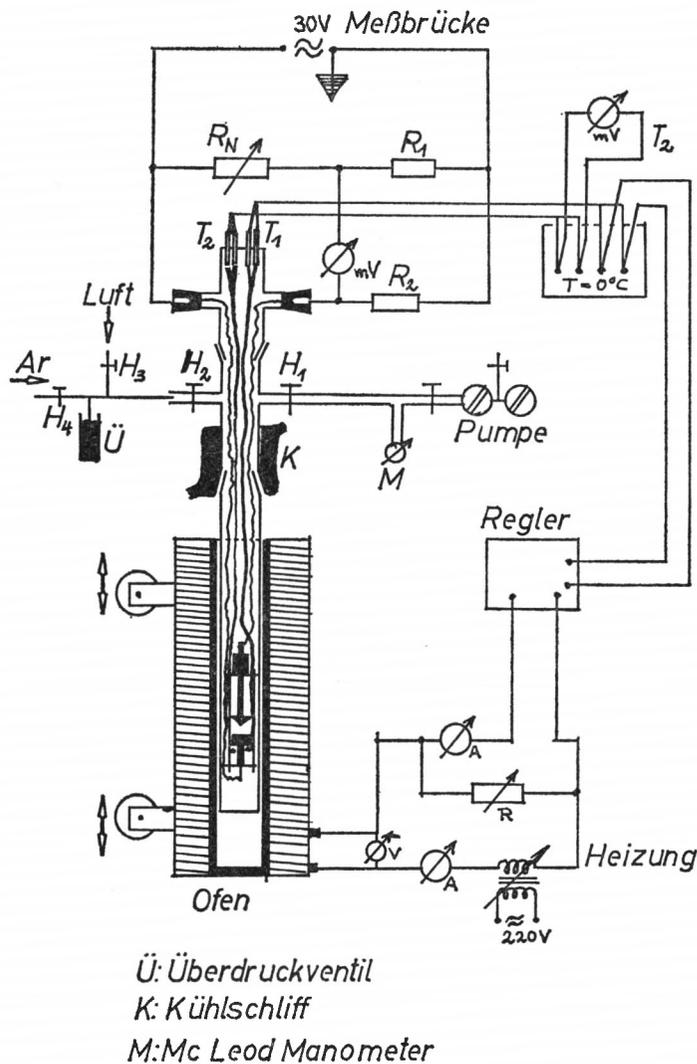
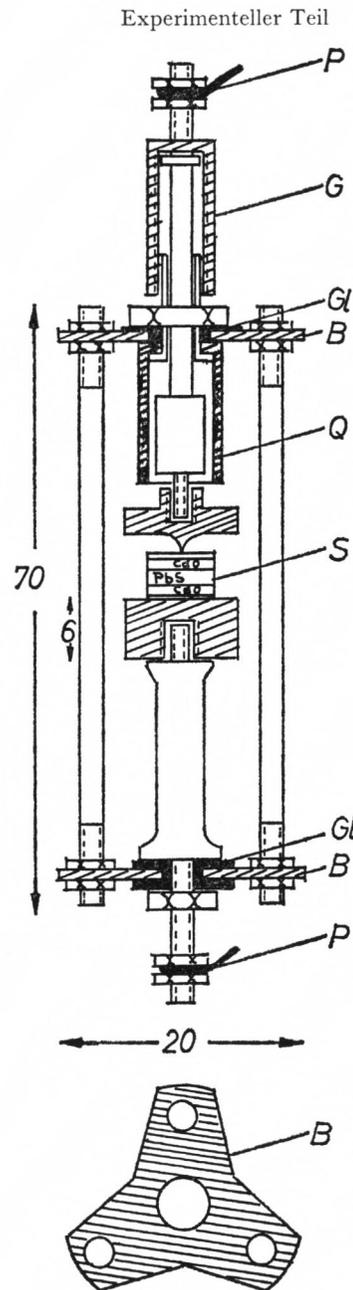


Abb. 9. Schematischer Aufbau der Apparatur für die Leitfähigkeitsmessungen



B: Befestigungsplatte P: Stromzuführung (Platin)
Gl: Glimmerisolierung S: Sandwich
Q: Quarzleitrohr G: Gewinde zur Kontaktgebung

Abb. 10. Leitfähigkeitsmeßzelle (Aufriß)

Probe konstant ist, ist die gemessene Widerstandsänderung unter den getroffenen Voraussetzungen der Dicke l der Reaktionsschicht proportional. Die Zeitabhängigkeit der Widerstandsänderung der Probe bei einer festen Temperatur liefert daher direkt das isotherme Zeitgesetz der Festkörperreaktion. Dieses Verfahren hat gegenüber der direkten optischen

Ausmessung der Reaktionsschichtdicken unter dem Mikroskop den großen Vorteil, daß auch schon wesentlich dünnere Reaktionsschichten erfaßt werden können.

In Abb. 11 sind die bei verschiedenen Temperaturen für die Reaktion (5) gemessenen Widerstands-Zeit-Isothermen aufgetragen. Trägt man R^2 gegen t auf, wie es in Abb. 12 geschehen ist, so sieht man, daß sich die Festkörperreaktion (5) zwischen 450 und 500°C durch ein parabolisches Zeitgesetz $R \sim \sqrt{t}$ beschreiben läßt. Auch für 530°C läßt sich die gemessene Kinetik bis $t = 20$ min noch durch das parabolische Zeitgesetz erfassen. Für 530 und 575°C läßt sich der Gesamtverlauf der Reaktion jedoch nur durch ein logarithmisches Zeitgesetz der Form

$$R = a \log t + b \quad (7)$$

wiedergeben (Abb. 13).

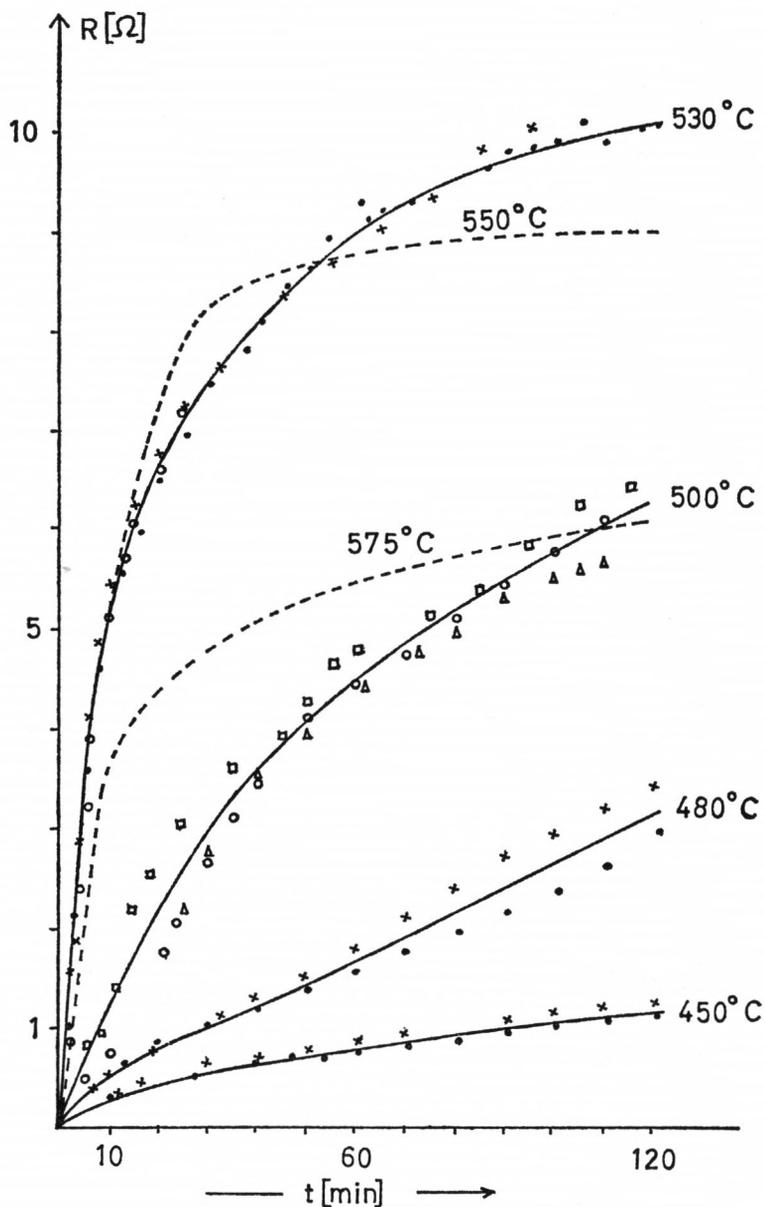


Abb. 11. Reaktionsisothermen $R = f(t)$ für Temperaturen zwischen 450°C und 575°C

Wie aus Abb. 12 zu entnehmen ist, ändert sich die Steigung der Geraden und damit die Aktivierungsenthalpie der Reaktion nach einer gewissen Anlaufzeit t^* , die zur Erreichung eines Schichtwiderstandes von ca. 1Ω nötig ist (Tab. 5). Bei 450°C wird überhaupt nur die Anlaufreaktion gemessen.

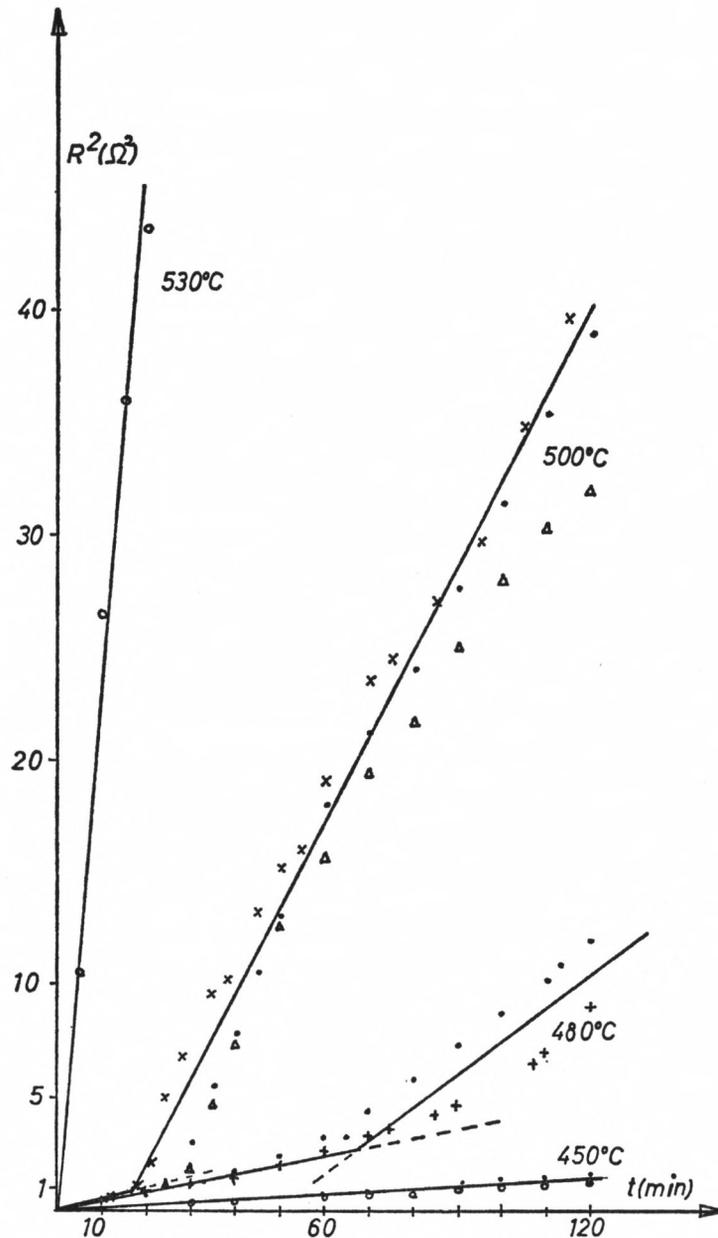
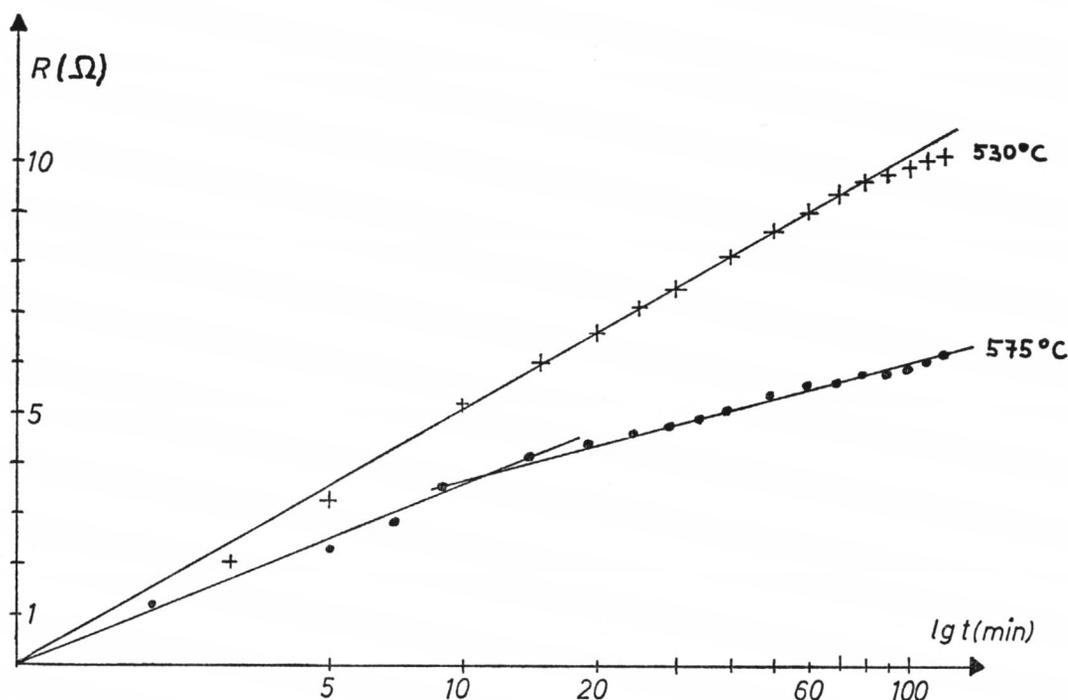


Abb. 12. Quadratisch aufgetragene Reaktionsisothermen $R^2 = f(t)$

Tab. 5

T [°C]	450	480	500	530
t^* [min]	120	70	15	0

Abb. 13. Logarithmisch aufgetragene Reaktionsisothermen $R = f(\lg t)$

Bestimmt man nach dem Gleichwertzeitverfahren aus diesen Kurven die Aktivierungsenthalpien ΔH^* , so erhält man für die Anlaufreaktion

$$\Delta H_A^* = 40 \pm 2 \text{ (Kcal/Mol)} \quad (8)$$

und für die Hauptreaktion

$$\Delta H_H^* = 72 \pm 5 \text{ (Kcal/Mol)}. \quad (9)$$

Dabei ist jedoch zu beachten, daß in diesen Aktivierungsenthalpien ΔH^* auch noch die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit ΔE_N mit enthalten ist.

Setzt man die Gültigkeit des parabolischen Zeitgesetzes (10) voraus,

$$q^2 \sigma^2 R^2 = l^2 = a \cdot t \quad (10)$$

q = Tablettenquerschnitt

l = Dicke der PbO-Produktschicht,

so erhält man mit $a = a_0 \exp(-\Delta H/RT)$ folgenden Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Aktivierungsenthalpie der Reaktion ΔH und der scheinbaren Aktivierungsenthalpie ΔH^*

$$m \equiv \frac{R^2}{t} = \frac{a_0}{q^2 \cdot \sigma_0^2} \exp \left[-\frac{(\Delta H - 2 \Delta E_N)}{RT} \right] [\Omega^2 \cdot \text{sec}^{-1}] \quad (11)$$

und damit

$$\Delta H^* = \Delta H - 2 \Delta E_N. \quad (12)$$

Mit der aus den Abkühlkurven (6) ermittelten Aktivierungsenergie ΔE_N der Leitfähigkeit erhält man nun für die Aktivierungsenthalpie der Anlauf- und der Hauptreaktion

$$\Delta H_H = 81 \pm 6 \text{ (Kcal/Mol)} \quad \Delta H_A = 49 \pm 6 \text{ (Kcal/Mol)}. \quad (13)$$

Berechnet man zum Vergleich aus den nach zweistündiger Reaktion auf optischem Wege gemessenen Schichtdicken die Aktivierungsenthalpie unter Annahme des parabolischen Zeitgesetzes, so erhält man in guter Übereinstimmung mit dem aus Widerstandsmessungen erhaltenen Wert für die Hauptreaktion:

$$\Delta H_{H_{\text{opt}}} = 80 \pm 10 \text{ [Kcal/Mol]}. \quad (14)$$

Errechnet man aus dem nach zweistündiger Reaktionszeit gemessenen Widerstand und der optisch gemessenen Schichtdicke die Leitfähigkeit σ_N der als Reaktionsprodukt entstandenen PbO-Schicht, so erhält man Werte, die mit den von uns an tetragonalem PbO gemessenen Werten ungefähr übereinstimmen.

Tab. 6

T [°C]	450	480	500
$10^4 \sigma_N$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$5,4 \pm 2,2$	$6,9 \pm 1,5$	$7,0 \pm 0,9$
$10^4 \sigma_{\text{PbO}_T}$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$4,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 1,0$	$8,5 \pm 1,5$

Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit des tetragonalen PbO liegt jedoch mit 15 (Kcal/Mol) wesentlich höher als die der Reaktionsschicht ($\Delta E_N = 4,5$ [Kcal/Mol]), so daß sich für die PbO-Reaktionsschicht ein entsprechend kleinerer σ_0 -Wert ergibt als für reines PbO.

$$\sigma_{\text{PbO}_T} = 14 \exp(-15000/RT) [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}] \quad (15a)$$

$$\sigma_N = 1,4 \cdot 10^{-2} \exp(-4500/RT) [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]. \quad (15b)$$

Der Grund dafür dürfte in einer Störung der Gitterstruktur des bei der Reaktion entstandenen Bleioxids liegen. Dies bewirkt, daß sowohl der Störstellen-Band-Abstand als auch die Elektronenbeweglichkeit kleiner werden als im ungestörten Kristall.

Mit den Beziehungen $l^2 = 2 D^* t$ und $\sigma \cdot q \cdot R = l$ erhält man für den formalen Diffusionskoeffizienten D^*

$$2 D^* = (R^2/t) \sigma^2 q^2 = m \cdot \sigma^2 \cdot q^2. \quad (16)$$

Aus der experimentell bestimmten Leitfähigkeit (15b) und den Geradensteigungen m aus Abb. 12 und Gleichung (11) ergibt sich schließlich:

$$D_A^* = 1,7 \cdot 10^2 \cdot \exp(-49000/RT) [\text{cm}^2/\text{sec}] \quad (17)$$

$$D_H^* = 1,4 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-80000/RT) [\text{cm}^2/\text{sec}]. \quad (18)$$

D) Diffusion in Mischkristallen vom Typ $(K_1, K_2)A$ und $K(A_1, A_2)$

Da sich bei sehr vielen doppelten Umsetzungen zwischen K_1A_1 und K_2A_2 Mischphasen vom Typ $(K_1, K_2)A$ bzw. $K(A_1, A_2)$ bilden, braucht man zur Deutung der Reaktionsmechanismen von doppelten Umsetzungen die Kenntnis des Diffusionsverhaltens in diesen Mischphasen. Außerdem kann die Bildung solcher Mischphasen aus K_1A und K_2A (bzw. KA_1 und KA_2) als doppelte Umsetzung aufgefaßt werden, bei der in beiden Ausgangsphasen eine gleiche Komponente vorliegt.

Es sollen daher, bevor die eigentlichen doppelten Umsetzungen behandelt werden, in diesem Abschnitt die Methoden, die zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten herangezogen werden, beschrieben werden und das Diffusionsverhalten der verschiedenen Mischkristalle diskutiert werden.

1. Boltzmann-Matano-Verfahren zur graphischen Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten [19]

Solange für eine Festkörperdiffusion der Komponente K in einem quasibinären System außer dem Konzentrationsgradienten dieser Komponente keine anderen treibenden Kräfte berücksichtigt werden müssen, gilt

$$J = -\varrho D^c \cdot \text{grad } c = -\varrho D^x \cdot \text{grad } x \quad (19)$$

D^c = Diffusionskoeffizient bezüglich der Massenbrüche c

D^x = Diffusionskoeffizient bezüglich der Molenbrüche x .

Mit Hilfe der im baryzentrischen System gültigen Beziehung

$$-\text{div } J = \varrho \frac{dc}{dt} \quad (20)$$

folgt

$$\varrho \frac{dc}{dt} = \text{div } \varrho D^c \text{ grad } c. \quad (21)$$

Für eindimensionale Diffusion erhält man daraus

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial z} \left(\frac{\partial D^c}{\partial z} - \frac{D^c}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial z} \right) + D^c \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (22)$$

Das zweite Glied in der Klammer kann vernachlässigt werden, wenn

$$\left| \frac{\partial \ln D^c}{\partial z} \right| \gg \left| \frac{\partial \ln \varrho}{\partial z} \right|. \quad (23)$$

Die unter dieser Voraussetzung erhaltene inhomogene Differentialgleichung

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial z} \frac{\partial D^c}{\partial z} + D^c \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (24)$$

läßt sich nach Boltzmann in eine homogene Differentialgleichung überführen, wenn sich die Anfangsbedingungen in Ausdrücken der einzigen Variablen $\eta = z/\sqrt{t}$ formulieren lassen. Diese Forderung ist erfüllt, wenn für die Konzentration c_K in einem beiderseits unbegrenzten System folgende Anfangsbedingungen gelten:

$$c = c_A \text{ für } (z < 0, t = 0) \text{ bzw. } (\eta = -\infty) \quad (25a)$$

$$c = c_B \text{ für } (z > 0, t = 0) \text{ bzw. } (\eta = +\infty). \quad (25b)$$

Mit den Randbedingungen

$$\frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{c=c_A} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{c=c_B} = 0 \quad \text{für } t > 0 \quad (26)$$

erhält man durch Integration der Diffusionsgleichung (24) die Beziehung

$$\int_{c_A}^{c_B} z dc = 0. \quad (27)$$

die den Nullpunkt der z -Koordinate festlegt.

Für den Diffusionskoeffizienten $D(c')$ an der Stelle $c = c'$ ergibt sich dann:

$$D(c') = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dz}{dc} \right)_{c=c'} \int_{c_A}^{c'} z dc \quad \text{wobei } c_A \leq c' \leq c_B. \quad (28)$$

Mit Hilfe dieser sog. „Boltzmann-Matano-Lösung“ läßt sich für eine bestimmte Temperatur t der Diffusionskoeffizient $D(c')$ für jede beliebige Stelle eines experimentell gemessenen Konzentrationsprofils $c = c(z)$ ermitteln, indem man aus der Tangente an diese Kurve im Punkte $c = c'$ die Steigung $\left(\frac{dz}{dc} \right)_{c'}$ bestimmt und außerdem die Fläche $F = \int_{c_A}^{c'} z dc$ ausmißt und dann nach Gleichung (28) verfährt.

2. Experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit der Mikrosonde und Umrechnungsverfahren von D^c auf D^x

Die experimentelle Bestimmung solcher Konzentrationsprofile ist im allgemeinen sehr langwierig, da mit den meisten Verfahren die Konzentrationen nur Punkt für Punkt ausgemessen werden können. Die Mikrosonde gestattet es jedoch, im Falle der Fremddiffusion einer Partikelart K_1 in einer K_2 -Matrix durch das Line-Scanning-Verfahren in relativ kurzer Zeit ein kontinuierliches Konzentrationsprofil aufzunehmen. Die Mikrosonde hat ferner den großen Vorteil, daß mit ihr schon Diffusionszonen mit einer Dicke von nur 20 bis 30 μm quantitativ ausgemessen werden können. Größere Schwierigkeiten treten erst dann auf, wenn das Konzentrationsgefälle zu steil wird, d. h. wenn

$$\frac{dR}{dz} > 0,5 [\mu\text{m}^{-1}] \quad (\text{mit } R = c'/c_B). \quad (29)$$

In diesem Fall wird das Auflösungsvermögen der Mikrosonde, das in erster Linie durch den Querschnitt des Elektronenstrahls von ca. 1 μm bestimmt wird, überschritten. Diese Grenze der Meßgenauigkeit hat zur Folge, daß an all den Stellen, wo sich die Konzentration sprunghaft ändert, die tatsächlichen Konzentrationswerte an der Unstetigkeitsstelle durch Extrapolation der Kurvenverläufe auf beiden Seiten dieser Unstetigkeitsstelle zu ermitteln sind.

Um die Diffusionskoeffizienten der Kationen in Mischkristallen vom Typ $(K_1, K_2)A$ bestimmen zu können, werden nach dem in Abschnitt II A beschriebenen Verfahren Tabletten hergestellt, bei denen sich ein Preßling aus reinem K_1A in einer Matrix aus reinem K_2A befindet. Nachdem diese Proben eine bestimmte Zeit t bei einer konstanten Temperatur T getempert wurden, hat sich durch Diffusion in der Nähe der Phasengrenze eine Mischzone ausgebildet, in der – nach sorgfältigem Schleifen und Polieren – durch Line-Scanning in der Mikrosonde die Konzentrationsprofile der einzelnen Komponenten ausgemessen werden können.

Die mit der Sonde gemessenen Röntgenintensitäten sind, wie schon früher erwähnt (II C 2), den Massenkonzentrationen der zu messenden Elemente proportional. Für die relativen Intensitäten R , die wir in diesem Fall auf den reinen Kristall K_iA beziehen, gilt nun

$$R_{K_i}^{(K_1, K_2)A} = \frac{J_{K_i}^{(K_1, K_2)A}}{J_{K_i}^{K_iA}} = \left(\frac{f_{K_i}}{f_{K_i}^0} \right) \frac{c_{K_i}}{c_{K_i}^0} \approx \frac{c_{K_i}}{c_{K_i}^0} = \frac{c_{K_i} M_{K_iA}}{M_{K_i}}. \quad (30)$$

Da ferner die Beziehung

$$\frac{c_{K_i}}{M_{K_i}} = \frac{c_{K_iA}}{M_{K_iA}} \quad (\text{mit } i = \text{Zn, Cd}) \quad (30a)$$

gilt, folgt aus (30), daß die gemessenen relativen Intensitäten $R_{K_i}^{(K_1, K_2)A}$ in ihrem Betrag mit den Massenbrüchen c_{K_iA} übereinstimmen, sofern man $f_{K_i}/f_{K_i}^0$ gleich Eins setzen kann.

Der Korrekturfaktor ($f_{K_i}/f_{K_i}^0$) darf im Bereich $x_{K_i} > 1/2$ gleich 1 gesetzt werden, da sich die Faktoren f_{K_i} für den Mischkristall und $f_{K_i}^0$ für den reinen Kristall hier kaum unterscheiden. Bei sehr kleinen Konzentrationen von K_i , wo relative Abweichungen von 10 bis 20% zu erwarten sind, ist wiederum die Meßgenauigkeit bei einfachem Line-Scanning so klein, daß sich die sehr langwierige Bestimmung der Korrekturfaktoren nicht lohnt. Überdies ergänzen sich die Konzentrationsprofile von K_1 und K_2 gegenseitig, so daß in dem Bereich, wo K_1 nicht so genau zu bestimmen ist, dafür K_2 genau gemessen werden kann und umgekehrt.

Die Line-Scanning-Profile der Kationen K_i in den Mischkristallen (K_1, K_2) A liefern daher direkt die Massenbrüche c_{K_iA} als Funktion des Ortes.

Wendet man auf diese Kurven das Boltzmann-Matano-Verfahren an, so ist zu beachten, daß man nun Diffusionskoeffizienten erhält, die sich auf Massenbrüche und nicht auf Molenbrüche beziehen.

Zwischen diesen Diffusionskoeffizienten $D^c(c_{K_iA})$ und den Diffusionskoeffizienten $D^x(x_i)$, die sich auf Molenbrüche beziehen, besteht aber nach (19) folgender Zusammenhang:

$$\varrho D^x \text{grad } x_i = \varrho D^c \text{grad } c_{K_iA}. \quad (31)$$

Da für die Massenströme J_{K_iA} in unserem quasibinären Mischkristall (K_1, K_2) A die Beziehung I C (30) gilt:

$$J_{K_iA} = -L_{11} \frac{\partial \mu_{(K_1, K_2)}^m}{\partial c_{K_iA}} \cdot \frac{\partial c_{K_iA}}{\partial x_i} \cdot \text{grad } x_i = -L_{11} \frac{\partial \mu_{(K_1, K_2)}^m}{\partial c_{K_iA}} \text{grad } c_{K_iA}, \quad (32)$$

ergibt sich für die Umrechnung der beiden Diffusionskoeffizienten folgende Beziehung:

$$D^x = D^c \frac{dc_{K_iA}}{dx_i} \quad (i = 1, 2). \quad (33)$$

Aus den Beziehungen

$$c_{K_iA} = x_i M_{K_iA} / \left(\sum_i x_i M_{K_iA} \right) \quad (34a)$$

bzw.

$$x_{K_iA} = x_i = \frac{c_{K_iA}}{M_{K_iA}} \bigg/ \sum_i \frac{c_{K_iA}}{M_{K_iA}} \quad (34b)$$

folgt

$$\frac{dc_{K_iA}}{dx_i} = \frac{M_{K_1A} \cdot M_{K_2A}}{(\sum_i x_i M_{K_iA})^2} = \frac{M_{K_1A} \cdot M_{K_2A}}{\left(\sum_i \frac{c_{K_iA}}{M_{K_iA}} \right)^2}, \quad (35)$$

so daß schließlich

$$D^x = D^c \frac{M_{K_1A} \cdot M_{K_2A}}{(\sum_i x_i M_{K_iA})^2} = D^c \frac{M_{K_1A} \cdot M_{K_2A}}{\left(\sum_i \frac{c_{K_iA}}{M_{K_iA}} \right)^2}. \quad (36)$$

3. Theoretische Ableitung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

In der Beziehung I C (30)

$$J_{K_1A} = L_{11} \frac{\partial \mu_{(K_1, K_2)}^m}{\partial z} = L_{11} X \quad (37)$$

ist der Onsager-Koeffizient L_{11} noch eine Funktion der Konzentration, da in ihm noch die in einem Mischkristall konzentrationsabhängigen Beweglichkeiten B_i der diffundierenden Teilchen K_i stecken. Es soll nun gezeigt werden, welcher Zusammenhang zwischen den Onsager-Koeffizienten und den Beweglichkeiten herrscht.

Im baryzentrischen System gilt für die in bezug auf die Geschwindigkeit v des Massen-zentrums definierten Ströme [7]:

$$J_{K_i A} = \varrho_{K_i A} (v_{K_i A} - v) \quad \text{mit } i = 1, 2 \quad (38)$$

dabei gilt:

$$v \varrho = \sum_i v_{K_i A} \cdot \varrho_{K_i A}. \quad (39)$$

Solange die Stöchiometrie des Gitters erhalten bleibt und die Anionenbeweglichkeit zu vernachlässigen ist, gilt für die Geschwindigkeiten v_i der Teilchen K_i ,

$$v_i = v_{K_i A} \quad \text{und} \quad \sum_i v_i = 0, \quad (40)$$

so daß

$$v = v_1 \frac{(\varrho_{K_1 A} - \varrho_{K_2 A})}{\varrho}. \quad (41)$$

Aus (41) und (38) ergibt sich

$$J_{K_1 A} = \varrho_{K_1 A} \cdot v_1 \cdot \frac{2 \varrho_{K_2 A}}{\varrho} \quad \text{bzw.} \quad J_{K_2 A} = \varrho_{K_2 A} \cdot v_2 \cdot \frac{2 \varrho_{K_1 A}}{\varrho}. \quad (42)$$

Definiert man die Beweglichkeit als Quotient aus der Geschwindigkeit des diffundierenden Teilchens und der zugeordneten Kraft X , so gilt:

$$v_i = B_i \cdot X \quad (43)$$

und aus (40) und (43) folgt:

$$B_1 = -B_2 \quad (44)$$

Infolge der Koppelung der Geschwindigkeiten wird die Diffusion von Teilchen mit der kleinsten Beweglichkeit, die wir einfach mit B bezeichnen wollen, bestimmt.

Aus (37), (42), (43) und (44) erhält man nun die gewünschte Beziehung zwischen L_{11} und B :

$$\frac{L_{11}}{\varrho} = B \frac{2 \varrho_{K_1 A} \cdot \varrho_{K_2 A}}{\varrho^2} = 2 B \cdot c_{K_1 A} \cdot c_{K_2 A}. \quad (45)$$

Mit der Beziehung $c_{K_i A} = x_i M_{K_i A} / \bar{M}$, wobei $\bar{M} = \sum x_i \cdot M_{K_i A}$, erhält man

$$\frac{L_{11}}{\varrho} = 2 B \frac{x_1 M_{K_1 A} \cdot x_2 \cdot M_{K_2 A}}{\bar{M}^2} \quad (46)$$

und damit ergibt sich nun für den Diffusionskoeffizienten D^x nach I C (35)

$$D^x = \frac{2 B R T}{\bar{M}} \left(1 + \frac{x_1 M_{K_1 A} \cdot x_2 \cdot M_{K_2 A}}{\bar{M}} \cdot \frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2} \right). \quad (47)$$

Als Grenzfälle erhält man daraus

$$\text{für } x_1 \rightarrow 0 \quad D^x \rightarrow D_1^x = \frac{2 B_1 R T}{M_{K_2 A}} \quad (48a)$$

$$\text{für } x_2 \rightarrow 0 \quad D^x \rightarrow D_2^x = \frac{2 B_2 R T}{M_{K_1 A}}. \quad (48b)$$

Mit diesen beiden Grenzdiffrusionskoeffizienten D_i^x kann D^x – sofern sich die Beweglichkeit $B(x)$ linear mit der Konzentration ändert – nun auch folgendermaßen formuliert werden:

$$D^x = (D_1^x \cdot c_{K_1A} + D_2^x \cdot c_{K_2A}) \left(1 + \bar{M} c_{K_1A} \cdot c_{K_2A} \frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2} \right). \quad (49)$$

Für einen idealen Kristall erhält man dann die einfache Beziehung

$$D_{\text{ideal}}^x = c_{K_1A} \cdot (D_2^x - D_1^x) + D_1^x. \quad (50)$$

D. h. der Diffusionskoeffizient D^x müßte sich bei idealem Verhalten des Kristalls dann auch linear mit der Konzentration c ändern.

Für einen Mischkristall, der sich „streng regulär“ verhält, gilt für die Aktivitätskoeffizienten $\ln f_{K_iA}$ folgender Ansatz:

$$RT \ln f_{K_1A} = a x_2^2 \text{ und } RT \ln f_{K_2A} = a x_1^2. \quad (51)$$

Damit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten in „streng regulären“ binären Mischungen

$$D^x = D_{\text{ideal}}^x \left(1 - \frac{2a}{RT} \left(\frac{c_{K_1A} \cdot M_{K_1A} \cdot c_{K_2A} \cdot M_{K_2A}}{(c_{K_1A} \cdot M_{K_2A} + c_{K_2A} \cdot M_{K_1A})^2} \right) \right). \quad (52)$$

Aus der Statistik folgt nun andererseits, daß für sehr verdünnte feste Lösungen [20]

$$D_{\text{ideal}}^x = \gamma_i a_i^2 N_{v_i} \cdot w_i \quad (53)$$

N_v = Molenbruch der Leerstellen,

w = Sprungfrequenz des beweglichen Teilchens,

a = Gitterkonstante,

γ = geometrischer Faktor, der vom Gittertyp abhängt.

Damit erhält man nun aus (48) und (53)

$$\frac{B}{M_{K_1A}} = \frac{\gamma_2 \cdot a_2^2 N_{v_2} \cdot w_2}{2 RT}, \quad (54)$$

wobei angenommen wurde, daß K_2 das geschwindigkeitsbestimmende Teilchen sei.

Nimmt man an, daß die auf die mittlere Molmasse M bezogene Beweglichkeit B im ganzen Mischungsbereich der gleichen Gesetzmäßigkeit gehorcht, wobei natürlich die Größen auf der rechten Seite von (54) nun Funktionen der Konzentration x sind, so gilt:

$$\frac{B(x)}{\bar{M}(x)} = \frac{\gamma(x) \cdot a(x)^2 \cdot N_v(x) \cdot w(x)}{2 RT}, \quad (55)$$

und damit erhält man aus (55) und (47)

$$D^x = \gamma(x) \cdot a(x)^2 \cdot N_v(x) \cdot w(x) \left(1 + \frac{x_1 M_{K_1A} \cdot x_2 M_{K_2A}}{\bar{M}} \cdot \frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2} \right). \quad (56)$$

Erfolgt die Diffusion übers Zwischengitter, so ist der Molenbruch der Leerstellen im Zwischengitter $N_v \approx 1$, erfolgt die Diffusion jedoch über Leerstellen im normalen Gitter, so gilt:

$$N_v = \exp(-\Delta G_v/RT) = \exp\left(-\frac{(\Delta H_v - T\Delta S_v)}{RT}\right). \quad (57)$$

Für die Sprungfrequenz gilt:

$$w = \nu \cdot \exp(-\Delta G_w/RT) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta H_w - T\Delta S_w)}{RT}\right). \quad (58)$$

Für D^x ergibt sich nun:

$$D^x(x) = \gamma(x) \cdot a(x)^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_v(x) + \Delta S_w(x)}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta H_v(x) + \Delta H_w(x))}{RT}\right) \left(1 + \frac{x_1 M_{K_1 A} \cdot x_2 M_{K_2 A}}{\bar{M}} \cdot \frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2}\right)$$

oder

$$D^x(x) = D_0^x(x) (-\Delta Q(x)/RT) \quad (59)$$

mit

$$\Delta Q(x) = \Delta H_v(x) + \Delta H_w(x) \quad (60)$$

und

$$D_0^x(x) = \gamma(x) \cdot a(x)^2 \cdot \nu(x) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_v(x) + \Delta S_w(x)}{R}\right) \left(1 + \frac{x_1 M_{K_1 A} \cdot x_2 M_{K_2 A}}{\bar{M}} \cdot \frac{\partial \ln f_{2,1}^m}{\partial x_2}\right). \quad (61)$$

4. Mitteilung der Meßergebnisse und Diskussion des Diffusionsverhaltens verschiedener Mischkristalle

a) Die Systeme (Zn, Cd)A mit A = S, Se, Te

Die Systeme ZnS-CdS und ZnTe-CdTe weisen nach WOOLEY [21] lückenlose Mischbarkeit auf, so daß nach dem Tempern dieser Systeme einphasige Mischkristalle zu erwarten sind. Beim System ZnSe-CdSe liegt hingegen nach ZHERDEV und ORMONT [22] zwischen 0 und 31 Mol% CdSe ein Mischbereich mit Zinkblende-Struktur und zwischen 33,5 und 100 Mol% CdSe eine Mischphase mit Wurtzit-Struktur vor, so daß nur zwischen 31 und 33,5 Mol% CdSe ein zweiphasiger Bereich vorliegt, der jedoch so schmal ist, daß er in den Line-Scanning-Aufnahmen nicht nachzuweisen ist, so daß bei der Auswertung nach (28) genauso wie an den Systemen mit lückenloser Mischbarkeit verfahren werden kann.

α) Das System (Zn, Cd)S

Zur Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten der Kationen im (Zn, Cd)S-Mischkristall werden Proben hergestellt, bei denen sich ein CdS-Preßling in einer ZnS-Matrix befindet.

Als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der Proben dienen:

ZnS reinst für opt. Zwecke der Firma Riedel-De Haen
CdS 99,999% der Fluka A.G.

Um im Bereich der Phasengrenze zwischen ZnS und CdS eine Mischphase (Zn, Cd)S zu erzeugen, wird eine Probe 4 Stunden bei 560° C und eine andere 4 Stunden bei 615° C in Argon getempert. Die Messungen an diesen Systemen gestalten sich insofern sehr schwierig, als sich die Pulver von CdS und ZnS nur sehr schlecht pressen und noch viel schlechter polieren lassen. Es gelingt daher nur an einzelnen Stellen der Proben, einwandfreie Übergänge zwischen den CdS- und den ZnS-Bereichen zu erhalten.

In der Tabelle 7 sind die Diffusionskoeffizienten, die aus den Zn- und Cd-Konzentrationsprofilen nach dem Boltzmann-Matano-Verfahren ermittelt wurden, für die beiden Temperaturen $T = 560^\circ \text{C}$ und $T = 615^\circ \text{C}$ angegeben. Alle Werte dieser Tabelle sind Mittelwerte, die aus jeweils fünf an verschiedenen Probenstellen aufgenommenen Line-Scanning-Profilen ermittelt wurden. D^x ist der Mittelwert aus D_{Zn}^x und D_{Cd}^x . Die angegebenen Fehler sind mittlere quadratische Fehler aus diesen fünf Meßwerten. Die Werte für 615° C wurden aus jeweils drei verschiedenen Line-Scanning-Profilen für Zn ermittelt.

Tab. 7

T [°C]	c_{ZnS}	D_{Zn}^c (cm ² /sec)	D_{Cd}^c (cm ² /sec)	D^x (cm ² /sec)
560	0,2	$(28,2 \pm 6,2) 10^{-12}$	$(19,7 \pm 7,0) 10^{-12}$	$(19,3 \pm 5,3) 10^{-12}$
	0,5	$(3,5 \pm 1,1) 10^{-12}$	$(2,5 \pm 0,9) 10^{-12}$	$(3,1 \pm 1,0) 10^{-12}$
	0,8	$(1,9 \pm 0,7) 10^{-12}$	$(1,6 \pm 0,6) 10^{-12}$	$(2,3 \pm 0,9) 10^{-12}$
615	0,125	$(95,7 \pm 5) 10^{-12}$	—	$(72,7 \pm 3,8) 10^{-12}$
	0,2	$(46,6 \pm 13) 10^{-12}$	—	$(37,8 \pm 10,5) 10^{-12}$
	0,5	$(3,7 \pm 0,8) 10^{-12}$	—	$(3,8 \pm 0,8) 10^{-12}$
	0,8	$(1,7) 10^{-12}$	—	$(2,2) 10^{-12}$

Die relativ großen Fehler der Diffusionskoeffizienten beruhen weniger auf Ungenauigkeiten des Meßverfahrens als darauf, daß an verschiedenen Probenstellen tatsächlich ein Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten festzustellen ist. Der Grund dafür ist der, daß sich bei polykristallinen Proben immer Unterschiede im Kontakt zwischen den einzelnen Körnern bemerkbar machen. Die Reproduzierbarkeit der Scanning-Profile an ein und derselben Probenstelle ist jedoch wesentlich besser und liefert Diffusionskoeffizienten, die relative Fehler von weniger als 5% aufweisen.

In der Abb. 14 sind die Diffusionskoeffizienten D^x als Funktion des Massenbruchs c_{ZnS} aufgetragen. Die Werte für 560° C in Abb. 14 wurden aus den Line-Scanning-Profilen an einer einzigen Probenstelle errechnet. Die Kurve für 615° C entspricht den Werten aus Tab. 7. Durch lineare Extrapolation der Kurven bis $c_{\text{ZnS}} = 1$ bzw. $c_{\text{ZnS}} = 0$ erhält man folgende Richtwerte für die Grenzdifusionskoeffizienten D_i^x :

Tab. 8

T °C	560	615
D_1^x (cm ² /sec)	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
D_2^x (cm ² /sec)	$0,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$

Für den Cd-reichen Mischkristall erhält man bei $c_{\text{ZnS}} = 0,125$ aus den beiden Kurven für 560 und 615° C eine Aktivierungsenthalpie der Diffusion von

$$\Delta Q = 40 \pm 6 \text{ (Kcal/Mol) und } D_0^x = 0,36 \text{ (cm}^2\text{/sec)}. \quad (62)$$

Für höhere Zn-Konzentrationen ist es nicht sinnvoll, eine Aktivierungsenthalpie zu berechnen, da die Meßfehler hier zu groß sind. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Aktivierungsenthalpie mit zunehmender Zn-Konzentration ansteigt, denn die Gitterkonstanten des hexagonalen ZnS sind wesentlich kleiner als die des hexagonalen CdS (ZnS_h: $a = 3,81 \text{ \AA}$, $c = 6,23 \text{ \AA}$; CdS_h: $a = 4,13 \text{ \AA}$, $c = 6,69 \text{ \AA}$ [36]), so daß die Platzwechselenergie ΔH_w und damit auch die Aktivierungsenthalpie im Cd-reichen Mischkristall kleiner sein wird als im Zn-reichen Mischkristall.

Aus den Kurven der Abb. 14 ist ferner zu entnehmen, daß der Interdiffusionskoeffizient D^x der Kationen zu niedrigen Zn-Konzentrationen hin rasch ansteigt, bei hohen Zn-Konzentrationen jedoch nahezu konstant bleibt.

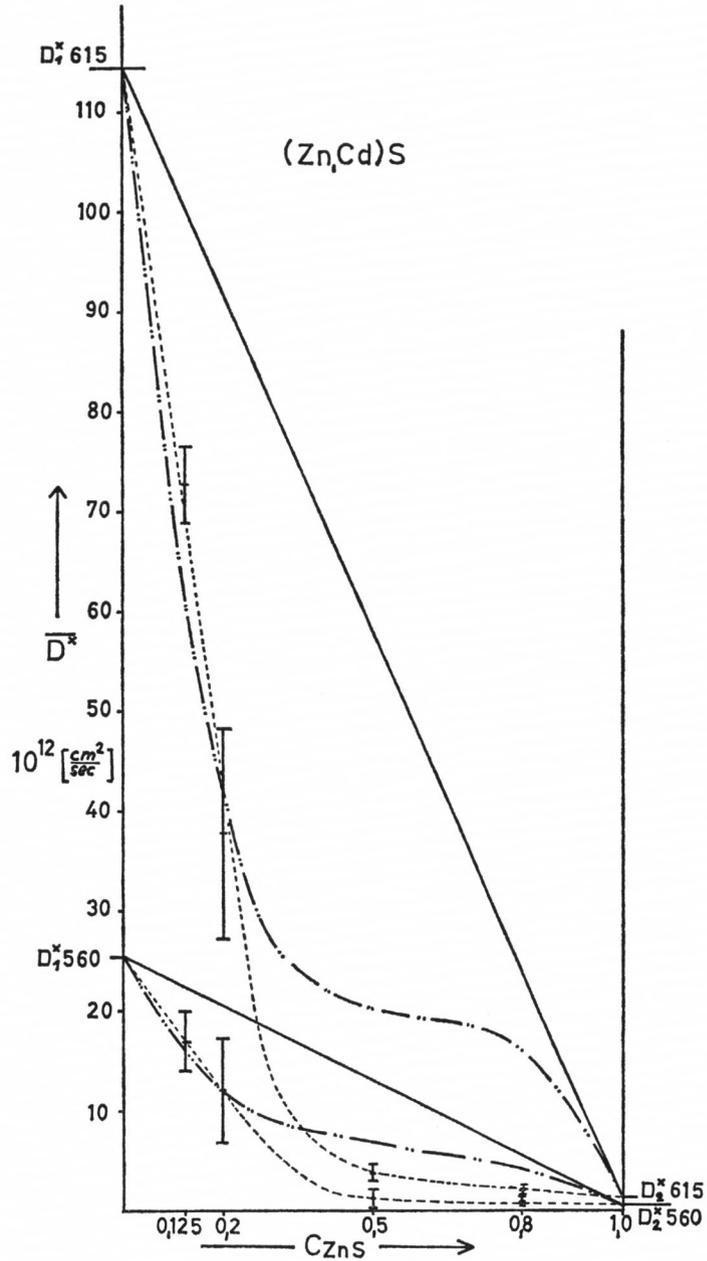


Abb. 14. Interdiffusionskoeffizienten D^* im System (Zn, Cd)S als Funktion des Massenbruchs c_{ZnS} für $T = 560^\circ \text{C}$ und $T = 615^\circ \text{C}$

- gemessener Kurvenverlauf
- · - Verlauf für reguläres Verhalten (52)
- idealer Verlauf nach (50)

In einem idealen (Zn, Cd)S-Mischkristall müßte nach Gl. (50) der Interdiffusionskoeffizient D^* eine lineare Funktion des Massenbruchs c_{ZnS} sein, d. h. die Diffusionskoeffizienten müßten auf den Verbindungsgeraden zwischen den extrapolierten Grenzwerten D_i^* liegen, was jedoch eindeutig nicht der Fall ist.

Es wurde versucht, die Abweichung vom idealen Verhalten durch das streng reguläre Modell (52) zu beschreiben, wobei die a -Werte für die beiden Kurven so bestimmt werden, daß die gemessenen Werte auf der Cd-Seite mit dem für reguläres Verhalten zu erwartenden Kurvenverlauf übereinstimmen. Dabei zeigt sich, daß auf der Zn-reichen Seite eine wesentlich stärkere Abweichung zu verzeichnen ist, als dem streng regulären Verhalten entsprechen würde. (Die strichpunktierten Kurven in Abb. 14 sind die für $A = (2a/RT)_{560^\circ\text{C}} = 2,0$ und $A = (2/RT)_{615^\circ\text{C}} = 2,7$ nach Gl. (52) berechneten Kurven für „streng reguläres“ Verhalten.)

Die Größe a , die mit der Mischungsenthalpie h^E durch die Beziehung

$$h^E = a \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (63)$$

verknüpft ist, ist daher offensichtlich noch konzentrationsabhängig, und zwar wächst a mit steigendem Zn-Gehalt. Dies hat aber zur Folge, daß auf der Zn-reichen Seite eine wesentlich höhere Mischungsenthalpie auftritt als auf der Cd-Seite. Dies ist verständlich, da die Energie, die aufgebracht werden muß, um das Sulfid-Gitter so zu deformieren, daß anstelle der kleineren Zn-Ionen ($r_{\text{Zn}^{++}} = 0,74 \text{ \AA}$) die größeren Cd-Ionen ($r_{\text{Cd}^{++}} = 0,97$) eingebaut werden können, sicher größer ist als die Energie, die beim Austausch von Cd^{++} gegen Zn^{++} auf der CdS-Seite erforderlich ist.

In den Line-Scanning-Profilen machen sich starke Abweichungen vom idealen Verhalten in einem sehr steilen Konzentrationsgefälle in diesem Bereich bemerkbar. In der bei 615°C getemperten Probe ist dieser Abfall so steil, daß er mit der Sonde nicht mehr von einem diskontinuierlichen Konzentrationsprung an einer Phasengrenze zu unterscheiden ist.

Aus Literaturangaben [21] und aus eigenen Line-Scanning-Profilen an $(\text{Cd}, \text{Zn})\text{S}$ -Mischphasen, die bei doppelten Umsetzungen zwischen ZnTe und CdS durch Eindiffusion von Zn ins CdS entstanden sind, geht jedoch hervor, daß im $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ -Mischkristall in dem betreffenden Konzentrationsbereich thermodynamisch keine Mischungslücke besteht.

Auffallend ist jedoch die Beobachtung, daß sich in der 615°C -Probe auf der ZnS-Seite an den steilen Konzentrationsabfall eine im polarisierten Licht schwarze, also optisch isotrope Schicht, anschließt (Abb. 15, Tafel I) und das, obwohl die reinen ZnS- und CdS-Phasen hexagonal vorliegen. Es hat daher den Anschein, als ob bei höheren Temperaturen – da der Konzentrationsgradient der Kationen dann sehr steil wird – im $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ -Mischkristall ein kinetisch bedingter Phasensprung entstände.

In der optisch isotropen, wahrscheinlich kubischen ZnS-Schicht ist in den Scanning-Profilen kein Cd mehr nachzuweisen. Es muß daher angenommen werden, daß schon eine äußerst geringe Cd-Konzentration genügt, um hexagonales in kubisches ZnS umzuwandeln.

Dies steht jedoch im Widerspruch zu der Behauptung von J. C. WOOLEY [21], daß kleine Konzentrationen von CdS kubisches ZnS in die Wurtzitphase überführten. Eine Klärung dieser noch offenen Probleme scheint nur durch Mikro-Röntgenbeugung in der Mikrosonde möglich zu sein.

β) Das System $\text{ZnSe} - \text{CdSe}$

Zur Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten D^* im $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{Se}$ -Mischkristall verfährt man genauso wie im Sulfid-System.

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung der Proben dienen: ZnSe „ultrarein“ und CdSe „ultrarein“ der Firma Merck. Die Scanning-Profile werden an drei Proben gemessen, die zuvor verschiedenen Temperprozessen unterworfen werden:

Probe I	16 h bei 560°C
Probe II	4 h bei 615°C
Probe III	2 h bei 675°C .

In Tab. 9 sind die Mittelwerte D_i^c ($i = \text{Zn}, \text{Cd}$) aus den an verschiedenen Probenstellen gemessenen Diffusionskoeffizienten für die Proben I bis III angegeben. D^x ist der Mittelwert aus den fürs Zn- und fürs Cd-Profil getrennt errechneten Koeffizienten D_{Zn}^x bzw. D_{Cd}^x .

Tab. 9

T [°C]	c_{ZnSe}	D_{Zn}^c (cm ² /sec)	D_{Cd}^c (cm ² /sec)	D^x (cm ² /sec)
560	0,2	$(18,6 \pm 4,9) \cdot 10^{-13}$	$(13,8 \pm 4,2) \cdot 10^{-13}$	$(13,8 \pm 3,9) \cdot 10^{-13}$
	0,5	$(5,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-13}$	$(6,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-13}$	$(5,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$
	0,8	$(4,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-13}$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-13}$	$(5,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-13}$
615	0,2	$(7,0 \pm 2,8) \cdot 10^{-12}$	$(7,0 \pm 2,2) \cdot 10^{-12}$	$(6,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-12}$
	0,5	$(4,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-12}$	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	$(4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-12}$
	0,8	$(10,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-12}$	$(9,7 \pm 2,6) \cdot 10^{-12}$	$(12,0 \pm 2,9) \cdot 10^{-12}$
675	0,2	$(14,5) \cdot 10^{-11}$	$(25,8) \cdot 10^{-11}$	$(17,2 \pm 4,8) \cdot 10^{-11}$
	0,5	$(7,2) \cdot 10^{-11}$	$(5,8) \cdot 10^{-11}$	$(6,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-11}$
	0,8	$(7,2) \cdot 10^{-11}$	$(7,4) \cdot 10^{-11}$	$(8,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$

In den Abb. 16a und 16b sind die Diffusionskoeffizienten D^x als Funktion des Massenbruchs c_{ZnSe} aufgetragen.

Näherungswerte für D_1 und D_2 werden dadurch bestimmt, daß man die gemessenen Werte durch Geraden verbindet und diese bis zum Schnittpunkt mit den Geraden $c_{\text{ZnSe}} = 0$ bzw. $c_{\text{ZnSe}} = 1$ verlängert. Man erhält dadurch folgende Werte (Tab. 10):

Tab. 10

T [°C]	560	675
D_1^x (cm ² /sec)	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
D_2^x (cm ² /sec)	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

Im Falle des Selenid-Mischkristalles läßt sich nun die Abweichung der gemessenen D^x -Werte von dem für einen idealen Mischkristall zu erwartenden Verlauf

$$D^x = (D_2^x - D_1^x) c_{\text{ZnSe}} + D_1^x$$

ungefähr durch das „streng reguläre“ Modell beschreiben. Die in den Abb. 16a und b strichpunktiert eingezeichneten Kurven wurden aufgrund des streng regulären Modells berechnet, dabei wurden die Werte $A = (2 \alpha / RT)$ so bestimmt, daß die theoretischen Kurven mit den Meßwerten die beste Übereinstimmung zeigen ($A_{560^\circ \text{C}} = 2,1$; $A_{675^\circ \text{C}} = 2,3$). Nach der für reguläre binäre Mischungen gültigen Beziehung

$$h^E = a \cdot x_1 \cdot x_2 = (ART/2) x_1 \cdot x_2 \quad (64)$$

läßt sich die molare Mischungsenthalpie ungefähr abschätzen. Für den Maximalwert der Mischungsenthalpie bei $x_1 = x_2 = 0,5$ erhält man

$$h_{\text{max}}^E (560^\circ \text{C}) \approx 0,4 \text{ (Kcal/Mol)}, \quad (65a)$$

$$h_{\text{max}}^E (675^\circ \text{C}) \approx 0,5 \text{ (Kcal/Mol)}. \quad (65b)$$

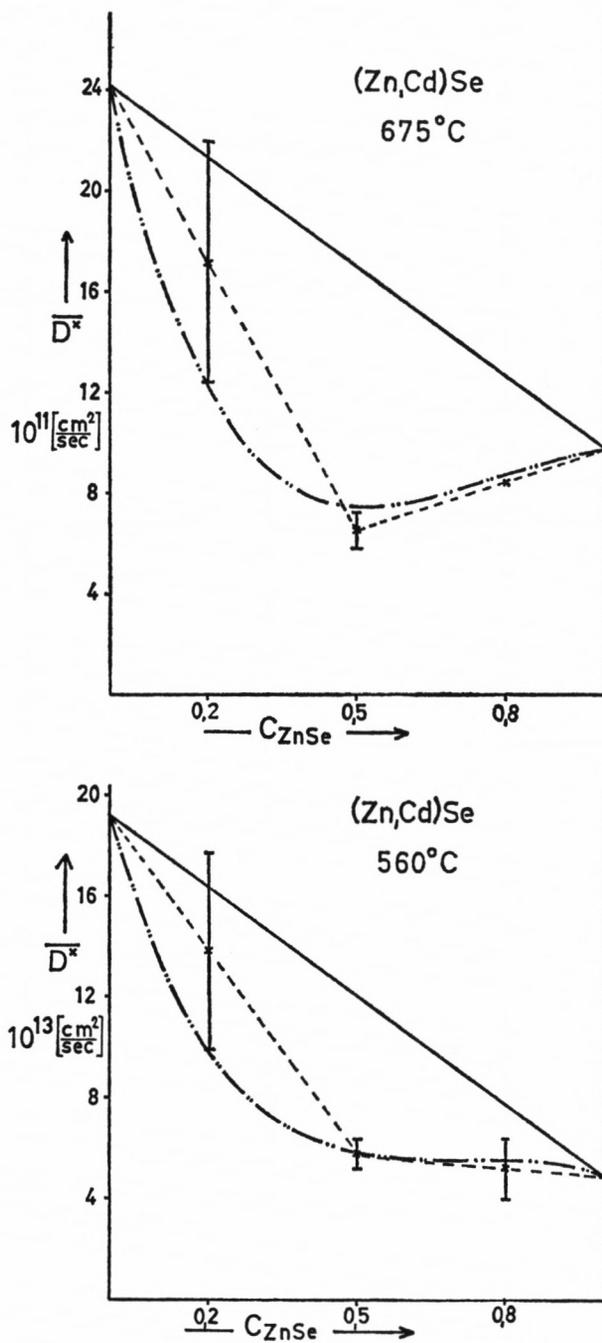


Abb. 16a, b. Interdiffusionskoeffizienten D^x im System (Zn, Cd)Se als Funktion des Massenbruchs c_{ZnSe}

- Extrapolation zur Bestimmung von D_1^x und D_2^x
- · - Kurvenverlauf für reguläres Verhalten (52)
- Kurvenverlauf für ideales Verhalten (50)

Für die Aktivierungsenthalpie der Diffusion ΔQ ergeben sich aus den in Tab. 9 angegebenen Werten die in der folgenden Tabelle 11 aufgeführten Werte:

Tab. 11

c_{ZnSe}	0	0,2	0,5	0,8	1,0
ΔQ (Kcal/Mol)	66,1	66 ± 15	66 ± 5	69 ± 9	73,6
D_0^x (cm ² /sec)	$4 \cdot 10^{+5}$	$2,5 \cdot 10^{+5}$	$8 \cdot 10^{+4}$	$2 \cdot 10^{+4}$	$9 \cdot 10^{+6}$

Die Werte für $c_{\text{ZnSe}} = 1$ und $c_{\text{ZnSe}} = 0$ wurden aus den extrapolierten Werten D_1^x und D_2^x für 560°C und 675°C errechnet. Die Tatsache, daß diese beiden Aktivierungsenthalpien an den Rändern des Systems sehr gut mit den aus den Meßpunkten ermittelten Werten übereinstimmen, ist ein Hinweis darauf, daß bei der sehr groben Extrapolation keine größeren Fehler aufgetreten sind.

Aus der Tab. 11 geht hervor, daß sich die Aktivierungsenthalpie ΔQ kaum mit der Zusammensetzung ändert. Bei hohen Zn-Gehalten scheint die Aktivierungsenthalpie ein wenig anzusteigen, doch liegt diese Abweichung noch innerhalb des Meßfehlerbereichs und ist daher sehr unsicher.

γ) Das System ZnTe – CdTe

Als Ausgangssubstanzen für die Tellurid-Proben dienten:

ZnTe 99% der Firma Schuchardt und
CdTe puriss. der Firma Fluka A.G.

Die Proben wurden folgendermaßen getempert:

Probe I 4 h bei 515°C
Probe II 16 h bei 560°C
Probe III 20 min bei 792°C .

Die Auswertung der an diesen Proben gemessenen Scanning-Profile (Abb. 17) führte zu den in Tab. 12 angegebenen Diffusionskoeffizienten. Die Fehlerangaben beziehen sich auf die Abweichungen der aus den Zn- und Cd-Profilen getrennt ermittelten Diffusionskoeffizienten.

Tab. 12

T [°C]	c_{ZnTe}	D_{Zn}^c (cm ² /sec)	D_{Cd}^c (cm ² /sec)	D^x (cm ² /sec)
515	0,2	$4,2 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$(4,0 \pm 0,3) 10^{-11}$
	0,5	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$(2,2 \pm 0,3) 10^{-11}$
	0,8	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$(4,5 \pm 0,2) 10^{-11}$
560	0,2	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$(4,9 \pm 0,4) 10^{-11}$
	0,5	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$(3,8 \pm 0,3) 10^{-11}$
	0,8	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$(1,9 \pm 0,4) 10^{-11}$
792	0,2	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$(2,2 \pm 0,3) 10^{-10}$
	0,5	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$(1,5 \pm 0,1) 10^{-10}$
	0,8	$0,7 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{-10}$	$(0,9 \pm 0,1) 10^{-10}$

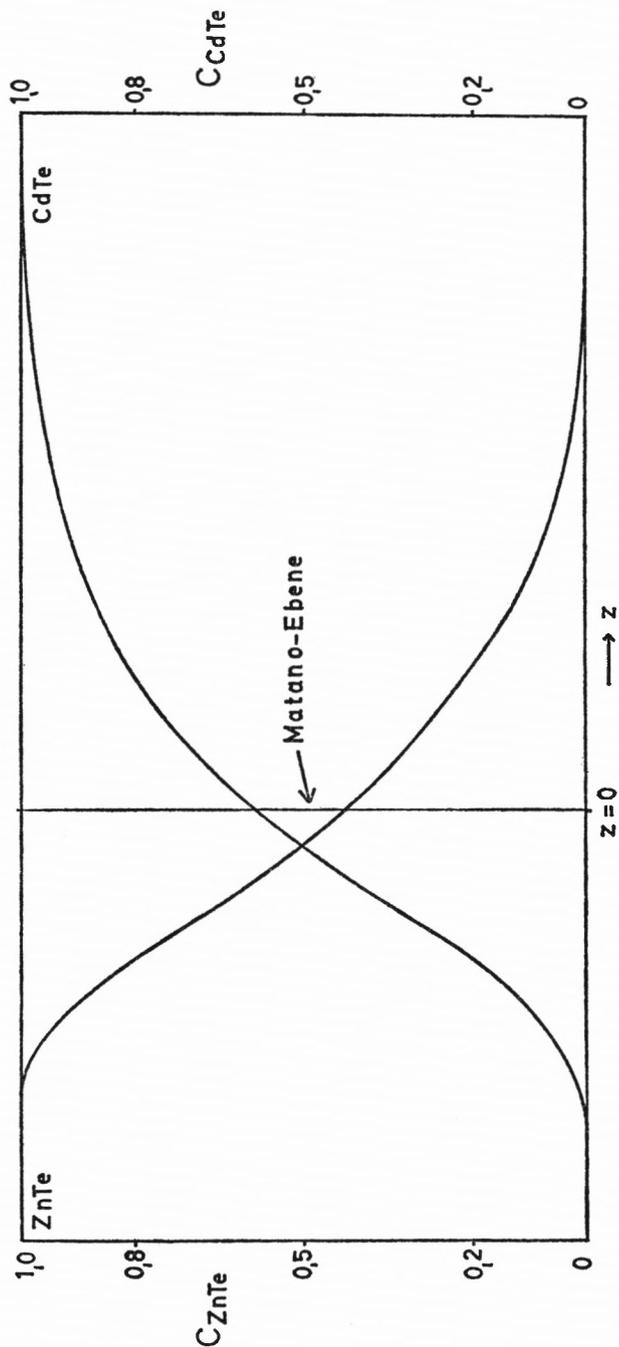
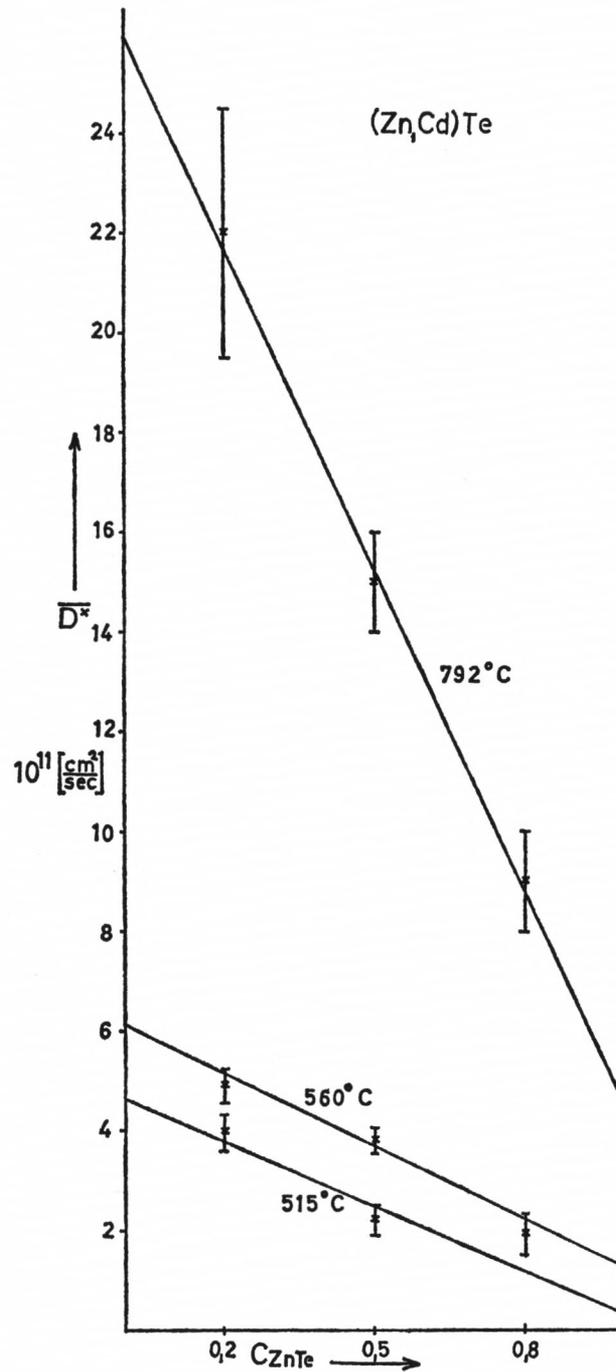


Abb. 17. Line-Scanning-Profil für Zn und Cd im System $(Zn, Cd)Te$ (20 min, $792^\circ C$) zur Bestimmung der Interdiffusionskoeffizienten

In Abb. 18 ist D^x als Funktion von c_{ZnTe} aufgetragen. Die Diffusionskoeffizienten ändern sich im Tellurid-System bei hohen Temperaturen linear mit dem Massenbruch c_{ZnTe} , woraus zu schließen ist, daß es sich bei den $(Zn, Cd)Te$ -Mischkristallen um nahezu ideale quasi-binäre Phasen handelt.

Als Grenzkonzentrationen D_1^x und D_2^x erhält man folgende Werte (Tab. 13):

Abb. 18. Interdiffusionskoeffizienten D^x im System (Zn, Cd)Te als Funktion des Massenbruchs c_{ZnTe}

Tab. 13

T [°C]	560	792
D_1^x (cm ² /sec)	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
D_2^x (cm ² /sec)	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$

In Abb. 19 sind die Diffusionskoeffizienten D^* gegen $1/T$ aufgetragen. Die daraus ermittelten Aktivierungsenthalpien ΔQ sind in Tab. 14 zusammen mit den entsprechenden D_0^* -Werten angegeben.

Tab. 14

c_{ZnTe}	0	0,2	0,5	0,8	1,0
ΔQ (Kcal/Mol)	11,1	$11,0 \pm 0,7$	$10,9 \pm 0,5$	11,9	11,8
D_0^* (cm ² /sec)	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$

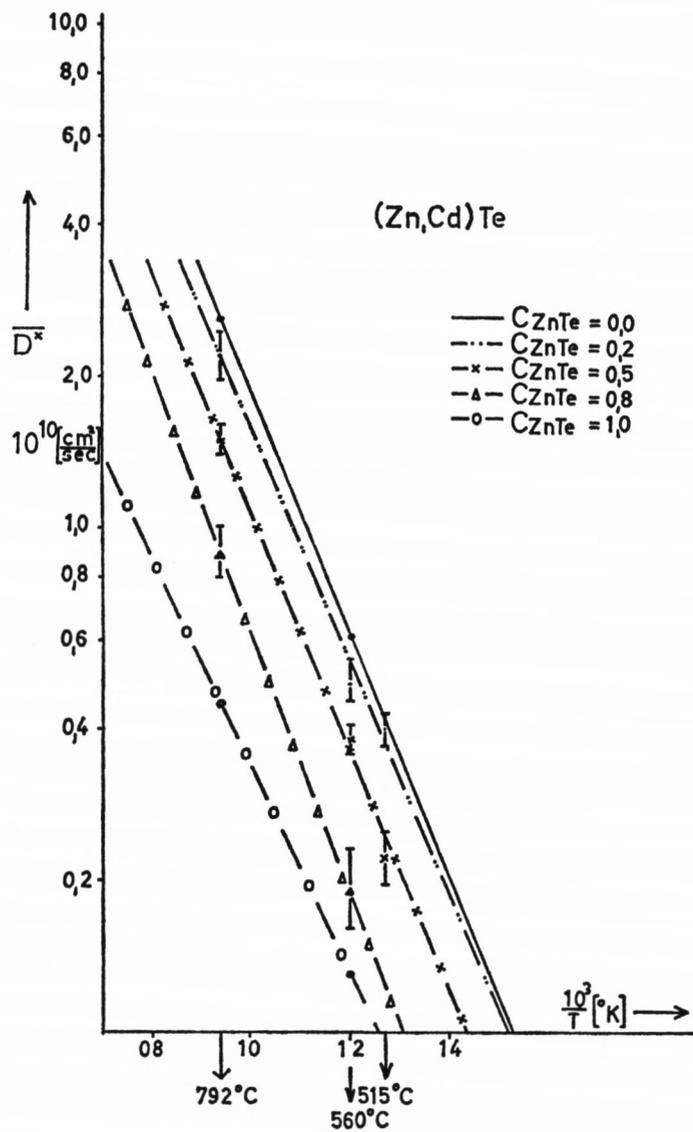


Abb. 19. Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der Diffusion ΔQ im System $(Zn, Cd)Te$

8) Vergleichende Betrachtungen des Diffusionsverhaltens in den Mischkristallen (Zn,Cd)S, (Zn,Cd)Se, (Zn,Cd)Te

Da alle drei Mischkristallreihen ein Zinkblende- oder Wurtzitgitter bilden, und da die Gitterkonstanten vom Sulfid- zum Tellurid-Kristall ansteigen, sollte man bei dem geringen Unterschied zwischen diesen beiden Kristallstrukturen erwarten, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen in Richtung vom Sulfid- zum Tellurid-Kristall stetig ansteigt.

Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten D^x bei $T = 615^\circ \text{C}$ zeigt nun, daß sich für $x_{\text{Zn}} > 0,5$ tatsächlich der erwartete Anstieg zeigt. Für $x_{\text{Zn}} < 0,5$ ist D^x im Sulfid-Kristall jedoch größer als im Selenid-Kristall, und bei 560°C ist D^x im Sulfid-Kristall sogar im ganzen gemessenen Bereich größer als im Selenid-Kristall. (Tab. 15)

Tab. 15

$T [^\circ\text{C}]$	c_{ZnA}	$D_{\text{S}}^x (\text{cm}^2/\text{sec})$	$D_{\text{Se}}^x (\text{cm}^2/\text{sec})$	$D_{\text{Te}}^x (\text{cm}^2/\text{sec})$
560	0,2	$19,3 \cdot 10^{-12}$	$13,8 \cdot 10^{-13}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$
	0,5	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$
	0,8	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$

Dieses Verhalten spiegelt sich in den Aktivierungsenthalpien wider. Für alle drei Mischkristalle sind die Aktivierungsenthalpien für $c_{\text{ZnA}} = 0,2$ zusammen mit den entsprechenden D_0 -Werten in Tab. 16 nochmals zusammengestellt.

Tab. 16

A	S	Se	Te
c_{ZnA}	0,2	0,2	0,2
ΔQ (Kcal/Mol)	40 ± 6	66 ± 15	$11,0 \pm 0,7$
D_0^x (cm^2/sec)	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^{-8}$

Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit im Selenidkristall bei niedrigen Temperaturen hat, wie aus Tab. 16 ersichtlich ist, ihre Ursache in einer hohen Aktivierungsenthalpie. Im Sulfid ist jedoch die Aktivierungsenthalpie wider Erwarten kleiner als im Selenid.

Da die Koordination der nächsten Nachbarn im Zinkblende- und im Wurtzitgitter die gleich ist, und da die Gitterkonstanten vom Sulfid zum Selenidkristall sogar um mehr als 4% ansteigen, kann der Anstieg der Aktivierungsenthalpie vom Sulfid zum Selenid nur auf einer Änderung des Bindungscharakters beruhen.

Vergleicht man die effektiven Ladungen q der Atome in den verschiedenen Zn- und Cd-Chalkogeniden [23], so fällt auf, daß vom Sulfid zum Tellurid die effektive Ladung stark abnimmt. Entsprechend verhalten sich natürlich auch die zugeordneten Ionizitäten λ . (Tab. 17)

Tab. 17

Substanz	ZnS	ZnSe	ZnTe	Cds	CdSe	CdTe
q	1,06	0,51	-0,03	0,97	0,57	0,19
λ	0,77	0,63	0,49	0,74	0,64	0,55
$(1-\lambda)$	0,23	0,37	0,51	0,26	0,36	0,45

Die Werte dieser Tabelle wurden einer Arbeit von J. P. SUCHET und F. BAILLY entnommen [23].

Während in den Sulfiden die Kationen noch eine effektive Ladung von $\approx +1$ tragen, ist sie in den Telluriden auf nahezu Null abgefallen. In der gleichen Richtung nimmt die Wahrscheinlichkeit $(1 - \lambda)$, eine kovalente Elektronenkonfiguration anzutreffen, stark zu [23].

Der Anstieg der Aktivierungsenthalpie vom Sulfid- zum Selenid-Mischkristall beruht daher ziemlich sicher auf der Zunahme des kovalenten Bindungscharakters.

Daß die Aktivierungsenthalpie trotz weiter steigendem kovalenten Bindungsanteil vom Selenid zum Tellurid wieder abnimmt, beruht einerseits auf der starken Aufweitung der Gitterstruktur durch die großen Telluratome; andererseits spielt aber auch eine Änderung des Diffusionsmechanismus eine Rolle.

Während man nämlich im Sulfid- und wahrscheinlich auch im Selenid-Mischkristall mit einem reinen Lücken-Diffusionsmechanismus [24] (voidal diffusion [25]) zu rechnen hat, bei dem die Kationen abwechselnd über die leeren Oktaeder- und Tetraederplätze des Zwischengitters wandern, muß angenommen werden, daß im Telluridmischkristall der Einfluß normaler Gitterleerstellen stark an Bedeutung gewinnt. BAILLY [26] konnte nämlich anhand von Modellrechnungen zeigen, daß im ZnTe und im CdTe stets eine hohe Konzentration an Metall-Leerstellen vorliegen muß, da die Bildung solcher Leerstellen durch die gegenseitige Absättigung der dadurch frei werdenden Tellurbindungen sehr begünstigt wird. Dadurch erfahren aber die nächsten Tellurnachbarn dieser Leerstelle eine Verschiebung in Richtung der Leerstelle, die nach Bailly beim ZnTe $0,22 \text{ \AA}$ und beim CdTe $0,30 \text{ \AA}$ beträgt. Dies hat wiederum zur Folge, daß die den Leerstellen benachbarten Metallatome leichter beweglich werden und daß dadurch die Aktivierungsenthalpie des Platzwechsels ΔH_w gesenkt wird. Im Gegensatz zur „voidaldiffusion“ kann beim Leerstellenmechanismus der Platzwechsel direkt von einem Gitterplatz über einen oktaedrischen Zwischengitterplatz zur Leerstelle erfolgen, ohne daß eine Beteiligung der tetraedrischen Zwischengitterplätze erforderlich wäre. Für die starke Abnahme der Aktivierungsenergie vom Selenid- zum Tellurid-Mischkristall gibt es also zwei Ursachen:

1. Die Aufweitung des Gitters mit wachsender Gitterkonstante,
2. die hohe Leerstellenkonzentration im Telluridkristall.

Während die Aktivierungsenthalpie in den Selenid- und Telluridmischkristallen nahezu konzentrationsunabhängig ist und nur bei hohen Zn-Gehalten ein wenig ansteigt, muß man erwarten, daß die Aktivierungsenthalpie im Sulfid-Mischkristall einen stärkeren Anstieg mit wachsendem Zn-Gehalt aufweist. Hier beträgt die Abnahme der Gitterkonstanten vom CdS zum ZnS nämlich nahezu 8% des Wertes im reinen CdS, während im Selenid- und Telluridsystem diese Abnahme nur $\approx 6\%$ beträgt. Je größer aber die Gitterkonstanten bei gleichem Anion sind, d. h. je lockerer die Gitterstruktur ist, um so kleiner ist die Platzwechsellenergie ΔH_w für das diffundierende Teilchen. Bei gleichbleibendem Diffusionsmechanismus läßt daher eine große Änderung in den Gitterkonstanten auch eine große Änderung der Aktivierungsenthalpie der Diffusion erwarten. Dieser Effekt muß sich außerdem um so mehr bemerkbar machen, je kleiner das Anion ist, d. h. er muß im (Zn, Cd)S wesentlich größer sein als in den Selenid- und Telluridmischkristallen.

Daß es sich bei den (Zn, Cd)Te-Kristallen im Gegensatz zu den (Zn, Cd)Se- und (Zn, Cd)-S-Kristallen um nahezu ideale Mischkristalle handelt, bedeutet, daß sich im Telluridkristall der Austausch von Zn gegen Cd praktisch ohne Mischungsenthalpie vollzieht.

Auch dies läßt sich mit dem hohen kovalenten Bindungsanteil im Telluridkristall erklären, denn bei kovalenter Bindung unterscheiden sich die Radien von Zn und Cd nur noch um 11,5% (bezogen auf Cd), während sich die Radien von Zn^{++} und Cd^{++} bei reiner Ionenbindung um $\approx 24\%$ unterscheiden. Der Ersatz von Zn gegen Cd und umgekehrt führt daher bei stark kovalenter Bindung zu wesentlich geringeren Gitterverzerrungen als bei vorwiegend ionogener Bindung, und demzufolge ist auch die Mischungsenthalpie und damit die Abweichung vom idealen Verhalten um so kleiner, je höher der kovalente Bindungsanteil ist.

b) Diffusionsuntersuchungen an den Systemen $K(Se, Te)$ und $K(S, Se)$ mit $K = Zn$ oder Cd

Von diesen 4 Systemen wurde je eine Probe 4 Stunden bei $500^\circ C$ getempert; dabei zeigte sich in den Systemen $Cd(S, Se)$ und $Cd(Se, Te)$ vollständige Mischbarkeit, während beim System $Zn(Se, Te)$ aufgrund der Scanning-Profile eine Mischungslücke nicht ausgeschlossen werden kann (Abb. 20), obwohl nach JOFFE [27] auch in diesem System vollständige Mischbarkeit vorliegen soll.

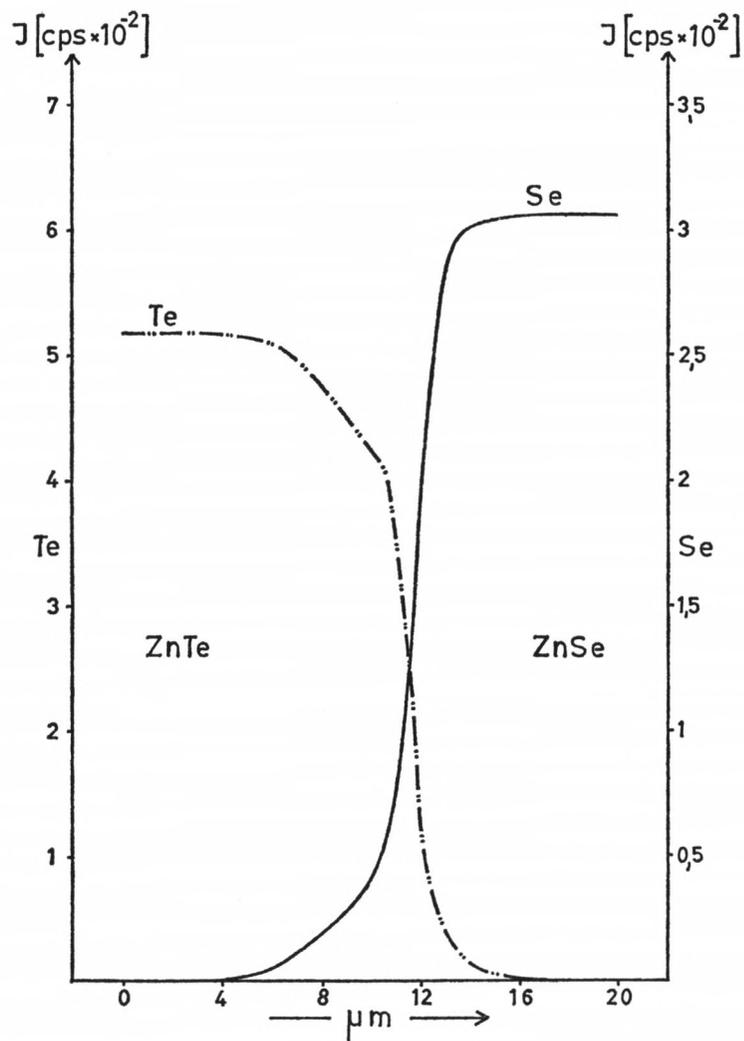


Abb. 20. Line-Scanning-Profile für Te und Se im System $Zn(Te, Se)$, (4 h, $500^\circ C$)

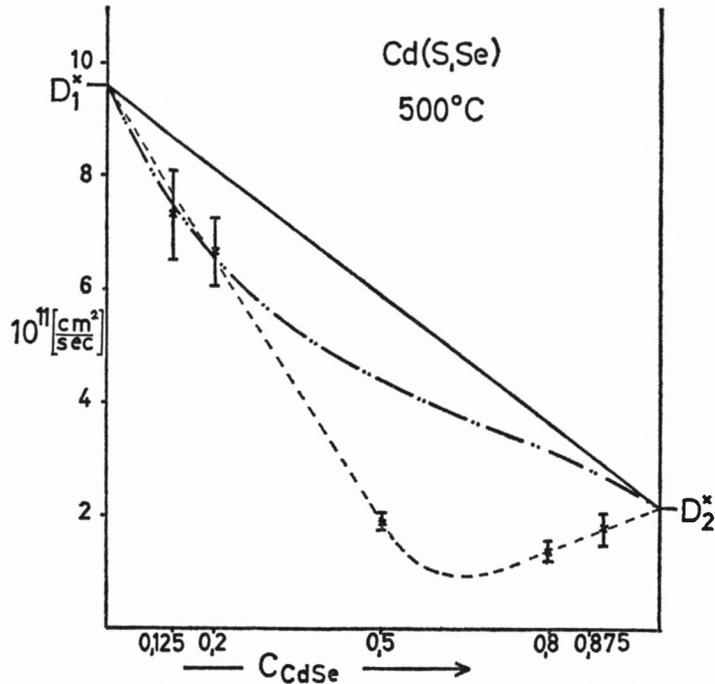


Abb. 21. Interdiffusionskoeffizienten D^x der Anionen im System $Cd(S, Se)$ als Funktion des Massenbruchs c_{CdSe}

--- gemessener Verlauf; -.-.- Verlauf für reguläres Verhalten (52); — Verlauf für ideales Verhalten (50)

Im System $Zn(S, Se)$ erstreckt sich die Diffusionszone nach der 4stündigen Temperaturzeit erst über eine Distanz von $5 \mu m$. Nach V. J. IVANOV-OMSKII [28] besteht jedoch auch hier vollständige Mischbarkeit.

Daß die Anionendiffusion in den Zn -Systemen wesentlich kleiner ist als in den entsprechenden Cd -Systemen, hat seine Ursache in den kleineren Gitterkonstanten der Zn -Mischkristalle.

In den Tab. 18 und 19 sind die aus den Scanning-Profilen berechneten Diffusionskoeffizienten für die Systeme $Cd(S, Se)$ und $Cd(Se, Te)$ wiedergegeben, und in den Abb. 21 und 22 sind diese Diffusionskoeffizienten als Funktion des Massenbruchs c_{CdSe} aufgetragen. Durch lineare Extrapolation werden wieder Näherungswerte für die Grenzdiffrusionskoeffizienten bestimmt, und mit deren Hilfe wird dann wieder der für „streng reguläre“ Systeme zu erwartende Kurvenverlauf berechnet. Dabei zeigt sich, daß das $Cd(Se, Te)$ -System annähernd dem regulären Verlauf folgt und nur bei hohen Se -Konzentrationen eine stärkere Abweichung zeigt.

Tab. 18

$T [^{\circ}C]$	c_{CdSe}	$D_{Se}^c (cm^2/sec)$	$D_S^c (cm^2/sec)$	$D^x (cm^2/sec)$
500	0,125	$(6,0 \pm 0,6) 10^{-11}$	$(5,8 \pm 0,8) 10^{-11}$	$(7,3 \pm 0,8) 10^{-11}$
	0,2	$(5,2 \pm 0,4) 10^{-11}$	$(5,8 \pm 0,6) 10^{-11}$	$(6,7 \pm 0,6) 10^{-11}$
	0,5	$(1,4 \pm 0,2) 10^{-11}$	$(2,3 \pm 0,1) 10^{-11}$	$(1,9 \pm 0,2) 10^{-11}$
	0,8	$(1,8 \pm 0,3) 10^{-11}$	$(1,5 \pm 0,1) 10^{-11}$	$(1,4 \pm 0,2) 10^{-11}$
	0,875	$(2,3 \pm 0,4) 10^{-11}$	$(1,8 \pm 0,2) 10^{-11}$	$(1,8 \pm 0,3) 10^{-11}$

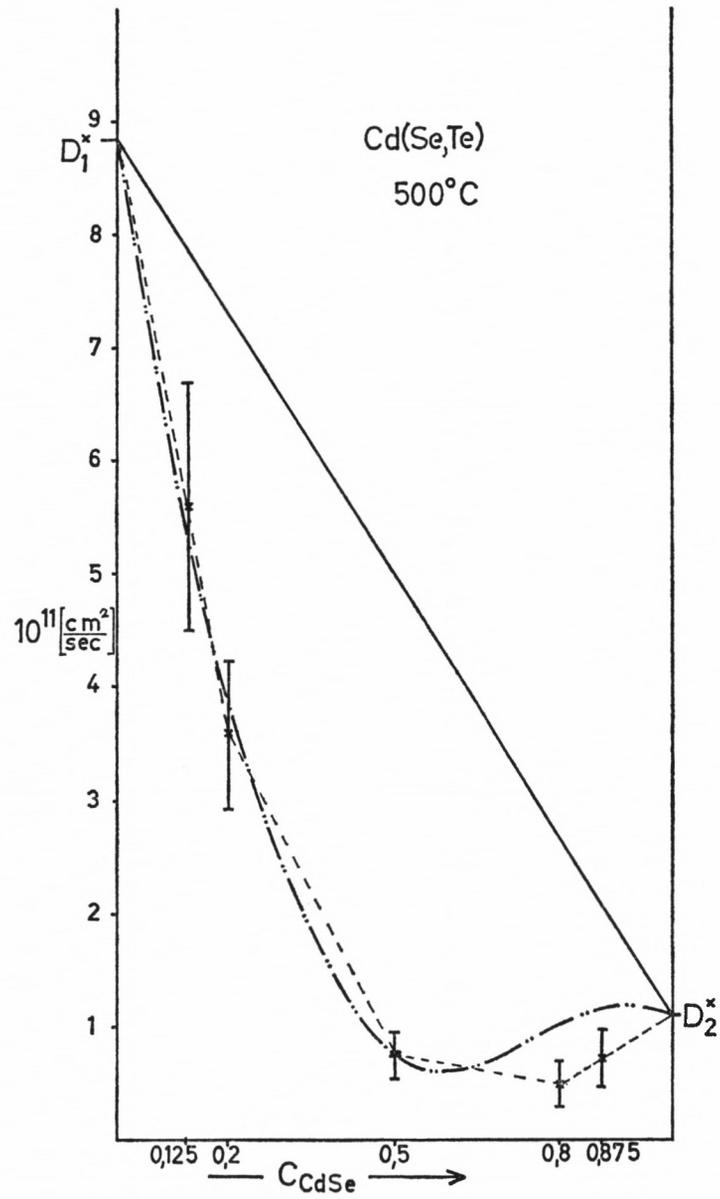


Abb. 22. Interdiffusionskoeffizienten D^x der Anionen im System Cd(Se, Te) als Funktion des Massenbruchs c_{CdSe}

---- gemessener Verlauf; -.-.- Verlauf für reguläres Verhalten (52); — Verlauf für ideales Verhalten (50)

Tab. 19

T [°C]	c_{CdSe}	D_{Se}^c (cm ² /sec)	D_{Te}^c (cm ² /sec)	D^x (cm ² /sec)
500	0,125	$(3,7 \pm 1,3) \cdot 10^{-11}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$(5,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-11}$
	0,2	$(2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-11}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$	$(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-11}$
	0,5	$(7,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$	$8,1 \cdot 10^{-12}$	$(7,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$
	0,8	$(4,4 \pm 1,9) \cdot 10^{-12}$	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$(5,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-12}$
	0,875	$(7,0 \pm 2,2) \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$(7,1 \pm 2,6) \cdot 10^{-12}$

Das Cd(S, Se)-System läßt sich hingegen nicht einmal annähernd durch das reguläre Modell beschreiben. Überraschend an diesem System ist, daß der Diffusionskoeffizient auf der Schwefel-Seite höher als auf der Selen-Seite ist. Diesem Umstand werden wir auch später bei der doppelten Umsetzung zwischen CdS und ZnSe wieder begegnen. Der Grund für diesen Gang des Diffusionskoeffizienten ist wahrscheinlich auch hier wieder, wie schon beim Vergleich der Systeme (Zn, Cd)S und (Zn, Cd)Se diskutiert wurde, die Änderung im Bindungscharakter beim Übergang vom Sulfid zum Selenid.

E) Spezielle Reaktionen

1. Doppelte Umsetzungen zwischen Zn- und Cd-Chalkogeniden

a) Reaktionen zwischen CdO und ZnA (mit A = S, Se, Te)

Doppelte Umsetzungen dieser Art werden normalerweise durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:

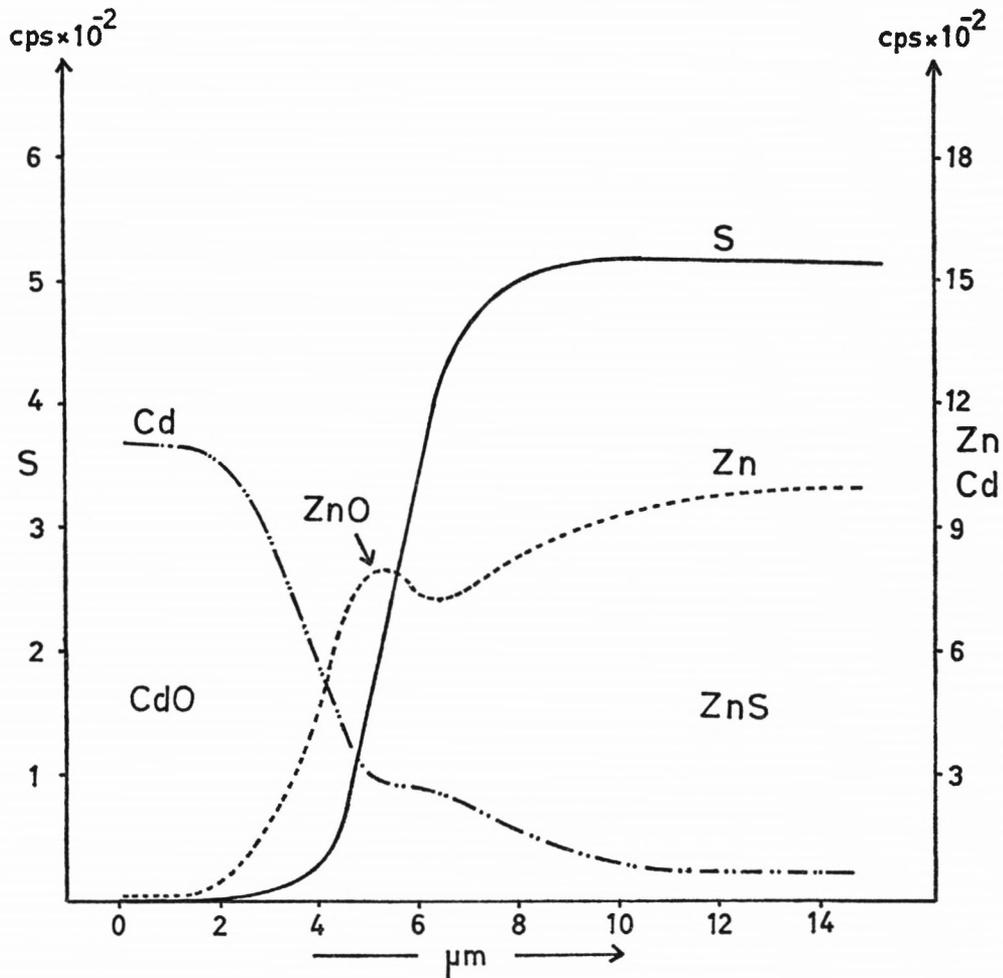
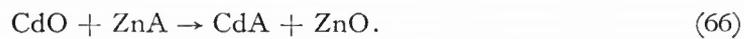


Abb. 23. Line-Scanning-Profile für Zn, Cd, S einer CdO/ZnS-Probe, (1 h, 775° C), mit ZnO-Produktschicht und (Zn,Cd)S-Mischphase

Aus unseren Diffusionsmessungen an den Zn- und Cd-Chalkogeniden wissen wir jedoch, daß sich unter Reaktionsbedingungen (Zn, Cd)A-Mischkristalle bilden müssen. ZnO ist dagegen in CdO nahezu unlöslich. Man hat es hier also wahrscheinlich mit den in Abschnitt IC5 behandelten „doppelten Umsetzungen mit Ausscheidung einer einzigen Produktphase“ zu tun. Bei unserer Art der Probenpräparation müssen sich etwa auftretende neue Produktphasen als schmale Reaktionsschicht zwischen den Ausgangsphasen abscheiden, so daß man durch Line-Scanning senkrecht zur ursprünglichen Phasengrenze zwischen den Ausgangsstoffen sowohl Aufschluß über die chemische Natur der Produktschichten als auch Aufschluß über den Konzentrationsverlauf in den angrenzenden Diffusionszonen erhält.

Die Scanning-Profile der Proben, bei denen ZnS, ZnSe oder ZnTe als Reaktionspartner des CdO fungierten, wurden alle mit einer Probengeschwindigkeit von $1 \mu\text{m}/\text{min}$ aufgenommen. In den Abbildungen 23, 24, 25 sind sowohl die Profile von S bzw. Se bzw. Te als auch die Zn- und Cd-Profile, die jeweils beim gleichen Probenstrom aufgenommen wurden, eingezeichnet. Die Zn-Profile zeigen im Bereich der ursprünglichen Phasengrenze alle ein deutliches Maximum, das einer ZnO-Produktschicht zugeordnet werden muß. Daß es sich bei den Zn-Maxima tatsächlich um Oxid-Schichten und nicht etwa um Ausscheidungen

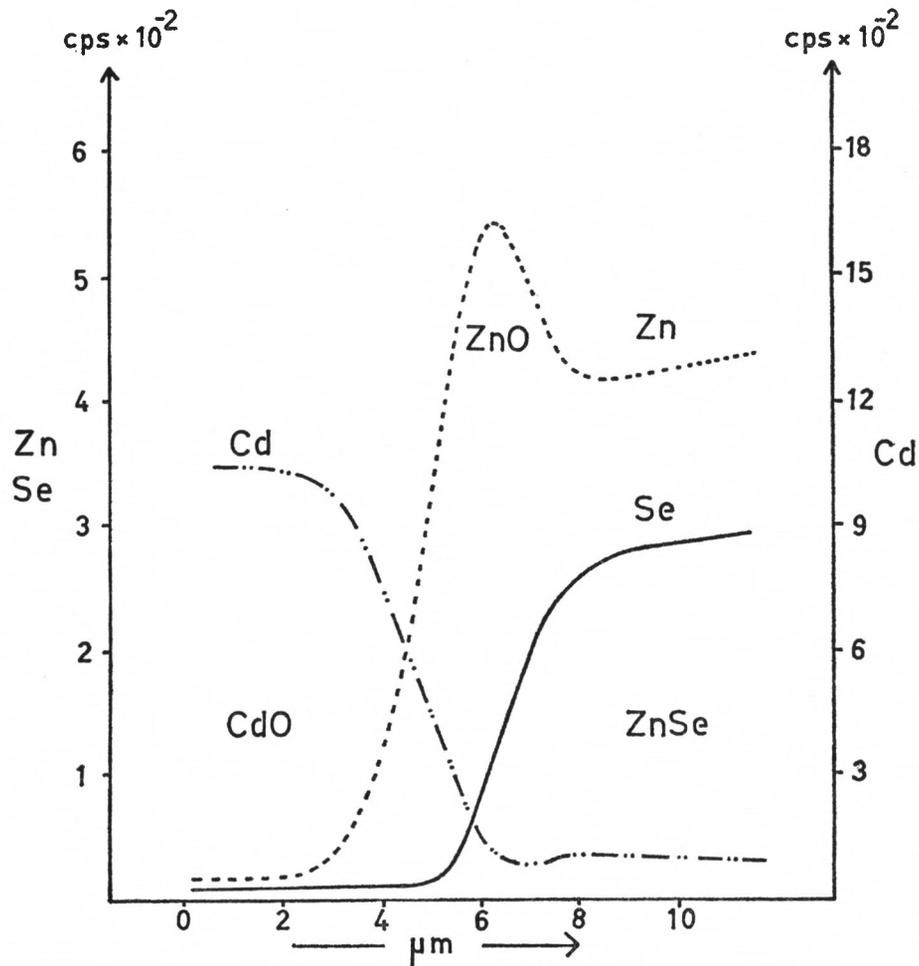


Abb. 24. Line-Scanning-Profile für Zn, Cd, Se einer CdO/ZnSe-Probe, (30 min, 785°C), mit ZnO-Produktschicht und (Zn,Cd)Se-Mischphase

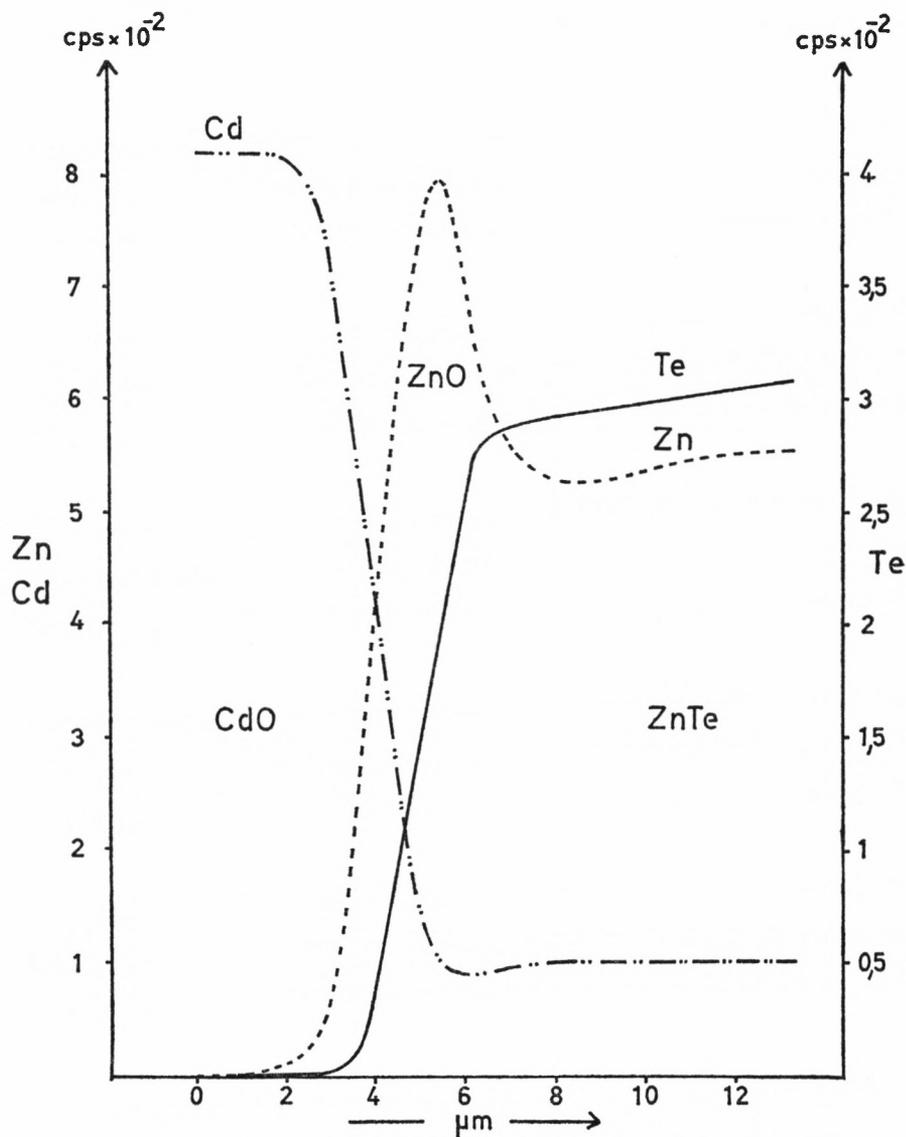


Abb. 25. Line-Scanning-Profil für Zn, Cd, Te einer CdO/ZnTe-Probe, (20 min, 785° C) mit ZnO-Produktschicht und (Zn, Cd)Te-Mischphase

metallischen Zinks handelt, ist den Sauerstoff-Profilen zu entnehmen, die in der Gegend der Reaktionsschicht ein deutliches Maximum aufweisen. (Abb. 26)

Anstelle eines für eine isolierte CdA-Schicht charakteristischen Cd-Maximums ist – wie erwartet – nur ein über eine breite Zone sich erstreckender Abfall der Cd-Konzentration und ein entsprechender Anstieg der Zn-Konzentration zu beobachten. Bei den doppelten Umsetzungen zwischen CdO und Zn-Chalkogeniden scheidet sich also tatsächlich nur eine Produktphase aus, während sich auf der ZnS-Seite an diese ZnO-Produktschicht eine (Zn, Cd) A-Mischkristallphase anschließt, deren Cd-Konzentration kontinuierlich bis auf Null abfällt.

In Abb. 27 sind die Scanning-Profilen einer CdO/ZnTe-Probe, die 16 Stunden bei 635° C getempert wurde, wiedergegeben. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß sich im System

CdO/ZnTe über eine Breite von $\approx 50 \mu\text{m}$ ein lückenloser Mischkristallbereich ausbildet, in dem die Cd-Konzentration von $c_{\text{CdTe}} \approx 0,5$ an der Phasengrenze bis zum Wert $c_{\text{CdTe}} = 0$ im reinen ZnTe abnimmt, während die Zn-Konzentration im gleichen Bereich von $c_{\text{ZnTe}} \approx 0,5$ bis auf $c_{\text{ZnTe}} = 1$ ansteigt. Die ZnO-Reaktionsschicht ist demgegenüber nur $\approx 4 \mu\text{m}$ breit. Weil diese Schicht so schmal ist, zeigt das Zn-Maximum in der ZnO-Schicht einen niedrigeren Wert, als nach den Eichmessungen (siehe Tab. 2) zu erwarten wäre. Aus dem Verhältnis $R_{\text{ZnO}}^{\text{Zn}}/R_{\text{ZnTe}}^{\text{Zn}} = 1,8$ und dem Meßwert $I_{\text{ZnTe}}^{\text{Zn}} \approx 900$ (cps) ergäbe sich nämlich ein Wert von $I_{\text{ZnO}}^{\text{Zn}} \approx 1600$ (cps) gemessen wurde jedoch nur $I_{\text{ZnO}}^{\text{Zn}} \approx 1260$ (cps).

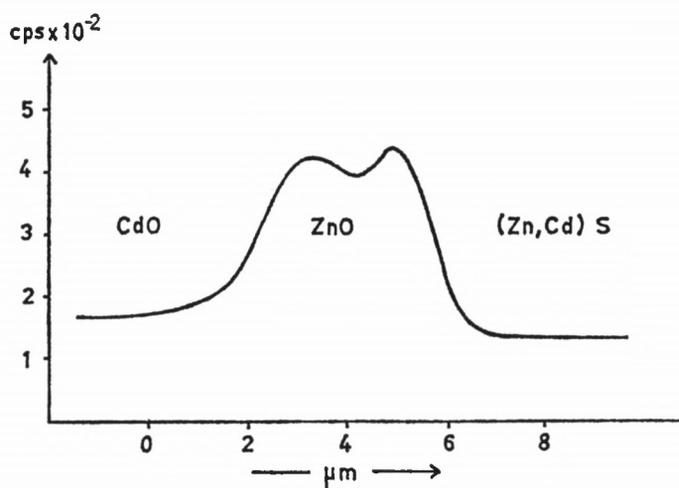


Abb. 26. Sauerstoff-Profil über eine ZnO-Produktschicht im System (ZnS/CdO)

Während CdO mit ZnTe schon bei 560°C ($t = 16 \text{ h}$) eine deutliche Reaktionsschicht ergibt, ist mit ZnSe und ZnS in der Mikrosonde und im optischen Mikroskop bei diesen Temperaturen jedoch noch keine Reaktionsschicht wahrzunehmen. Bei 635°C ($t = 16 \text{ h}$) reagiert dann auch ZnSe. Eine sichtbare Reaktion mit ZnS ist jedoch erst oberhalb 700°C zu erreichen. Aus dieser Beobachtung und aus der Tatsache, daß in allen drei Fällen die Reaktionsschicht aus ZnO besteht, folgt, daß die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit dieser Doppelten Umsetzungen im wesentlichen durch das Diffusionsverhalten im Mischkristallbereich bestimmt wird.

Über die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion von Zn in ZnO liegen in der Literatur nur sehr widersprüchliche Daten vor (LIBOWITZ [29]: $E = 0,55$ (eV); MOORE [30]: $43,5 \pm 11$ (Kcal/g-Atom); LINDNER [31], SECCO [32] 74 (Kcal/g-Atom)). Nach unseren Messungen muß aber die Aktivierungsenthalpie für die Interdiffusion der Kationen im ZnO unter der des (Zn, Cd)Se-Mischkristalls ($\Delta Q = 69$ (Kcal/g-Atom) liegen, da nur dann der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten für das Selenid- und das Telluridsystem zu verstehen ist. Ganz entsprechend folgt aus der Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten, daß die Aktivierungsenthalpie im Sulfid-System noch etwas höher liegen muß als die im Selenid-System. (Für die Selbstdiffusion von Zn in ZnS werden von SECCO [33] für 950°C 35 (Kcal/Mol) und für 1030°C 150 (Kcal/Mol) angegeben.)

Ist die Aktivierungsenthalpie der Diffusion in der ZnO-Schicht kleiner als im Mischkristallbereich, so wird die gegenseitige Kationendiffusion auf der Zn-reichen Seite der (Zn, Cd)S-Mischphase zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Infolge der starken Kon-

zentrationsabhängigkeit der Kationendiffusion in der (Zn, Cd)S-Mischphase (siehe Abb. 14) erhält man dann in diesem Bereich ein sehr steiles Konzentrationsgefälle der Kationen, das wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie um so steiler wird, je tiefer die Reaktionstemperatur ist. Auf diese Weise erhält man scheinbar einen Phasensprung zwischen ZnS und CdS, obwohl die beiden Sulfide thermodynamisch eine lückenlose Mischkristallreihe bilden.

Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß H. KLEYKAMP [24] im System CdO/ZnS nach einer Temperzeit von 14 Tagen bei 540° C die Abscheidung zweier deutlich getrennter

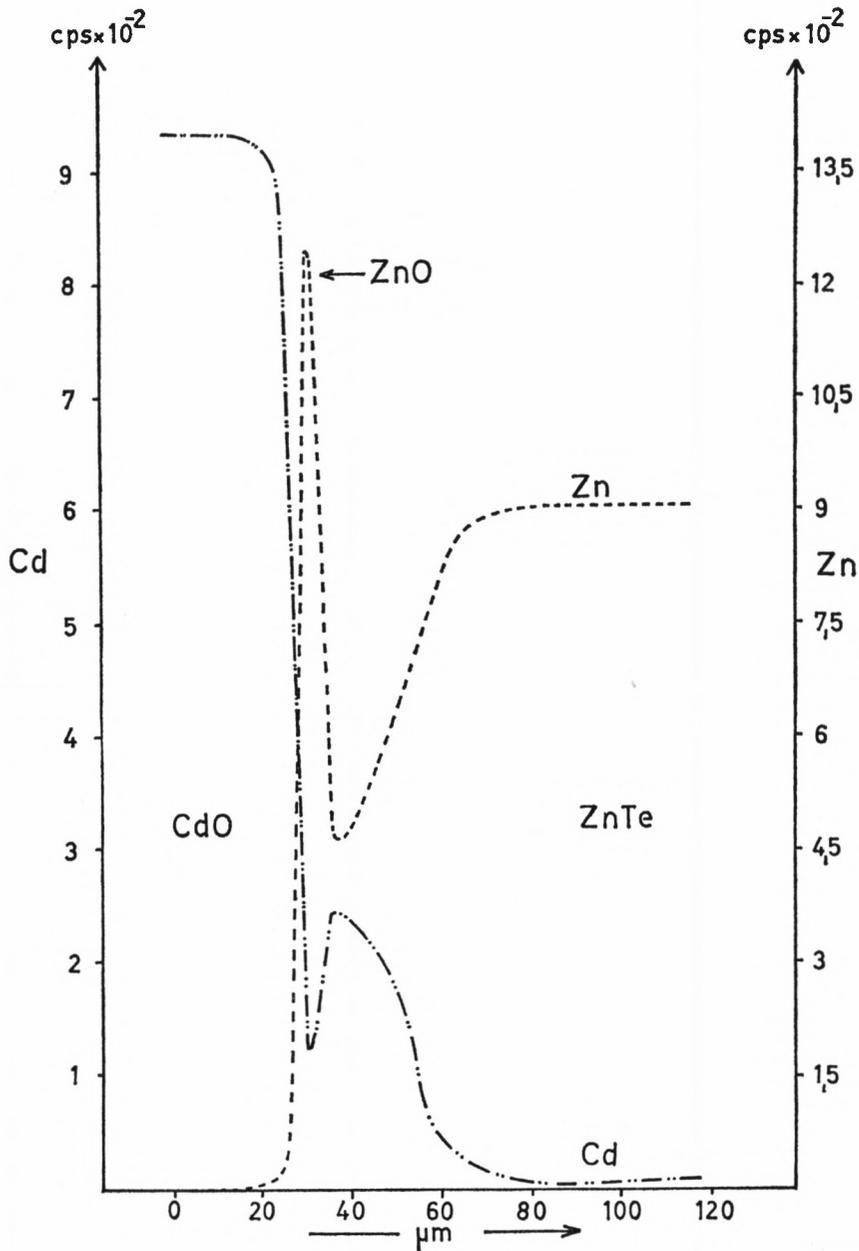
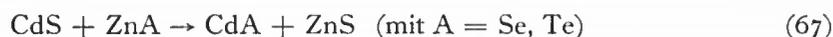


Abb. 27. Line-Scanning-Profile für Zn und Cd einer CdO/ZnTe-Probe, (16 h, 635° C), mit ZnO-Produktschicht und (Zn, Cd) Te-Mischphase

Produktschichten ungefähr gleicher Dicke beobachten konnte. Daß H. KLEYKAMP im Gegensatz zu unseren Versuchen viel höhere Reaktionsgeschwindigkeiten verzeichnet hat, beruht wahrscheinlich darauf, daß in seiner mit wesentlich niedrigerem Preßdruck hergestellten Probe ein wesentlicher Beitrag des Massentransports von der Oberflächen- und Korngrenzendiffusion übernommen wird.

b) Reaktionen zwischen CdS und ZnSe bzw. ZnTe

Aus unseren Diffusionsmessungen (II D) und aus der Literatur [21] wissen wir, daß sich die Reaktionsprodukte ZnS und CdA, die bei der doppelten Umsetzung



eigentlich entstehen müßten, in den Ausgangsstoffen, die das gleiche Anion besitzen, lösen. Man hat es daher, solange die Anionenbeweglichkeit vernachlässigbar klein ist, bei diesem Reaktionstyp mit einem reinen Kationenaustausch zwischen den Ausgangsphasen – ohne Phasenneubildung – zu tun (siehe IC).

Für beide Reaktionen ergeben sich aus den Literaturdaten [34], [35] ziemlich kleine, negative Werte für die auf einen Formelumsatz bezogene Standardreaktionsenthalpie ΔH_R^{298}



$$\Delta H_R^{298} = -1,9 \text{ (Kcal/Mol)}; \quad \Delta S_R^{298} = +3,1 \cdot 10^{-4} \text{ (Kcal/Mol} \cdot \text{grad)} \quad (\text{zu } 68)$$

$$\Delta H_R^{298} = -6,5 \text{ (Kcal/Mol)}; \quad \Delta S_R^{298} = +5,3 \cdot 10^{-4} \text{ (Kcal/Mol} \cdot \text{grad)}. \quad (\text{zu } 69)$$

Werte für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen der Selenide und Telluride sind nicht bekannt. Doch nach der 1. Ulich'schen Näherung gilt:

$$\Delta G_R^T \approx \Delta H_R^{298} - T \Delta S_R^{298}. \quad (70)$$

Für $T = 445^\circ \text{C} = 718^\circ \text{K}$ (bei dieser Temperatur werden die beiden Reaktionen (68) und (69) untersucht) ergibt sich:

$$\Delta G_R^{718} (\alpha) \approx -2,1 \text{ (Kcal/Formelumsatz)} \quad (70a)$$

$$\Delta G_R^{718} (\beta) \approx -6,9 \text{ (Kcal/Formelumsatz)}, \quad (70b)$$

und damit erhält man für die Massenwirkungskonstanten der beiden Reaktionen (α) und (β) bei 445°C

$$P^{718} (\alpha) \approx 4,4 \quad (71a); \quad P^{718} (\beta) \approx 126. \quad (71b)$$

Es ist daher zu erwarten, daß es sich besonders bei Reaktion (α) um eine typische Gleichgewichtsreaktion handelt. D. h. man erhält, ganz gleich, ob man von CdS und ZnSe oder von CdSe und ZnS ausgeht, nach genügend langer Temperaturzeit zwei Mischphasen, deren Zusammensetzung – außer von T und p – nur von dem Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe abhängt.

α) In den Abb. 28a und b sind die Scanning-Profile der Kationen bzw. der Anionen für eine Probe, die 1 Stunde bei 445° C getempert wurde, wiedergegeben (Probenvorschub 2 μm/min). Der Probenstrom I_{abs} (siehe Abschnitt II C2a) zeigt beim Übergang von der Selenid- in die Sulfidphase wegen des plötzlichen Abfalls der mittleren Kernladungszahl \bar{Z} einen Anstieg um ≈ 10% seines Wertes in der Selenidphase. Diese Diskontinuität im Verlauf des Probenstroms wurde zur Bestimmung der in den Abbildungen eingezeichneten

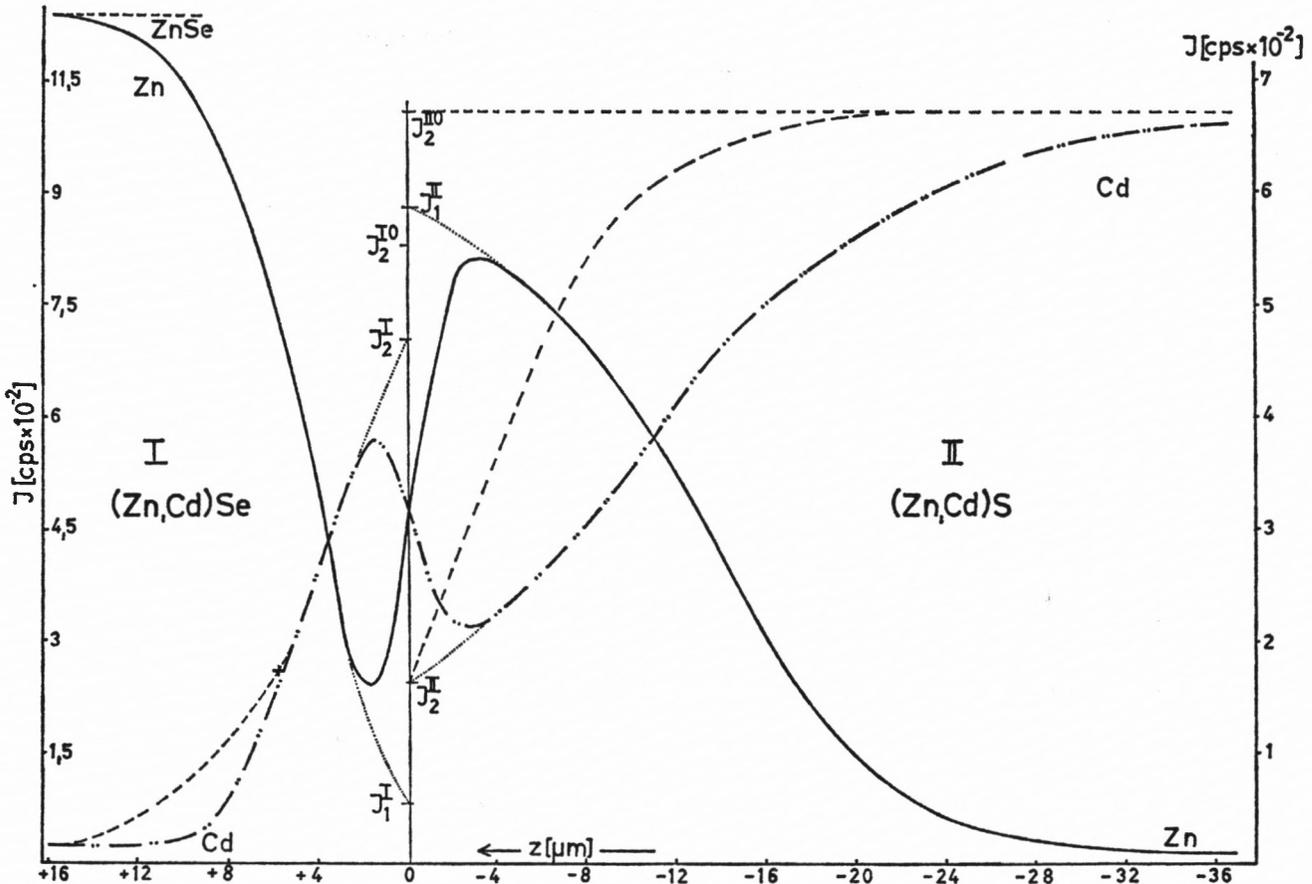


Abb. 28a. Line-Scanning-Profile für Zn und Cd im System ZnSe/CdS (1 h, 445° C)

$z = 0$ Phasengrenze, \cdots extrapoliertes Kurvenverlauf, $---$ nach I (25), (26) berechneter Kurvenverlauf, I_2^{a0} = Intensitäten von reinem CdS bzw. CdSe

Phasengrenzen ($z = 0$), die außerdem mit der optisch wahrnehmbaren Phasengrenze übereinstimmen, herangezogen.

Infolge des begrenzten Auflösungsvermögens der Mikrosonde zeigen die Scanning-Profile anstelle einer Diskontinuität an der Phasengrenze, wie sie aufgrund der Randbedingung I C (17) zu erwarten wäre, einen kontinuierlichen Verlauf. Durch Extrapolation des Kurvenverlaufs bis zur Phasengrenze (gepunktete Linien in den Abbildungen) kann man Näherungswerte für die Intensitäten an der Phasengrenze erhalten. Zur Berechnung der Massenbrüche c_{CdSe}^I bzw. c_{CdS}^{II} in der Selenid-(I)- bzw. Sulfid-(II)-Phase müssen die gemessenen

o*

Intensitätswerte $I_{\text{Cd}}^{(\text{Zn,Cd})\text{A}} = I_2^a$ (mit $a = \text{I, II}$) auf die unter den gleichen Bedingungen an den reinen Substanzen CdA gemessenen Intensitäten $I_{\text{Cd}}^{\text{CdA}} = I_2^0$ bezogen werden. Man erhält:

$$c_{\text{CdSe}}^{\text{I}} = 0,86; \quad c_{\text{CdS}}^{\text{II}} = 0,23. \quad (72a)$$

Nach II (34b) sind diesen Massenbrüchen folgende Molenbrüche zugeordnet:

$$x_{\text{Cd}}^{\text{I}} = 0,82; \quad x_{\text{Cd}}^{\text{II}} = 0,17. \quad (72b)$$

Da am Ort der Phasengrenze stets lokales Gleichgewicht eingestellt sein soll, erhält man für die Konstante P^{id} (I C (13))

$$P^{\text{id}} = \frac{x_{\text{Cd}}^{\text{I}}(1-x_{\text{Cd}}^{\text{II}})}{x_{\text{Cd}}^{\text{II}}(1-x_{\text{Cd}}^{\text{I}})} \approx 22,2; \quad (P^{\text{id}} \cdot f_{2,1}^{\text{I}} \cdot f_{1,2}^{\text{II}} = P) \quad (73)$$

oder nach I C (12) und (15)

$$-RT \ln P^{\text{id}} = \Delta G_R^{718} + RT \ln (f_{2,1}^{\text{I}} \cdot f_{1,2}^{\text{II}}) = -4,4 \pm 1,0 \text{ (Kcal/Mol)}. \quad (74)$$

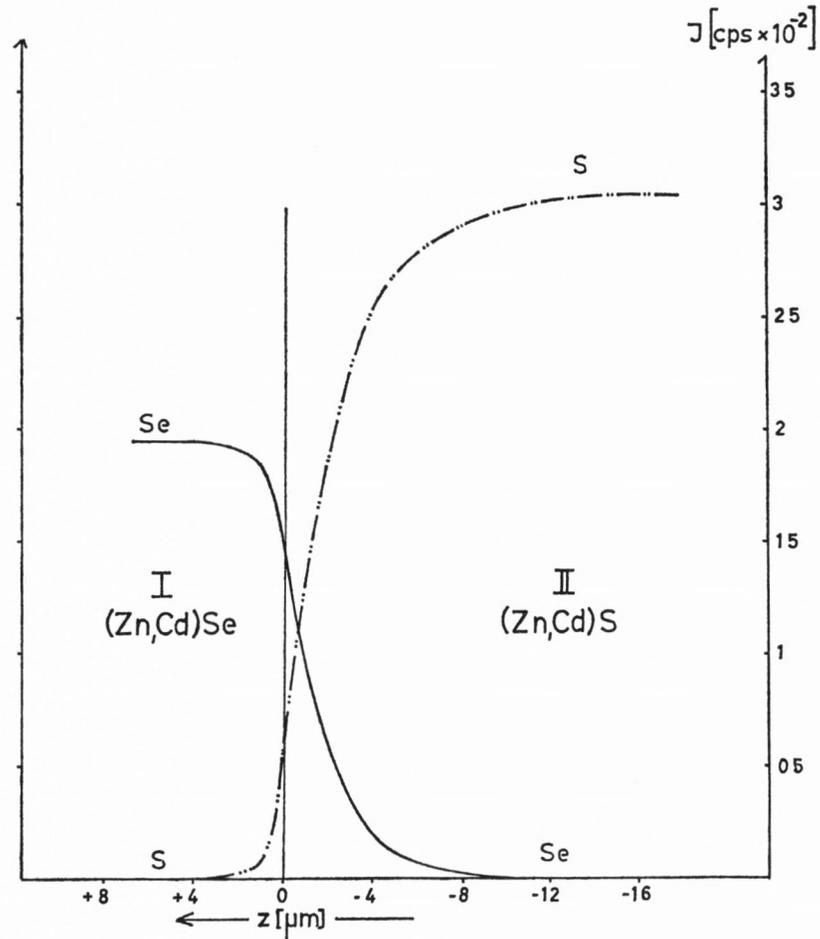


Abb. 28b. Line-Scanning-Profile für S und Se einer ZnSe/CdS-Probe, (1 h, 445° C)

Aus den Abweichungen der realen Diffusionskoeffizienten von den für ein ideales System zu erwartenden Koeffizienten läßt sich das Glied (I C (15))

$$RT \ln (f_{2,1}^I \cdot f_{1,2}^{II}) = \frac{\partial h_{II}^E}{\partial x_{Zn}^{II}} + \frac{\partial h_I^E}{\partial x_{Cd}^I} \quad (75)$$

ungefähr abschätzen.

Nach II (64) erhält man für den Molenbruch $x_{Cd}^I = 0,82$ an der Phasengrenze

$$\left. \frac{\partial h_I^E}{\partial x_{Cd}^I} \right|_{x_{Cd}^I = 0,82} \approx -0,95 \text{ (Kcal/Mol)} \quad (76)$$

Da $\partial h_{II}^E / \partial x_{Zn}^{II}$ in der gleichen Größenordnung liegen dürfte, erhält man für die molare freie Reaktionsenthalpie ΔG_R^{718} der doppelten Umsetzung (68) als Näherungswert

$$\Delta G_R^{718} = -2,5 \pm 1,5 \text{ (Kcal/Mol)}, \quad (77)$$

und daraus ergibt sich für die Massenwirkungskonstante dieser Reaktion bei 718° K

$$P = 6_{-4}^{+5}. \quad (78)$$

Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus Literaturdaten (70a) und (71a) errechneten Werten überein.

Die Scanning-Profile von Zn und Cd lassen übereinstimmend mit unseren früheren Messungen an den isolierten Mischkristallen (Zn, Cd)A erkennen, daß die gegenseitige Kationendiffusion bei relativ niedrigen Temperaturen ($T \leq 560^\circ \text{ C}$) in der (Zn, Cd)S-Mischphase wesentlich rascher ist als in der (Zn, Cd)Se-Mischphase.

Die Halbwertsentfernungen h^z von der Phasengrenze, nach denen die Konzentration $c_{K_i A}^z$ auf die Hälfte des Wertes an der Phasengrenze abgefallen bzw. auf die mittlere Konzentration zwischen Phasengrenze und reinem $K_i A$ angestiegen ist, stehen hier in folgendem Verhältnis zueinander:

$$h^I / h^{II} = (4,4 \mu\text{m} / 13,8 \mu\text{m}). \quad (79)$$

Mit der Beziehung $h^z \sim \sqrt{D^z t}$ erhält man damit ein grobes Maß für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in beiden Phasen

$$D^I / D^{II} = 0,6. \quad (80)$$

Versucht man, das Cd-Profil für beide Phasen aus den Diffusionsgleichungen I C (25) und (26) zu berechnen, wobei die Konstanten P und $\sqrt{D^I / D^{II}}$ so gewählt werden, daß die Konzentrationen c_{CdSe} und c_{CdS} an der Phasengrenze $z = 0$ mit den experimentell ermittelten Werten (72) übereinstimmen, so erhält man die in Abb. 28a eingetragene gestrichelte Kurve. Zur Bestimmung von D^I wurde dabei der mit einem Kreuzchen gekennzeichnete Punkt der Cd-Kurve in Phase I herangezogen ($D^I = 6,1 \cdot 10^{-11} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$).

Die berechnete Kurve gibt zwar den gemessenen Kurvenverlauf rein qualitativ richtig wieder, doch ist in Phase II eine sehr starke quantitative Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen Werten festzustellen. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß besonders in der Sulfid-Mischphase der Diffusionskoeffizient stark von der Konzentration abhängt, (siehe Abb. 14), während für die Ableitung der Diffusionsgleichungen innerhalb einer Phase konstante Diffusionskoeffizienten vorausgesetzt wurden.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß man es bei dieser doppelten Umsetzung (a) nicht mehr mit einem reinen Kationenaustausch zwischen den beiden Phasen zu tun hat, son-

dern daß, wie aus Abb. 28 b zu ersehen ist, Anionendiffusion, wenn auch in wesentlich geringerem Maße, so doch deutlich wahrnehmbar, an der Reaktion beteiligt ist. Man hat es daher nicht mehr, wie bislang immer stillschweigend angenommen wurde, mit einem quasibinären System, sondern – vorausgesetzt, daß die Stöchiometrie gewahrt bleibt – mit einem quasiter-nären System zu tun.

Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb man bei dieser doppelten Umsetzung höhere Diffusionsgeschwindigkeiten der Kationen beobachtet, als aufgrund der Messungen an den isolierten Mischkristallen hätte erwartet werden sollen.

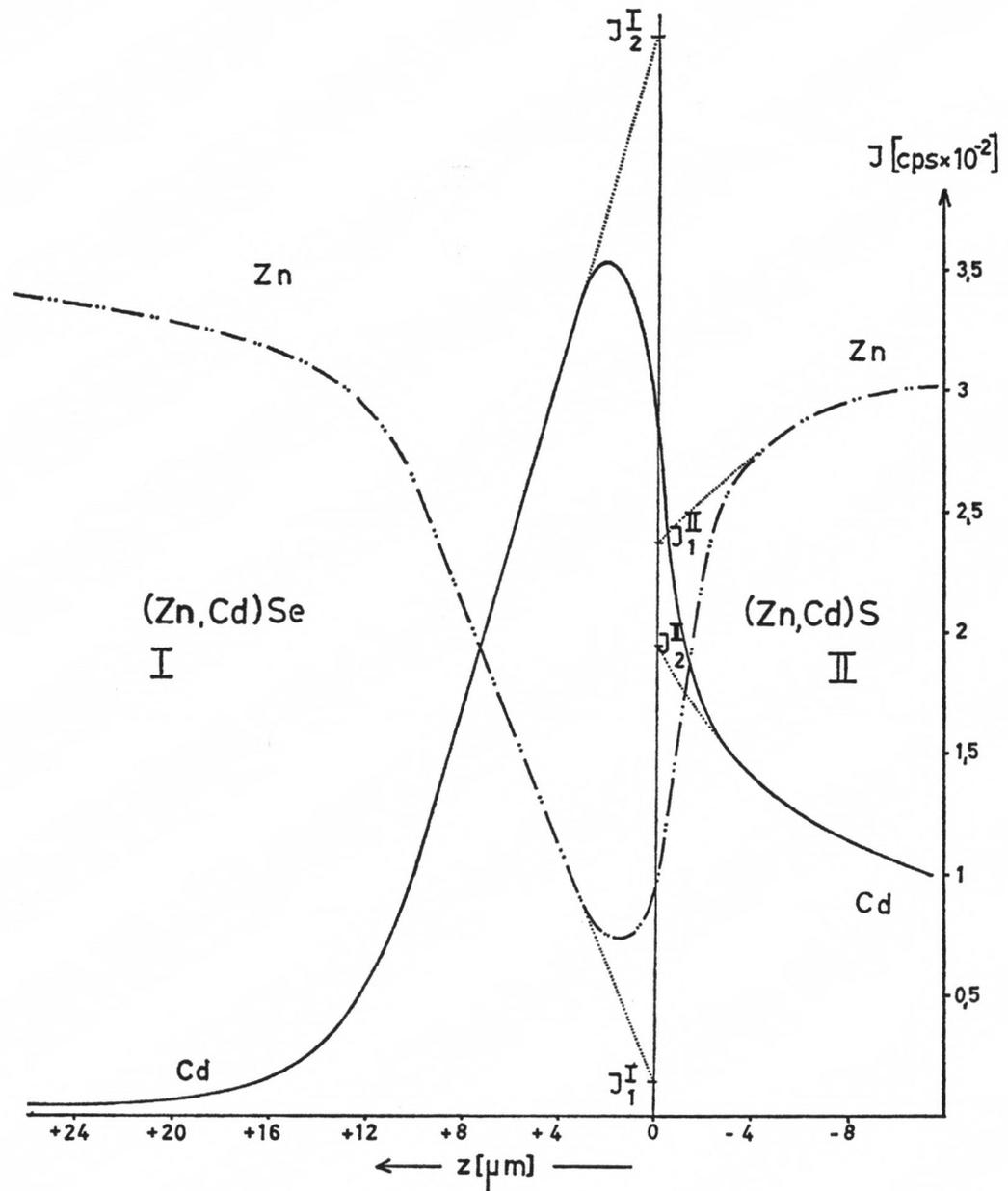


Abb. 29a. Line-Scanning-Profile für Zn und Cd im System ZnSe/CdS, (1 h, 560° C), $z = 0$ Phasengrenze, \cdots extrapolierter Kurvenverlauf

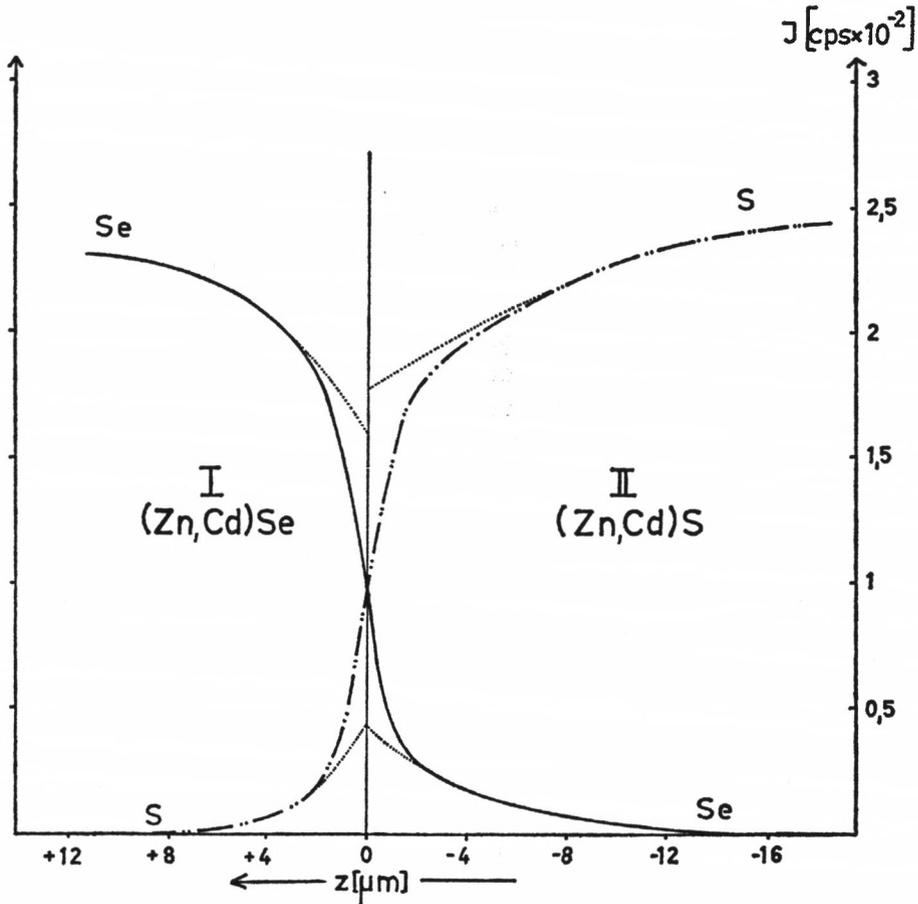


Abb. 29b. Line-Scanning-Profile für Se und S im System ZnSe/CdS, (1 h, 560° C)

$z = 0$ Phasengrenze
 extrapoliertes Kurvenverlauf

Bei höheren Temperaturen gewinnt die Anionendiffusion immer mehr an Gewicht. Vor allem wird nun die Diffusionsgeschwindigkeit der Anionen auch in der Selenid-Phase größer (siehe Abb. 29b).

In den Abb. 29a und b sind wieder die Kationen- bzw. die Anionen-Profile aufgetragen (Probenvorschub 2 μm/min), und zwar handelt es sich hier um eine Probe, bei der CdS-Mikrokriställchen ($\varnothing \approx 20$ bis 40 μm) in eine ZnSe-Matrix eingepreßt wurden. Die Probe wurde 1 Stunde bei 560° C getempert. Die Reaktion ist dabei in den kleinen Kriställchen schon so weit fortgeschritten, daß im ganzen Kriställchen, das ursprünglich ja aus reinem CdS bestand, der Zn-Gehalt nun wesentlich höher liegt als der Cd-Gehalt. Da die Kationendiffusion auch bei 560° C in der Selenidphase noch kleiner ist als in der Sulfidphase, erhält man auf der Selenidseite der Phasengrenze ein ziemlich steiles Konzentrationsgefälle. In der Sulfidphase kann man die überraschende Beobachtung machen, daß hier im fortgeschrittenen Stadium der Reaktion die Diffusion der Kationen anscheinend „bergauf“ läuft. Dies ist nur deshalb möglich, weil es sich hier nicht mehr um ein binäres, sondern um ein ternäres System handelt. Nur in ternären oder höheren Systemen wird es möglich, daß

$$\partial \mu_{(K_1-K_2)} / \partial z < 0, \text{ obwohl } \partial c_{K_1} / \partial z > 0.$$

Betrachtet man die getemperte Probe im polarisierten Licht, so kann man in der Nähe der ursprünglichen Phasengrenze deutlich drei verschiedene Zonen unterscheiden (Abb. 30, Tafel I).

Die Sulfidphase ist hell, der an die Phasengrenze angrenzende Cd-reiche Selenid-Mischkristall ist schwarz, während der Zn-reiche Teil dieser Mischphase rot erscheint. Dies läßt darauf schließen, daß die Cd-reiche Selenidphase in der kubischen, optisch isotropen Zinkblende-Struktur vorliegt, während die Sulfidphase und die Zn-reiche Selenidphase hingegen in der optisch anisotropen Wurtzit-Struktur vorliegen. Trotz dieses offensichtlichen Unterschieds in der Kristallstruktur ist mit der Sonde kein Konzentrationsprung zwischen der schwarzen und der roten Selenidphase festzustellen.

β) Bei der zweiten doppelten Umsetzung dieser Art, der Reaktion



liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei Reaktion (α). Auch hier zeigen die Scanning-Profile der Kationen, daß sich im getemperten Reaktionssystem (1 h, 445° C) keine neue Produktphase gebildet hat und daß an der Phasengrenze zwei Mischphasen (Zn, Cd)S und (Zn, Cd)Te aneinandergrenzen, deren Konzentration sich stetig ändert, bis nach einer Entfernung von $\approx 20 \mu\text{m}$ von der Phasengrenze wieder die reinen Ausgangsphasen vorliegen. (Abb. 31 a, b)

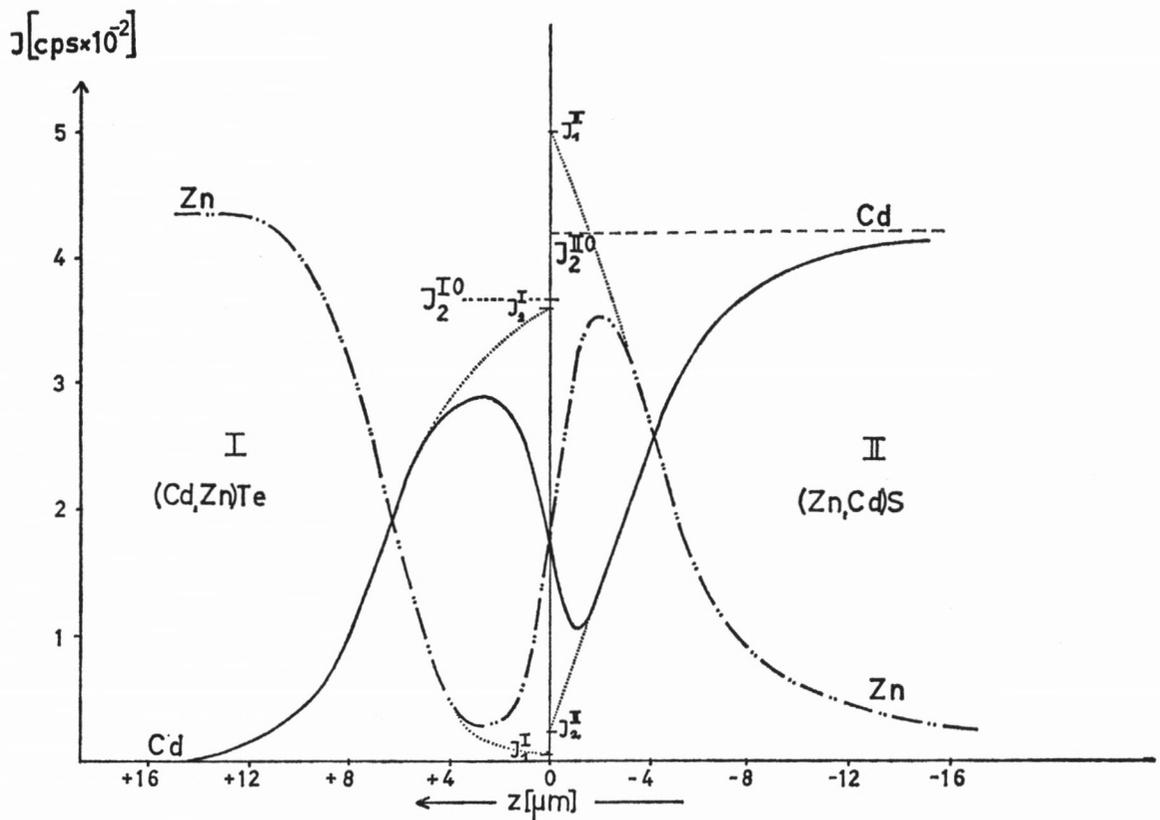


Abb. 31 a. Line-Scanning-Profile für Zn und Cd im System (ZnTe/CdS), (1 h, 445° C), $z = 0$ Phasengrenze,

..... extrapoliertes Kurvenverlauf,

J_2^{I0} bzw. J_2^{II0} = Cd-Intensitäten im reinen CdTe bzw. im reinen CdS

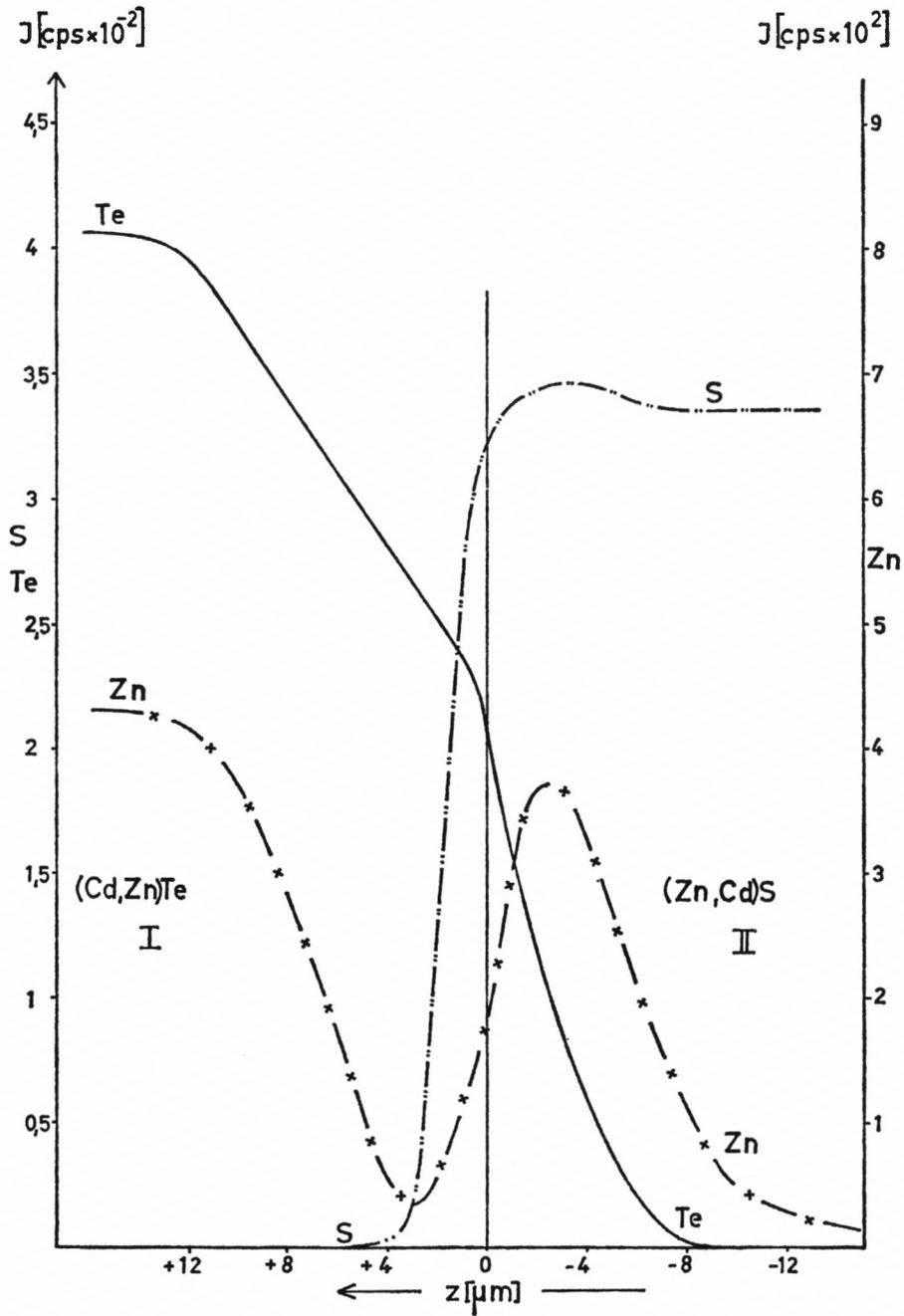


Abb. 31 b. Line-Scanning-Profile für Zn, S und Te im System ZnTe/CdS, (1 h, 445° C), $z = 0$ Phasengrenze

Für die Cd-Konzentration an der Stelle $z = 0$ erhält man aus den durch Extrapolation des Kurvenverlaufs bis zur Phasengrenze ermittelten Intensitätswerte I_2^{α} (mit $\alpha = \text{I, II}$) folgende Werte:

$$c_{\text{Cd}}^{\text{I}} = 0,98; \quad c_{\text{Cd}}^{\text{II}} = 0,06 \text{ bzw. } x_{\text{Cd}}^{\text{I}} = 0,97; \quad x_{\text{Cd}}^{\text{II}} = 0,04. \quad (81)$$

Als Massenwirkungsprodukt ergibt sich aus den Molenbrüchen:

$$P^{\text{id}} = \frac{x_{\text{Cd}}^{\text{I}} \cdot (1 - x_{\text{Cd}}^{\text{II}})}{x_{\text{Cd}}^{\text{II}} \cdot (1 - x_{\text{Cd}}^{\text{I}})} = 775 \quad (82)$$

und dies führt wiederum zu

$$\Delta G_R + RT \ln (f_{1,2}^{\text{II}} \cdot f_{2,1}^{\text{I}}) \approx -9,5 \pm 1,5 \text{ (Kcal/Mol)}. \quad (83)$$

Da das Glied mit den Aktivitätskoeffizienten negativ ist, dürfte die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R wie bei Reaktion (α) um 1 bis 2 Kcal/Mol niedriger liegen, als bei idealen Mischkristallen zu erwarten wäre. Im Gegensatz zu Reaktion (α) macht sich im Temperaturbereich zwischen 445° C und 615° C bei der Reaktion (β) die Anionendiffusion noch kaum bemerkbar. Der Grund dafür ist der, daß die großen Telluratome nicht in das dicht gepackte Gitter der Sulfid-Phase einzudringen vermögen. Nach Literaturangaben [36] beträgt das Verhältnis der Ionenradien $r_{\text{Te}^{--}}/r_{\text{S}^{--}} = 1,2$.

Der relativ flache Anstieg des Tellur-Profiles in der (Zn, Cd)Te-Phase hat nichts mit einer Anionendiffusion zu tun, sondern beruht darauf, daß der Massenbruch c_{Te} mit steigendem Zn-Gehalt kontinuierlich ansteigt, obwohl die molare Konzentration an Te konstant bleibt. Entsprechend ist auch das kleine Maximum des Schwefel-Profiles in der (Zn, Cd)S-Phase zu verstehen.

Mit steigender Reaktionstemperatur steigt die Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen in beiden Mischphasen rasch an. In Tab. 20 sind für zwei verschiedene Temperaturen die für (79) schon definierten Halbwertentfernungen h^a angegeben:

Tab. 20

T [°C]	445	560
h^{I}	6,3	20
h^{II}	4,0	12

Die Scanning-Profile in Abb. 32, die mit einem Probenvorschub von $10 \mu\text{m}/\text{min}$ aufgenommen wurden, (1 h, 560° C), zeigen für die Zn-Konzentration noch deutlich den nach der Theorie erwarteten Konzentrationssprung an der Phasengrenze, während der Cd-Sprung wesentlich schwächer ausgeprägt ist als bei 445° C . Dies hat zur Folge, daß man nun eine bedeutend kleinere Massenwirkungskonstante P^{id} erhält.

$$c_{\text{Cd}}^{\text{I}} = 0,90 \pm 0,06; \quad c_{\text{Cd}}^{\text{II}} = 0,44 \pm 0,04 \quad (84)$$

$$x_{\text{Cd}}^{\text{I}} = 0,88 \pm 0,06; \quad x_{\text{Cd}}^{\text{II}} = 0,35 \pm 0,03 \quad (\text{zu } 84)$$

$$P^{\text{id}} = \frac{x_{\text{Cd}}^{\text{I}} (1 - x_{\text{Cd}}^{\text{II}})}{x_{\text{Cd}}^{\text{II}} (1 - x_{\text{Cd}}^{\text{I}})} = 13,6, \quad (85)$$

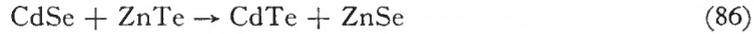
und damit erhält man für $560^\circ \text{ C} \hat{=} 833^\circ \text{ K}$ wiederum einen Wert für ΔG_R , der deutlich kleiner ist als der für 445° C

$$\Delta G_R^{833} + RT \ln (f_{1,2}^{\text{II}} \cdot f_{2,1}^{\text{I}}) \approx -4,3 \text{ (Kcal/Mol)}.$$

Dies bedeutet aber, daß die spezifischen Wärmen für diese Reaktion stark temperaturabhängig sind und daß die 1. Ulich'sche Näherung in diesem Fall nicht zur Berechnung von ΔG_R herangezogen werden kann.

c) Reaktion zwischen CdSe und ZnTe

Bei der doppelten Umsetzung



$$\Delta H_R^{298} = -4,6 \text{ (Kcal/Mol)}$$

liegen die Verhältnisse etwas komplizierter als bei den bisher behandelten Reaktionstypen. Hier macht sich nämlich bei 500° C schon eine sehr starke Anionendiffusion bemerkbar (Abb. 33a).

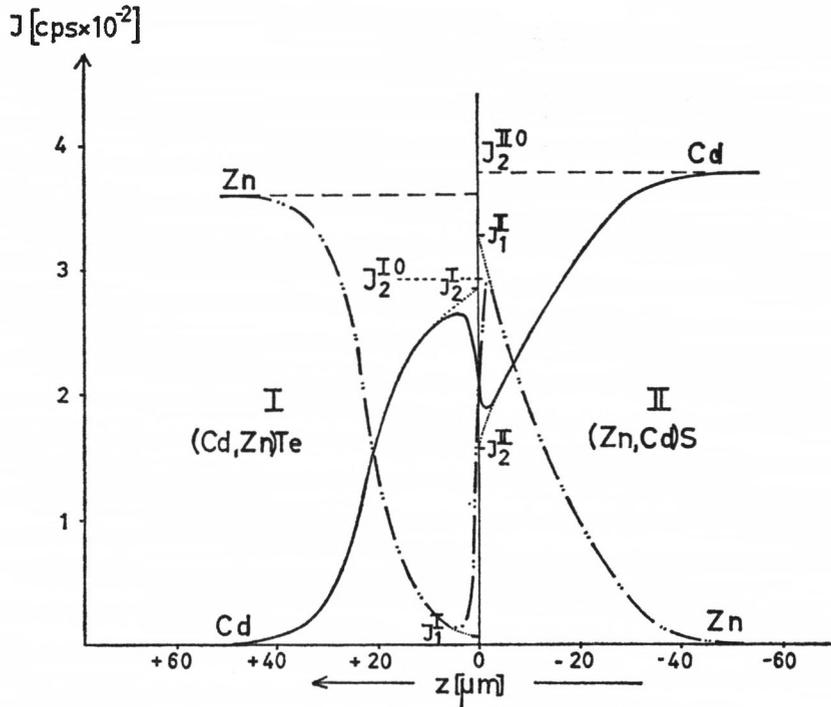
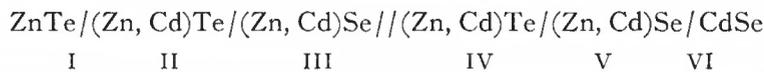


Abb. 32. Line-Scanning-Profile für Zn und Cd im System ZnTe/CdS, (1 h, 560° C), $z = 0$ Phasengrenze, J_2^{I0} bzw. $J_2^{II0} = \text{Cd-Intensitäten im reinen CdTe bzw. im reinen CdS}$, \cdots extrapolierte Kurvenverlauf

Die Konzentrationsprofile von Se und Te zeigen nach einer Temperzeit von 1 Stunde auf den ersten Blick ungefähr den Verlauf, den wir bisher bei den Kationen angetroffen hatten, während die Kationenprofile (Abb. 33b und c) hier plötzlich in mehrere Maxima aufspalten. Die Profile lassen sich durch folgende Schichtenfolge beschreiben:



Während die Bereiche I und II bzw. V und VI natürlich jeweils zusammen eine einzige Phase bilden, liegen zwischen den Schichten III und IV und zwischen II und III sicherlich echte Phasengrenzen vor. Ob zwischen Bereich IV und V eine Phasengrenze vorliegt, kann aus den Scanning-Profilen nicht geschlossen werden, doch ist es, da es sich bei IV und V jeweils um Cd-reiche Phasen handelt, aufgrund der vollständigen Mischbarkeit von CdSe und CdTe (Abb. 22) leicht möglich, daß IV und V eine lückenlose Mischphase bilden.

Je länger die Temperzeit und je höher die Reaktionstemperatur, um so komplizierter wird das Reaktionsbild. Eine Probe, die 4 Stunden bei 500° C getempert wurde, zeigt z. B. schon eine Aufspaltung der Te- und Se-Profile in mehrere Maxima, d. h. man bekommt eine Folge von noch mehr Schichten.

Der Grund für dieses komplizierte Verhalten liegt in der gleichzeitigen Kationen- und Anionendiffusion.

Die Entstehung der Phasengrenze zwischen Bereich II und III läßt sich dann folgendermaßen erklären:

Durch Kationenaustausch zwischen den ursprünglich vorhandenen Phasen ZnTe und CdSe erhält man zwei Mischphasen (Zn, Cd)Se bzw. (Zn, Cd)Te. In die Te-Mischphase diffundiert nun auch noch Selen ein. Da aber ZnSe nur eine begrenzte Löslichkeit in dieser Mischphase besitzt, kommt es, sobald das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, d. h. spätestens wenn $\partial^2 g / \partial (c_{\text{ZnSe}})^2 = 0$ wird, zur Trennung in zwei Phasen, nämlich in eine Cd-reiche Tellurid-Phase und in eine Zn-reiche Selenidphase (I C (3) und (4)). Je länger und je rascher die Diffusion vonstatten geht, um so öfter kann sich dieser Vorgang wiederholen. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn man bei langen Temperzeiten eine ganze Reihe solcher Schichten erhält.

Bei diesem Reaktionssystem zeigt sich auch für die Rückreaktion eine merkliche Diffusion. In Abb. 34 sind die Scanning-Profile für Zn und Cd, die man erhält, wenn man eine Probe aus

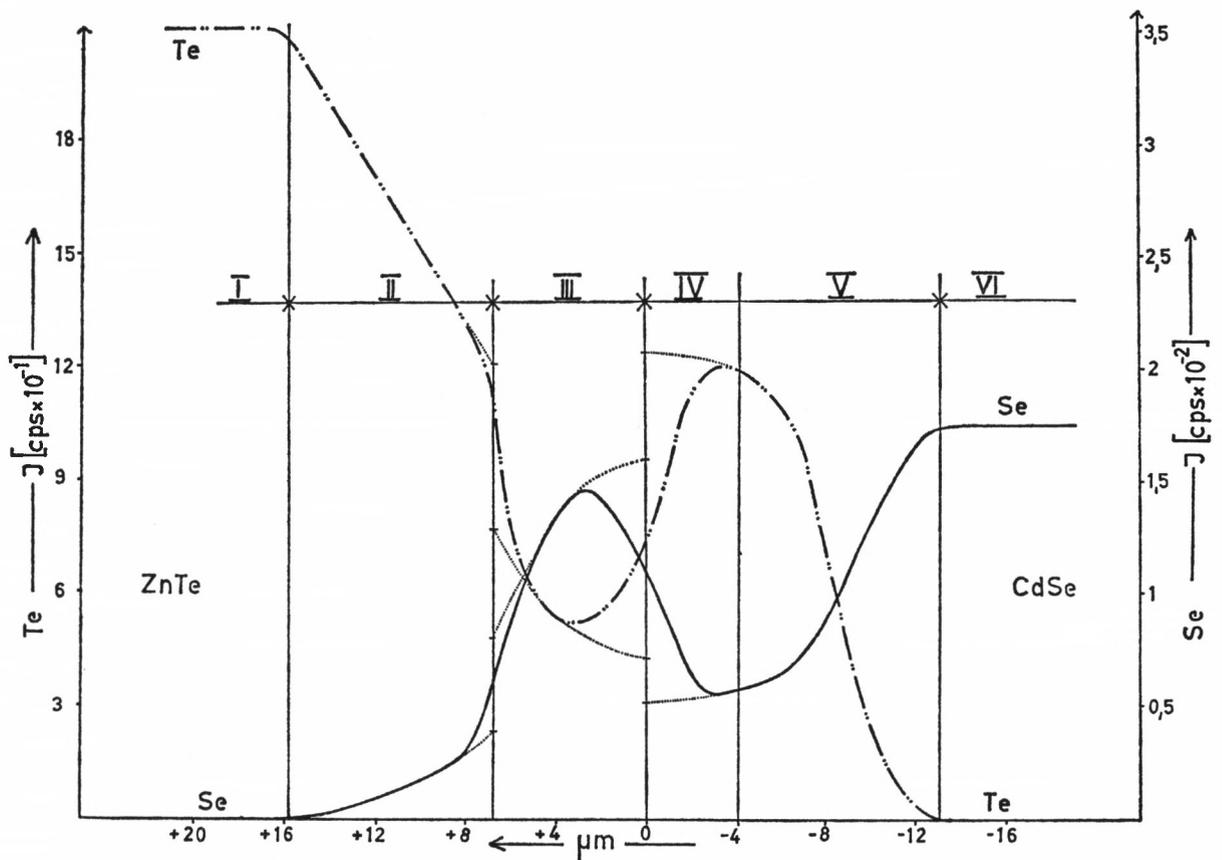


Abb. 33a. Line-Scanning-Profile für Se und Te im System ZnTe/CdSe, (1 h, 500° C),
 $z = 0$ ursprüngliche Phasengrenze, \cdots extrapolierter Kurvenverlauf, Schichtenfolge I bis VI siehe Text

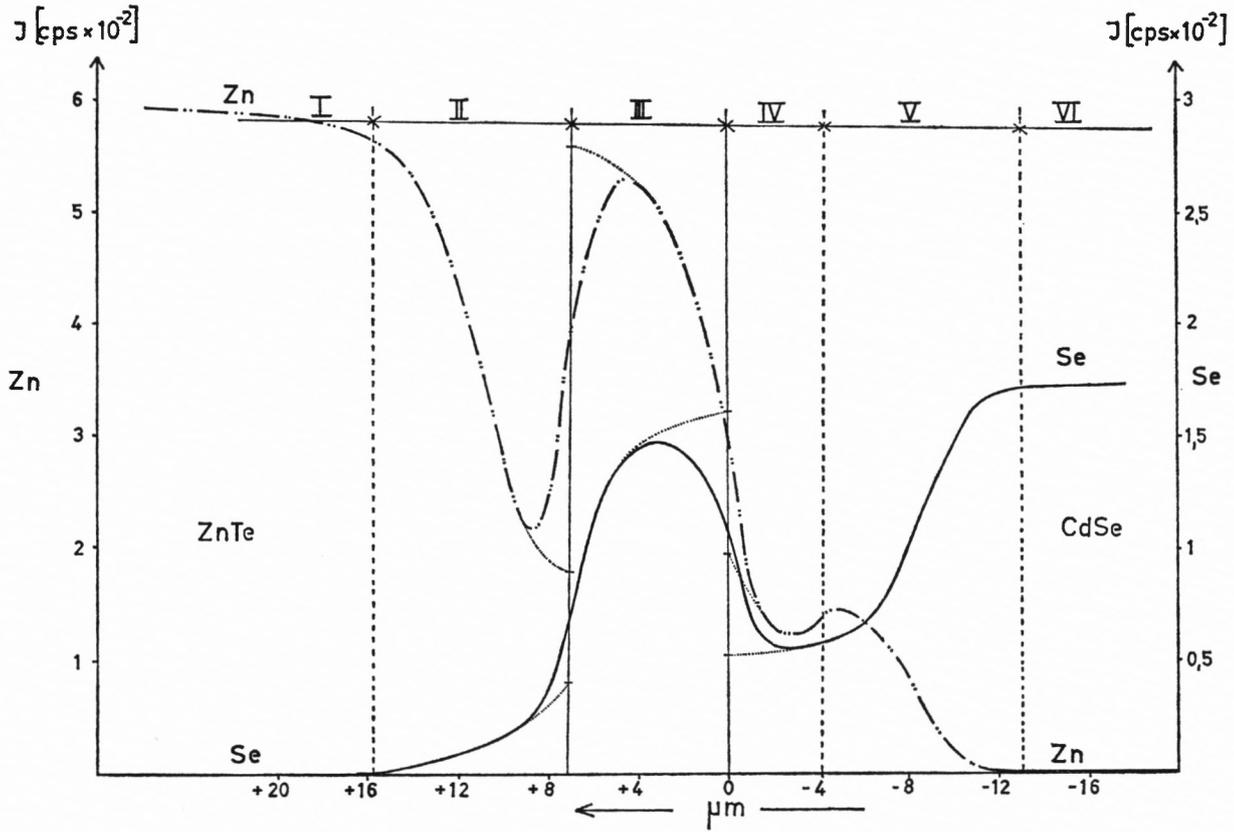


Abb. 33b. Line-Scanning-Profil für Zn und Se im System ZnTe/CdSe (1 h, 500° C), gleiche Probenstelle wie in Abb. 33a und 33b

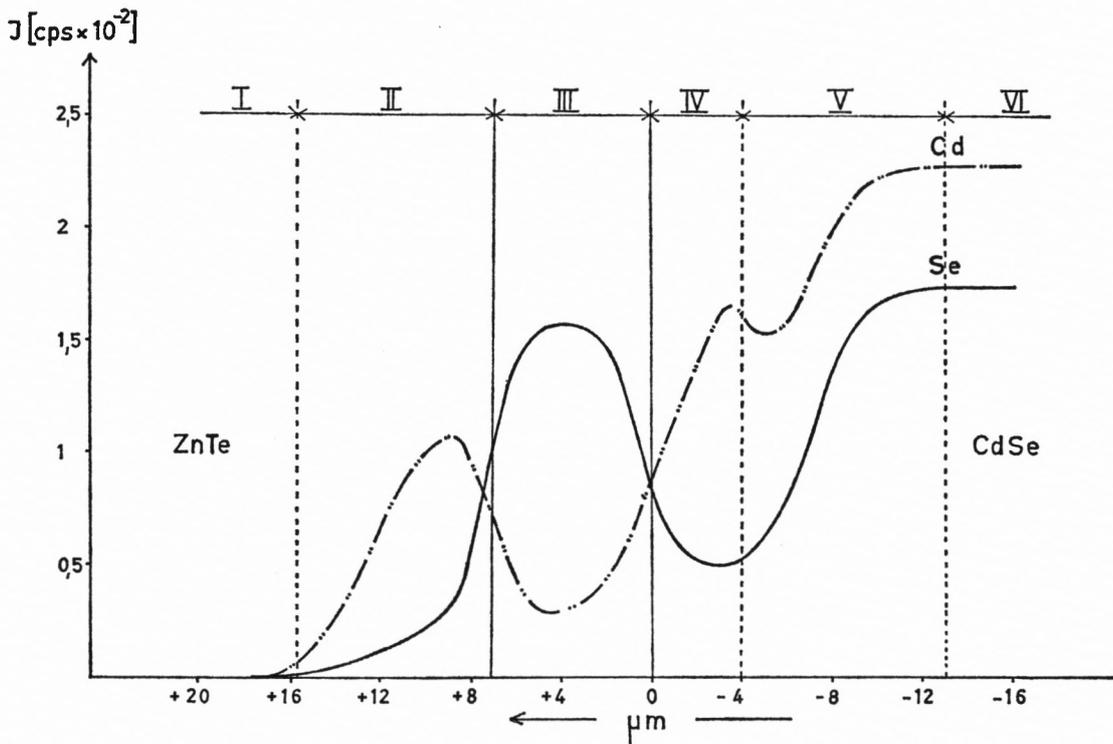


Abb. 33c. Line-Scanning-Profil für Cd und Se im System ZnTe/CdSe (1 h, 500° C), gleiche Probenstelle wie in Abb. 33a und 33b

ZnSe und CdTe 1 Stunde bei 500° C tempert, aufgetragen. Diese merkliche Diffusion zwischen den Endprodukten der eigentlichen Reaktion deutet auf einen sehr kleinen Betrag der freien Reaktionsenthalpie, was aufgrund der aus den Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer errechneten kleinen Standard-Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R^{298} = 4,6$ (Kcal/Mol) auch zu erwarten ist.

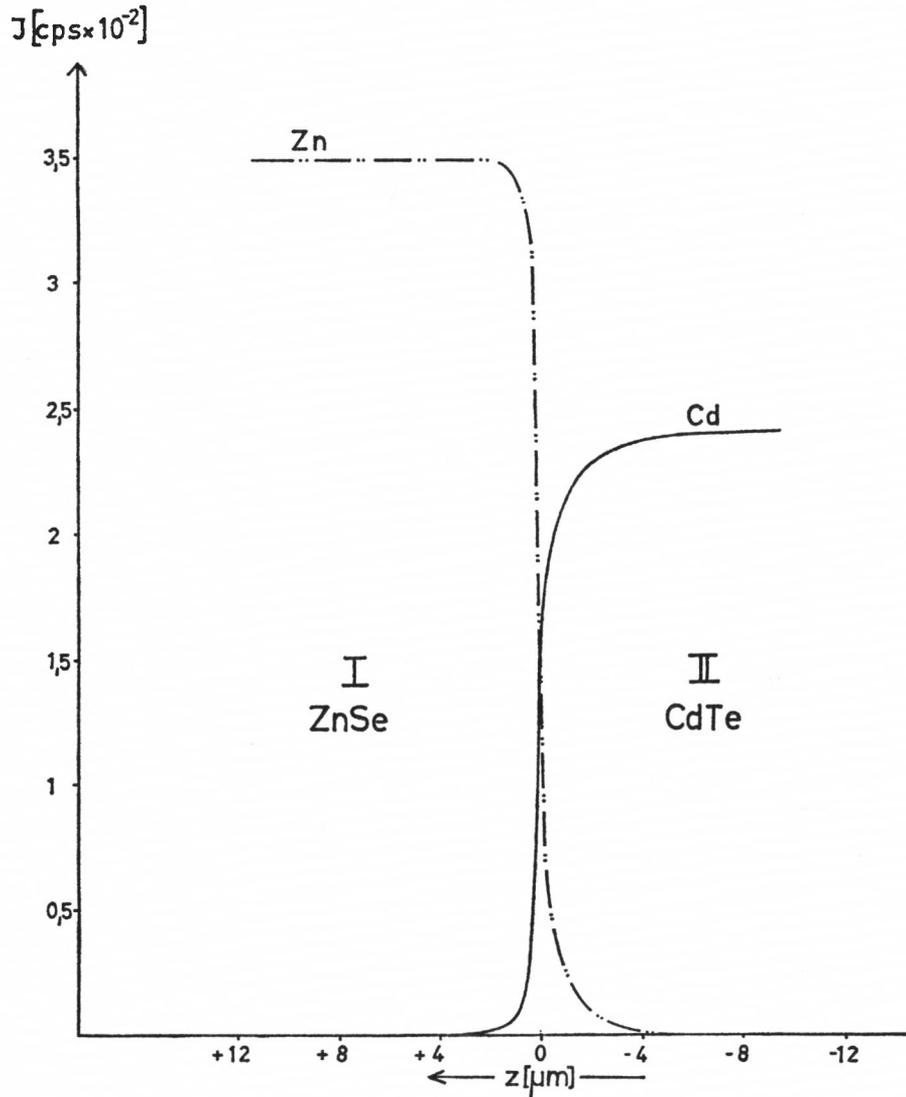


Abb. 34. Line-Scanning-Profile für Zn und Cd im System ZnSe/CdTe, (1 h, 500° C), $z = 0$ Phasengrenze

2. Doppelte Umsetzungen zwischen Cd- und Pb-Chalkogeniden

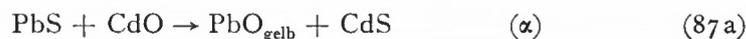
a) Reaktionen zwischen CdO und PbS bzw. PbSe bzw. PbTe

Bei den doppelten Umsetzungen vom Typ



zeigen die Reaktionsprodukte PbO und CdA nur eine sehr beschränkte Löslichkeit in den Ausgangsstoffen CdO bzw. PbA. Es ist daher zu erwarten, daß sich bei diesen doppelten Umsetzungen zwei Produktphasen ausscheiden werden.

Für alle drei Reaktionen erhält man aus den Literaturdaten [34], [35], [37] sehr kleine Werte für die Standard-Reaktionsenthalpien.



$$\Delta H_R^{298} = -2,8 \text{ (Kcal/Mol)}; \quad \Delta S_R^{298} = -1,8 \cdot 10^{-3} \text{ (Kcal/Mol grd)} \quad (\alpha)$$

$$\Delta H_R^{298} = +1,7 \text{ (Kcal/Mol)}; \quad \Delta S_R^{298} = -1,2 \cdot 10^{-3} \text{ (Kcal/Mol grd)} \quad (\beta)$$

$$\Delta H_R^{298} = +2,0 \text{ (Kcal/Mol)}; \quad \Delta S_R^{298} = -0,8 \cdot 10^{-3} \text{ (Kcal/Mol grd)}. \quad (\gamma)$$

Da für die Reaktion (α) die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen für alle vier Reaktionspartner bekannt ist, wurde für diese Reaktion die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R^T als Funktion der absoluten Temperatur berechnet (Tab. 21).

Tab. 21

T [°K]	273	400	500	600	700	800	900	1000
ΔG_R^T (Kcal/Mol)	-2,30	-2,10	-2,02	-1,97	-1,96	-2,02	-2,06	-2,15

Wie man sieht, beträgt die Abweichung zwischen $\Delta H_R^{298}(\alpha)$ und $\Delta G_R^{298}(\alpha)$ 18% und zwischen $\Delta H_R^{298}(\alpha)$ und $\Delta G_R^{700}(\alpha)$ sogar 28%, jeweils auf $\Delta H_R^{298}(\alpha)$ bezogen. Die Anwendung der Nernst'schen Näherung $\Delta H_R^{298} \approx \Delta G_R^T$ oder auch der 1. Ulich'schen Näherung (70) kann daher bei so kleinen Reaktionsenthalpien leicht zu großen Fehlern führen.

Die Temperaturabhängigkeit von ΔG_R^T verdient außerdem noch aus einem anderen Grund Beachtung. Mit der freien Reaktionsenthalpie ändert sich nämlich wegen des exponentiellen Zusammenhangs in noch viel stärkerem Maße die Massenwirkungskonstante P . Da aber bei Erfüllung eines lokalen Gleichgewichts an der Phasengrenze während der Reaktion das Verhältnis der Konzentrationen der diffundierenden Teilchen an der Phasengrenze zwischen den Reaktionsprodukten durch die Massenwirkungskonstante bestimmt wird, hat eine Änderung von P auch eine Änderung des Konzentrationsgefälles in den Produktphasen zur Folge. Dies verursacht aber wiederum eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus diesem Grunde ist zu erwarten, daß bei sehr kleinen Reaktionsenthalpien eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie der Reaktion auftritt.

α) Die Reaktion $\text{PbS} + \text{CdO} \rightarrow \text{PbO} + \text{CdS}$ wurde von uns sowohl mit PbS-Einkristallen [11] als auch mit Preßlingen aus polykristallinem PbS (98-99%ig, SCHUCHARDT) [38] durchgeführt. (Siehe auch Leitfähigkeits-Messungen II C3.) Dabei zeigte sich in beiden Fällen, daß sich die Reaktionsprodukte PbO und CdS in getrennten, parallel zu den ursprünglichen Phasengrenzen gelagerten Reaktionsschichten abscheiden. In Abb. 35 sind die Scanning-Profile für S, Cd, Pb eingezeichnet. Diese Profile wurden an einer Probe mit einem PbS-Preßling, die 2 Stunden bei 480° C getempert wurde, aufgenommen. Das Cd- und das S-Profil zeigen in dem an die PbS-Phase angrenzenden Teil der Reaktionsschicht

gleichzeitig ein Maximum, während in dem an die CdO-Phase angrenzenden Teil der Reaktionsschicht nur das Pb-Profil ein Maximum aufweist. D. h. aber, daß der PbS-Phase eine CdS-Schicht und der CdO-Phase eine PbO-Schicht benachbart ist (Abb. 5 a). Daß die Schwefel-Intensität im CdS wesentlich höher liegt als im PbS, beruht darauf, daß auch $\epsilon_S^{\text{CdS}} > \epsilon_S^{\text{PbS}}$.

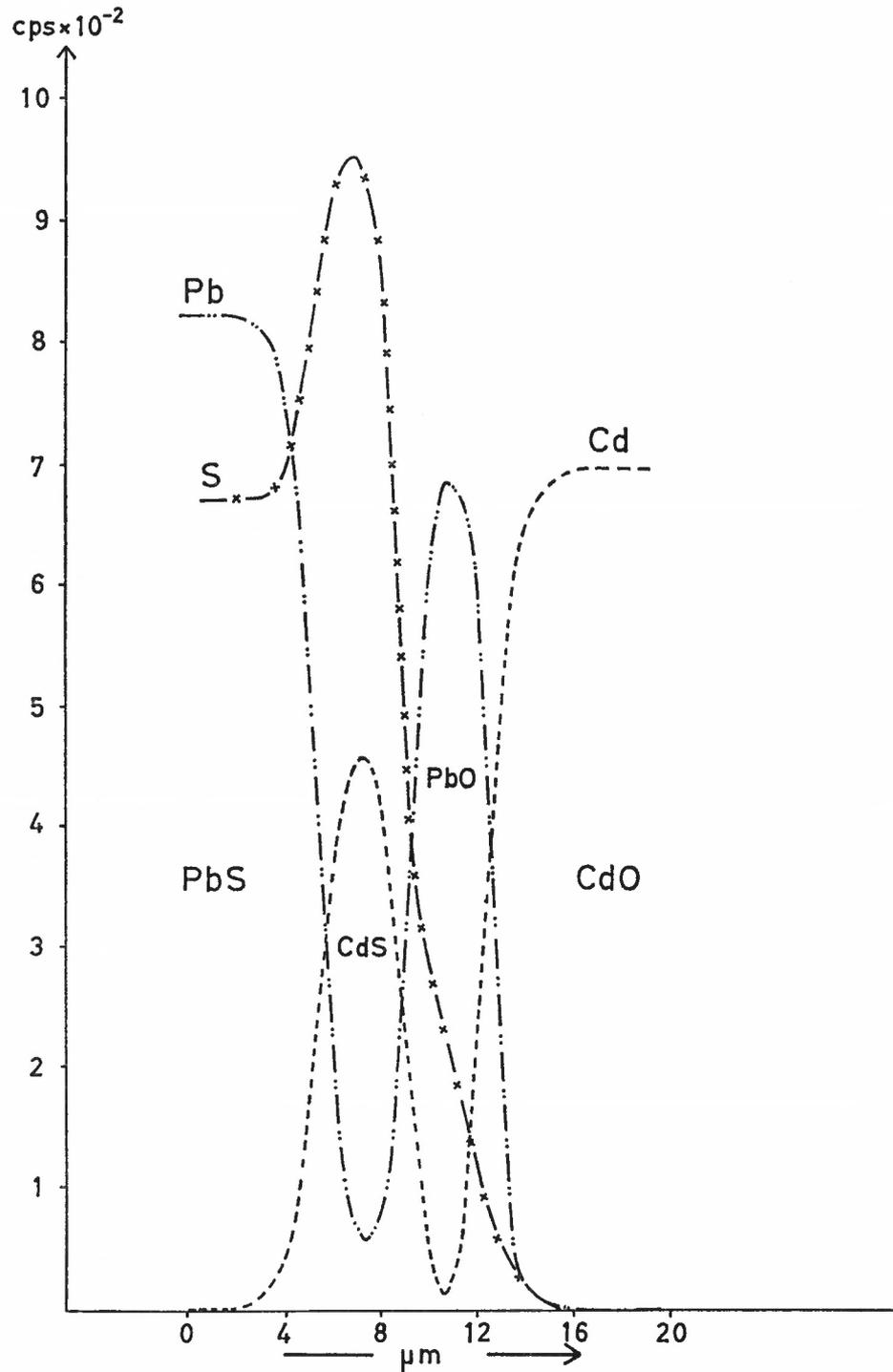


Abb. 35. Line-Scanning-Profil im System CdO/PbS, (2 h, 480° C), mit CdS- und PbO-Schicht

In der Mikrosonde zeigt die CdS-Schicht eine starke grüne Lumineszenz, während die PbO-Schicht unter dem Elektronenstrahl nur schwach blau luminesziert.

Im normalen optischen Mikroskop sind die Teilschichten nicht zu trennen, im polarisierten Licht können jedoch auch hier die beiden Reaktionsschichten voneinander unterschieden werden (Abb. 36, Tafel II).

Eine deutliche Trennung der Reaktionsschichten ist auch in den zweidimensionalen elementspezifischen Scanningbildern zu erkennen (Abb. 37, Tafel II).

Bei tieferen Temperaturen (2 h, 450° C) sind nur noch kleine Stufen in den Profilen für Pb und Cd zu erkennen, da die Reaktionsschicht insgesamt nur noch 2 µm dick ist (Abb. 38).

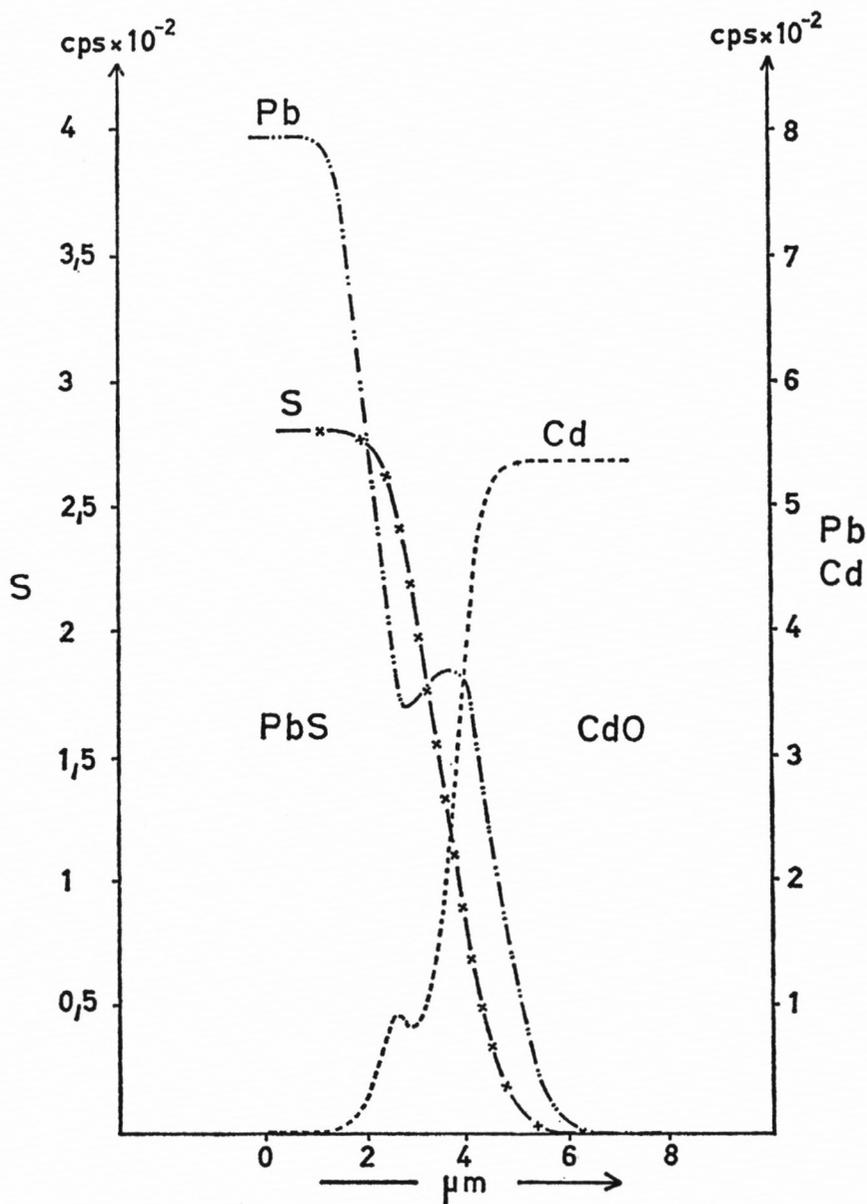


Abb. 38. Line-Scanning-Profile für Cd, Pb und S im System CdO/PbS, (2 h, 450° C), erste Andeutung zweier getrennter Produktschichten

Während diese qualitativen Ergebnisse für PbS-Preßlinge und PbS-Einkristalle die gleichen sind, erhält man für die Aktivierungsenthalpien der Reaktion für die beiden Fälle stark voneinander abweichende Ergebnisse. Zwar erhält man sowohl für die Reaktion mit PbS-Preßlingen als auch für die mit PbS-Einkristallen ein quadratisches Zeitgesetz; im Falle der Einkristallreaktion erhält man aus den Meßkurven (Abb. 39 und 40) [11] jedoch eine Aktivierungsenthalpie von

$$\Delta H_{\text{Einkr.}} = 40,3 \pm 3 \text{ (Kcal/Mol)}, \quad (88)$$

während für PbS-Preßlinge (siehe Abschnitt II C3) nur die Aktivierungsenthalpie ΔH_A des Anlaufvorganges ungefähr diesem Wert entspricht

$$\Delta H_{A, \text{Preß.}} = 49 \pm 6 \text{ (Kcal/Mol)} \quad (89a)$$

$$\Delta H_{H, \text{Preß.}} = 80 \pm 10 \text{ (Kcal/Mol)}. \quad (89b)$$

Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H_{H, \text{Preß.}}$ des Hauptprozesses ist dagegen wesentlich höher.

Es liegt nahe anzunehmen, daß die hohe Aktivierungsenthalpie der Hauptreaktion durch die polykristalline Natur der PbS-Phase hervorgerufen wird, etwa dadurch, daß der Übergang zwischen den einzelnen Körnern eine hohe Aktivierungsenthalpie erfordert. Unter diesen Umständen wäre es verständlich, daß die Anlaufreaktion die gleiche Aktivierungsenthalpie für PbS-Preßling und PbS-Einkristall liefert, da zu Beginn der Reaktion, solange die Schicht noch kleiner als der Korndurchmesser ist, in beiden Fällen die gleichen Verhältnisse vorliegen. Diese Deutung wird unterstützt durch die Beobachtung, daß auch bei der

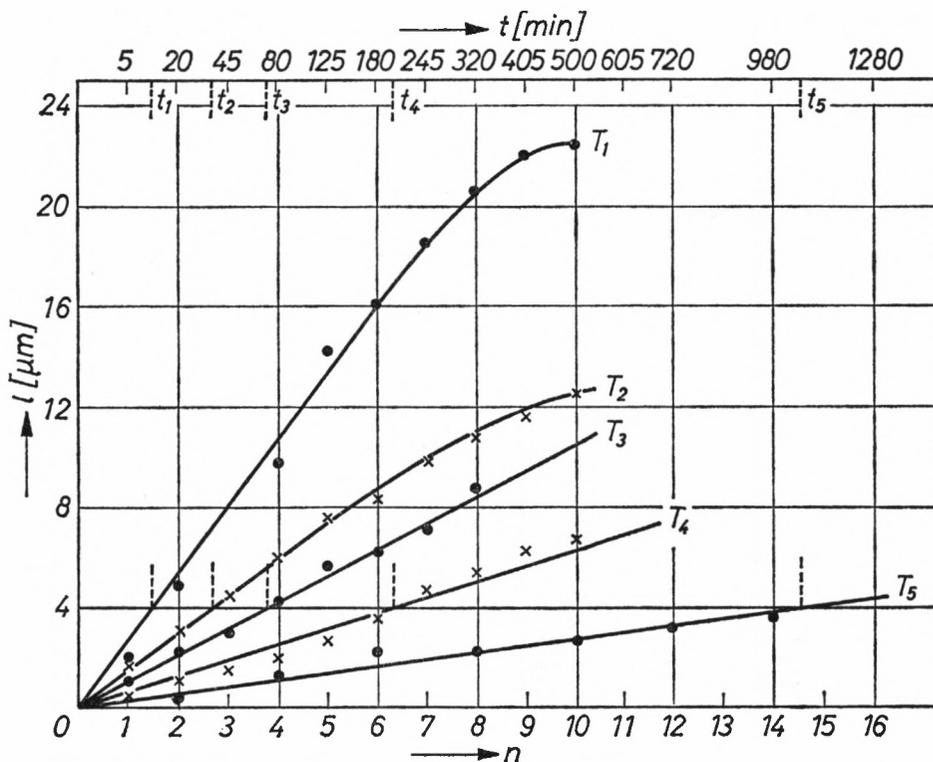


Abb. 39. Reaktionsisothermen der Reaktion $\text{PbS}_{\text{Einkr.}} + \text{CdO} \rightarrow \text{PbO} + \text{CdS}$ für $T_1 = 891^\circ \text{K}$, $T_2 = 860^\circ \text{K}$, $T_3 = 839^\circ \text{K}$, $T_4 = 788^\circ \text{K}$, $T_5 = 736^\circ \text{K}$, l = Schichtdicke, t = Reaktionszeit

(Einzelheiten siehe [11])

Reaktion $\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$ [12] für WO_3 -Einkristalle eine wesentlich niedrigere Aktivierungsenthalpie als für WO_3 -Preßlinge gemessen wurde. ($\Delta H_{\text{Einkr.}} = 35 \pm 3$ (Kcal/Mol)) ($\Delta H_{\text{Preß.}} = 58 \pm 6$ (Kcal/Mol))

Es läßt sich jedoch nicht ausschließen, daß auch ein Unterschied in der chemischen Natur des PbS, z. B. eine unterschiedliche Abweichung von der Stöchiometrie, zum Unterschied in den Aktivierungsenthalpien mit beiträgt.

Aus der mit der Mikrosonde festgestellten Schichtenfolge PbS/CdS/PbO/CdO für die getemperten Proben folgt, daß die Reaktion durch gegenseitige Kationendiffusion zustande

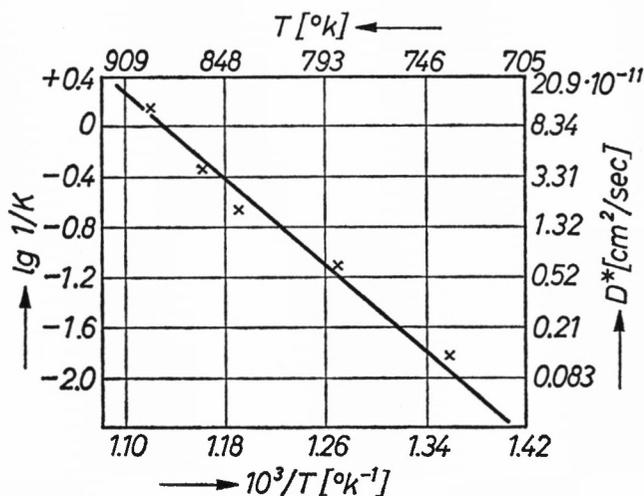


Abb. 40. Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie der Reaktion $\text{PbS}_{\text{Einkr.}} + \text{CdO} = \text{PbO} + \text{CdS}$, D^* = formaler Diffusionskoeffizient der Reaktion (Einzelheiten hierzu siehe [11])

kommt. Man hat sich den Reaktionsablauf daher so vorzustellen, daß zu Beginn der Reaktion ein Austausch der Kationen über die Phasengrenze zwischen PbS und CdO hinweg erfolgt. Sobald die Löslichkeiten von CdS in PbS bzw. von PbO in CdO überschritten sind, kommt es zur Ausscheidung der Produktphasen, und zwar auf der Sulfidseite der ursprünglichen Phasengrenze zur Ausscheidung der CdS-Schicht und auf der Oxidseite zur Ausscheidung der PbO-Schicht. Die Löslichkeit von PbO in CdO ist sehr gering, während sich in PbS mehr als 5 Mol-% CdS lösen. (Es war nämlich möglich, CdS-dotierte PbS-Einkristalle zu züchten, für die sich ein Wert von $c_{\text{CdS}}^{(\text{Cd}, \text{Pb})\text{S}} = 0,032$ ergab, was einem Gehalt von 5,2 Mol-% CdS in PbS entspricht.) Im Verlauf der Reaktion wachsen nun diese beiden Reaktionsschichten auf Kosten der Ausgangsphasen, wobei die Cd^{++} -Ionen durch das PbO hindurch und die Pb^{++} -Ionen durch das CdS hindurch nachgeliefert werden.

Bei Reaktionstemperaturen von 500° C oder höher erhält man bei der doppelten Umsetzung zwischen einem PbS-Preßling und einer CdO-Matrix mehr als zwei Reaktionsschichten. Dies läßt darauf schließen, daß nun auch Anionendiffusion am Reaktionsablauf beteiligt ist. In Abb. 41a, b sind die Scanning-Profile für S und Cd bzw. Pb und Cd einer solchen Probe eingezeichnet. Die Probe wurde 2 Stunden bei 500° C getempert.

Zur Ausbildung solcher mehrfacher Reaktionsschichten kommt es, wenn an der Phasengrenze zwischen den Reaktionsprodukten CdS und PbO ein Anionenaustausch stattfindet. Da nämlich CdS an der Phasengrenze zum PbO noch eine relativ hohe Pb-Konzentration enthält, führt eine Eindiffusion von Sauerstoffionen rasch zu einer Übersättigung der CdS-

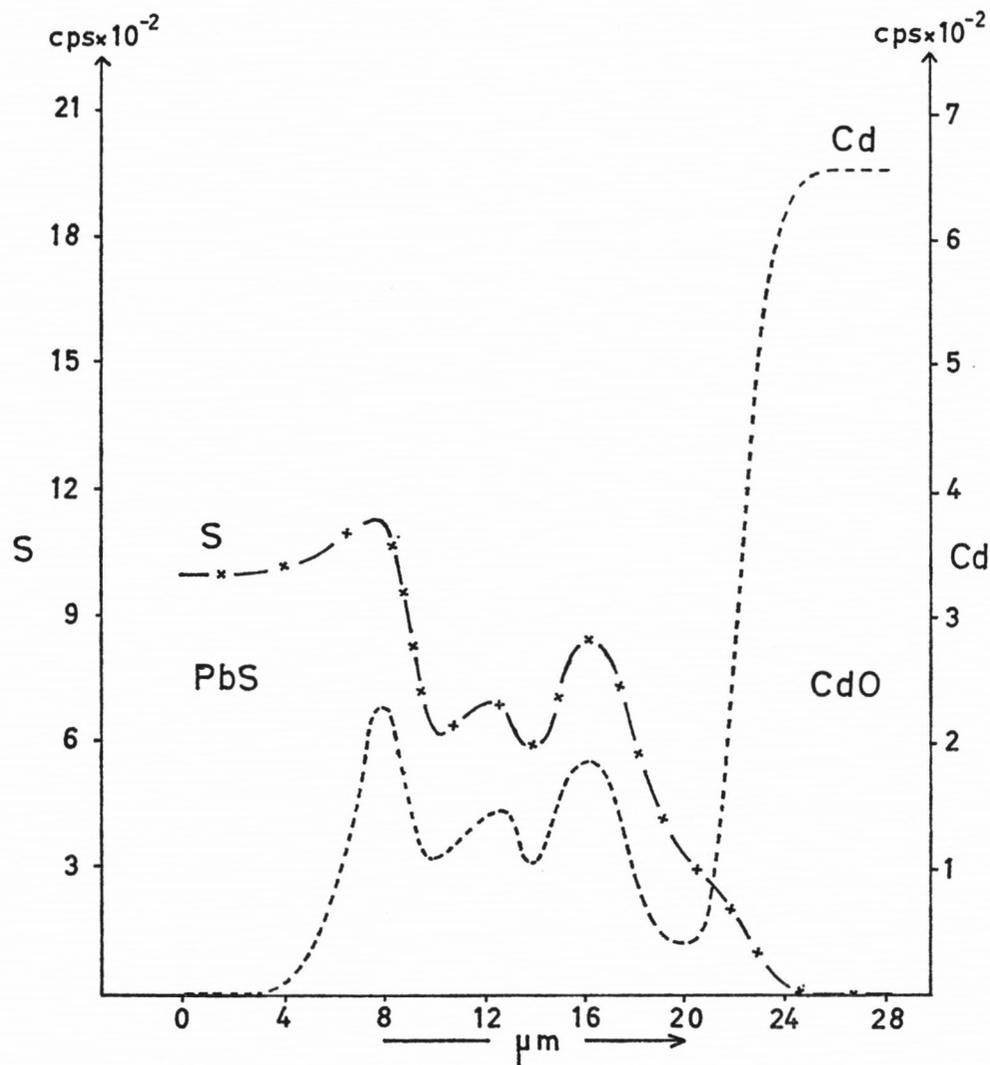


Abb. 41a. Line-Scanning-Profil für Cd und S im System CdO/PbS, (2 h, 500° C)

Phase an PbO und damit zur Ausscheidung von PbO. Entsprechend kommt es in der PbO-Phase zur Ausscheidung von CdS. Daß die Entstehung dieser sekundären Schichten an der Phasengrenze zwischen den Reaktionsprodukten und nicht etwa an den Phasengrenzen PbS/CdS bzw. PbO/CdO stattfindet, folgt daraus, daß auch bei mehrfachen Reaktionsschichten stets der PbS-Phase eine CdS-Schicht und der CdO-Phase eine PbO-Schicht benachbart ist.

β) Wie schon erwähnt wurde (87b), ergibt sich für die doppelte Umsetzung



eine sehr kleine positive Standard-Reaktionsenthalpie. Da außerdem die Standard-Reaktionsentropie negativ ist, wäre zu erwarten, daß auch bei hohen Temperaturen (450 bis 600° C) das Gleichgewicht auf der Seite von PbSe und CdO liegt ($P < 1$). Im Experiment erhält man jedoch nur dann eine Reaktionsschicht, wenn man von PbSe und CdO, nicht aber, wenn man von PbO und CdSe ausgeht. Möglicherweise wird diese Verschiebung des Gleichgewichts

auf die rechte Seite der obigen Gleichung durch eine hohe Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen verursacht; wahrscheinlicher ist jedoch, daß die in der Literatur angegebenen thermochemischen Daten, vor allem der Selenide, mit einem zu großen Fehler behaftet sind, um daraus Reaktionsenthalpien mit der erforderlichen Genauigkeit von $\pm 0,5$ (Kcal/Formelumsatz) berechnen zu können.

Die Reaktion (β) zeigt ein ähnliches Verhalten wie Reaktion (α). Auch hier besteht eine starke Tendenz zur Ausbildung getrennter Reaktionsschichten. Dabei ist der PbSe-Phase

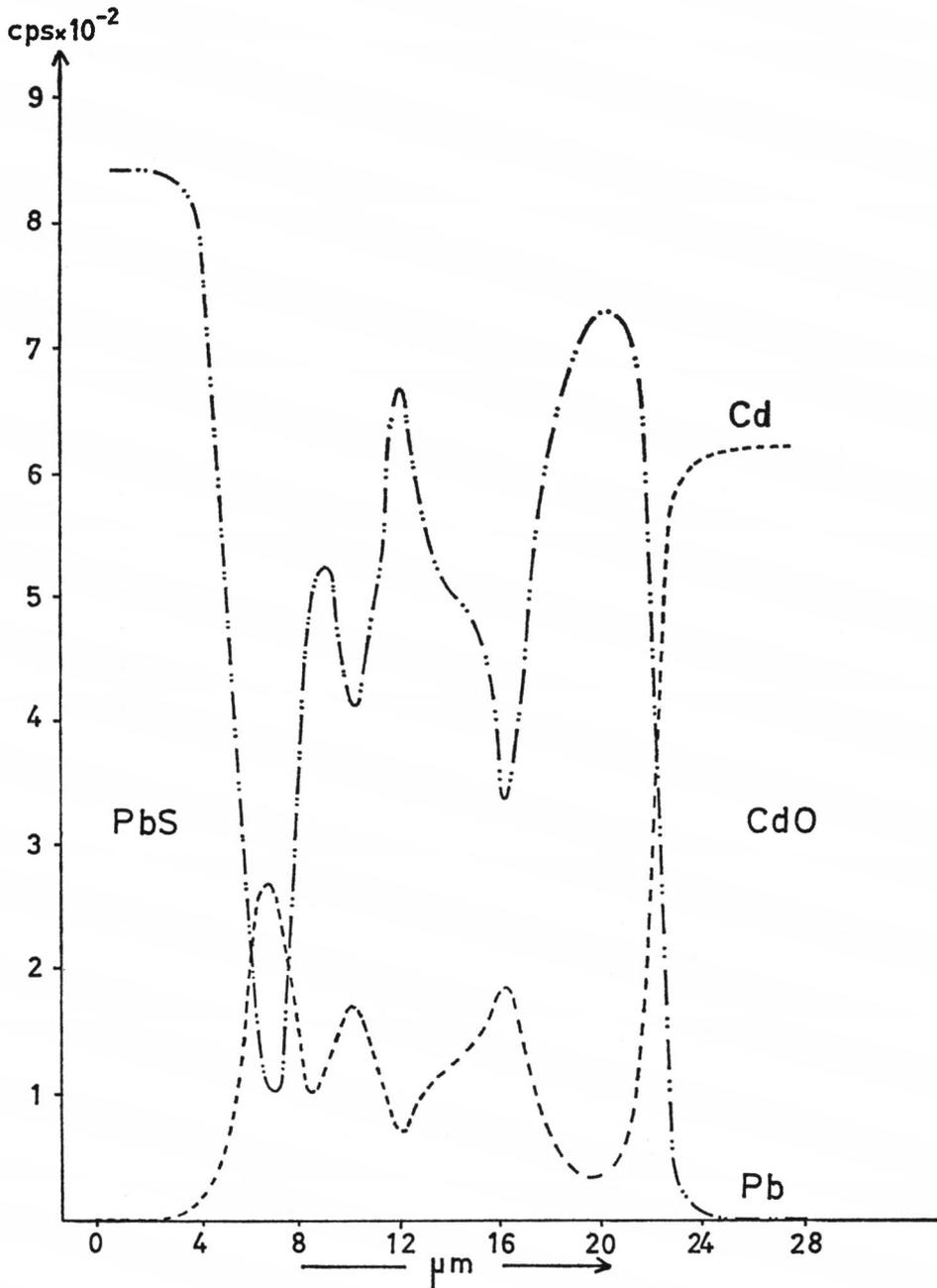


Abb. 41 b. Line-Scanning-Profile für Cd und Pb im System CdO/PbS, (2 h, 500° C)

stets eine vorwiegend aus CdSe bestehende Schicht benachbart. Eine völlige Trennung der Reaktionsprodukte ist jedoch im Gegensatz zu Reaktion (α) bei diesem System auch bei den tieferen Temperaturen (445°C) nicht zu beobachten, da die Se^{2-} -Anionen noch wesentlich beweglicher als die S^{2-} -Anionen zu sein scheinen. Dies führt dazu, daß man bei längeren Temperzeiten ($t \geq 4\text{ h}$) überhaupt keine Schichtentrennung mehr erhält, sondern nur noch eine einzige Mischschicht nachweisen kann. In Abb. 42, Tafel II ist ein mit der Mikrosonde aufgenommenes Backscatter-Elektronenbild (Composition-Schaltung) einer solchen Schicht wiedergegeben.

Über den Sauerstoffgehalt dieser Schichten kann leider nichts ausgesagt werden, da es uns nicht gelungen ist, Scanning-Profile für Sauerstoff in diesem System zu messen. In Abb. 43 sind die Scanning-Profile für Cd, Pb und Se für eine Probe, die 1 Stunde bei 615°C getempert wurde, wiedergegeben. Während sich an die PbSe-Phase eine schmale CdSe-Schicht anschließt, besteht der übrige Teil der Reaktionsschicht aus einer mikrokristallinen Mischung der beiden Reaktionsprodukte.

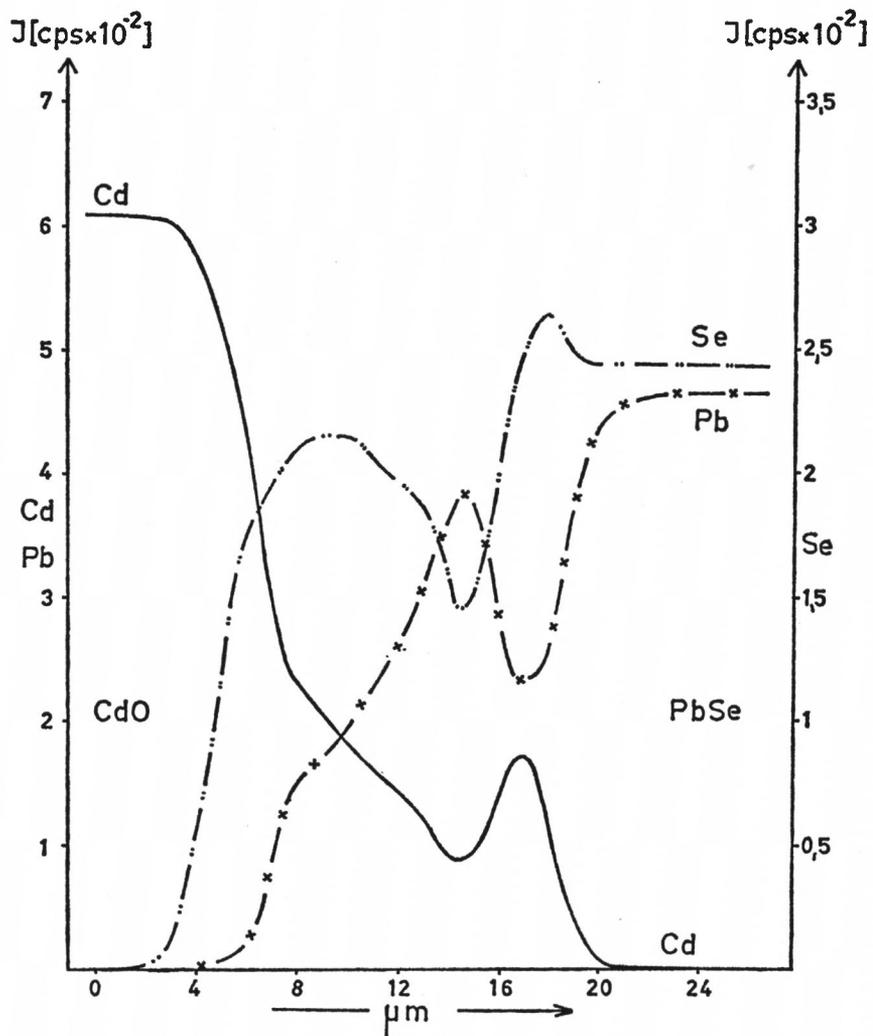
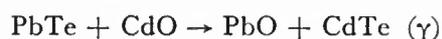


Abb. 43. Line-Scanning-Profile für Cd, Pb und Se im System CdO/PbSe, (1 h, 615°C)

γ) Bei der doppelten Umsetzung



scheint die freie Reaktionsenthalpie bei 500° C ziemlich nahe beim Wert Null zu liegen. Man erhält bei dieser Temperatur nämlich sowohl dann eine Reaktionsschicht, wenn man von PbTe und CdO ausgeht, als auch wenn man von PbO und CdTe ausgeht.

Im ersten Fall (4 h, 500° C) erhält man eine CdTe-Schicht, in der sich Pb-haltige Ausscheidungen befinden, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um PbO handelt (Abb. 44). Diese „PbO“-Ausscheidungen befinden sich vorwiegend in der direkten Nachbarschaft der CdO-Phase und lagern sich bisweilen zu zusammenhängenden Schichten zusammen.

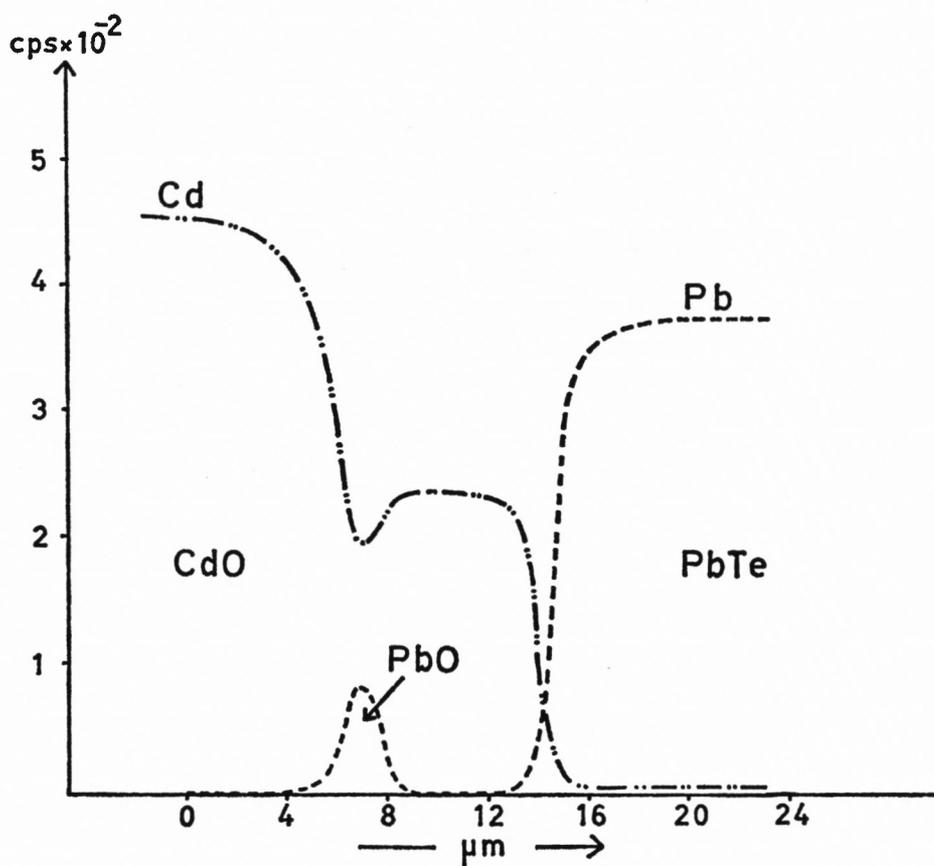


Abb. 44. Line-Scanning-Profil für Cd und Pb im System CdO/PbTe, (4 h, 500° C), mit CdTe-Schicht und PbO-Ausscheidungen

Die umgekehrte Reaktion (15 min, 500° C) zwischen PbO und CdTe läuft hingegen nicht nach der obigen Umsatzgleichung ab. Man erhält in diesem Fall nämlich zwei verschiedene Reaktionsschichten (Abb. 45), die beide sowohl Pb als auch Te enthalten. Bei der dem CdTe benachbarten Schicht handelt es sich, wie aus dem Verhältnis der Te-Intensitäten zu schließen ist, im wesentlichen um PbTe.

$$I_{\text{Te}}^{\text{CdTe}} / I_{\text{Te}}^{\text{Schicht}} = 1,5 \text{ bis } 1,4; \quad c_{\text{Te}}^{\text{CdTe}} / c_{\text{Te}}^{\text{PbTe}} = 1,45$$

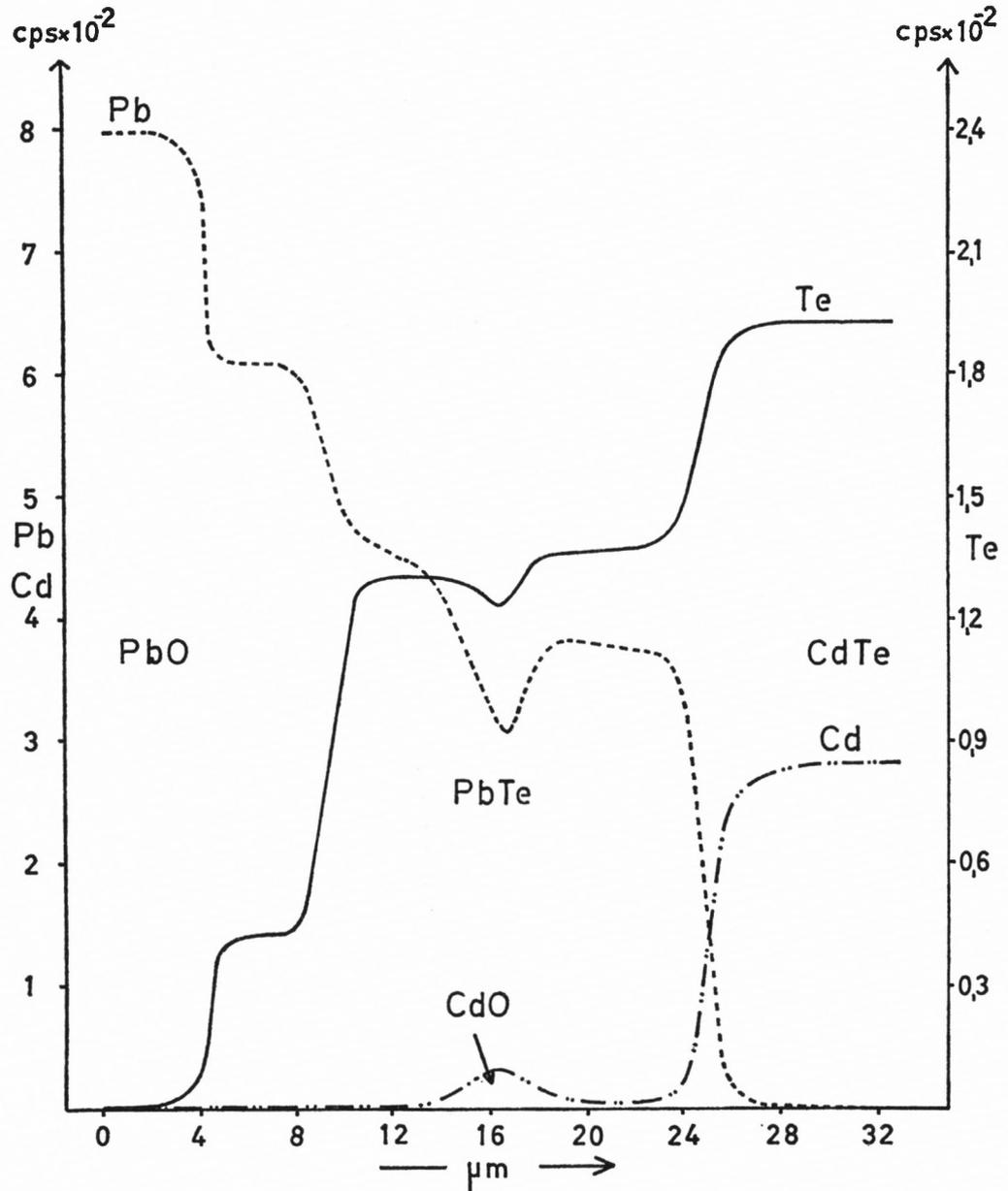


Abb. 45. Line-Scanning-Profil für Pb, Cd und Te im System PbO/CdTe, (15 min, 500° C)

Wie aus den Scanning-Profilen für Pb und Cd zu entnehmen ist, sind in diese Schicht Cd-reiche Ausscheidungen eingelagert, bei denen es sich um CdO handeln dürfte. Auch die Schicht selbst enthält noch etwas Cadmium.

Neben dieser PbTe-Schicht erhält man in der Nachbarschaft der PbO-Phase außerdem eine optisch isotrope, schlecht leitende Reaktionsschicht mit einem wesentlich höheren Pb-Gehalt, in der ein Teil des Sauerstoffs durch Tellur ersetzt ist. Der Cd-Gehalt dieser Schicht liegt unter 2%.

In Abb. 46, Tafel II wird eine Mikroskop-Aufnahme dieser Reaktionsschichten gezeigt. Bei der hellen Schicht handelt es sich um die PbTe-Phase, in der die dunklen CdO-Aus-

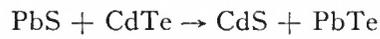
scheidungen zu erkennen sind. Die schmalere, dunkle Schicht ist die mit dem höheren Pb-Gehalt.

Auffallend ist, daß die Reaktion zwischen PbO und CdTe wesentlich rascher verläuft als die Reaktion zwischen PbTe und CdO

Bei Temperaturen über 500° C kann nur noch die Reaktion zwischen PbO und CdTe beobachtet werden.

b) Die Reaktion zwischen PbS und CdTe

Für die doppelte Umsetzung



$$\Delta H_R^{298} = -4,9 \text{ (Kcal/Mol)}; \quad \Delta S_R^{298} = -1,0 \cdot 10^{-3} \text{ (Kcal/Mol} \cdot \text{grad)}$$

ergibt sich aufgrund der verfügbaren thermochemischen Daten [34] eine freie Standard-Reaktionsenthalpie von $\Delta G_R^{298} = -4,6 \text{ (Kcal/Mol)}$. Es ist daher zu erwarten, daß die Reaktion tatsächlich in der angegebenen Richtung abläuft. Die Reaktion setzt schon bei wesentlich tieferen Temperaturen als in den bisher beschriebenen Systemen ein.

In Abb. 47 sind die Scanning-Profile für Cd, Pb und S von einer Probe, die 95 min bei 335° C getempert wurde, wiedergegeben. Man sieht, daß bei diesen äußerst schmalen, nur

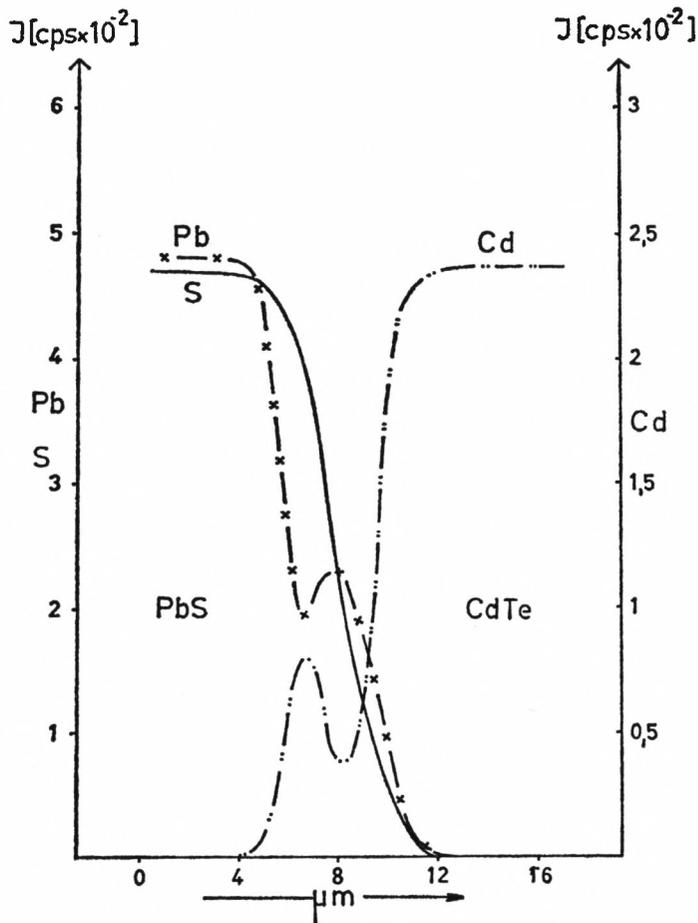


Abb. 47. Line-Scanning-Profil für Cd, Pb und S im System PbS/CdTe, (95 min, 335° C)

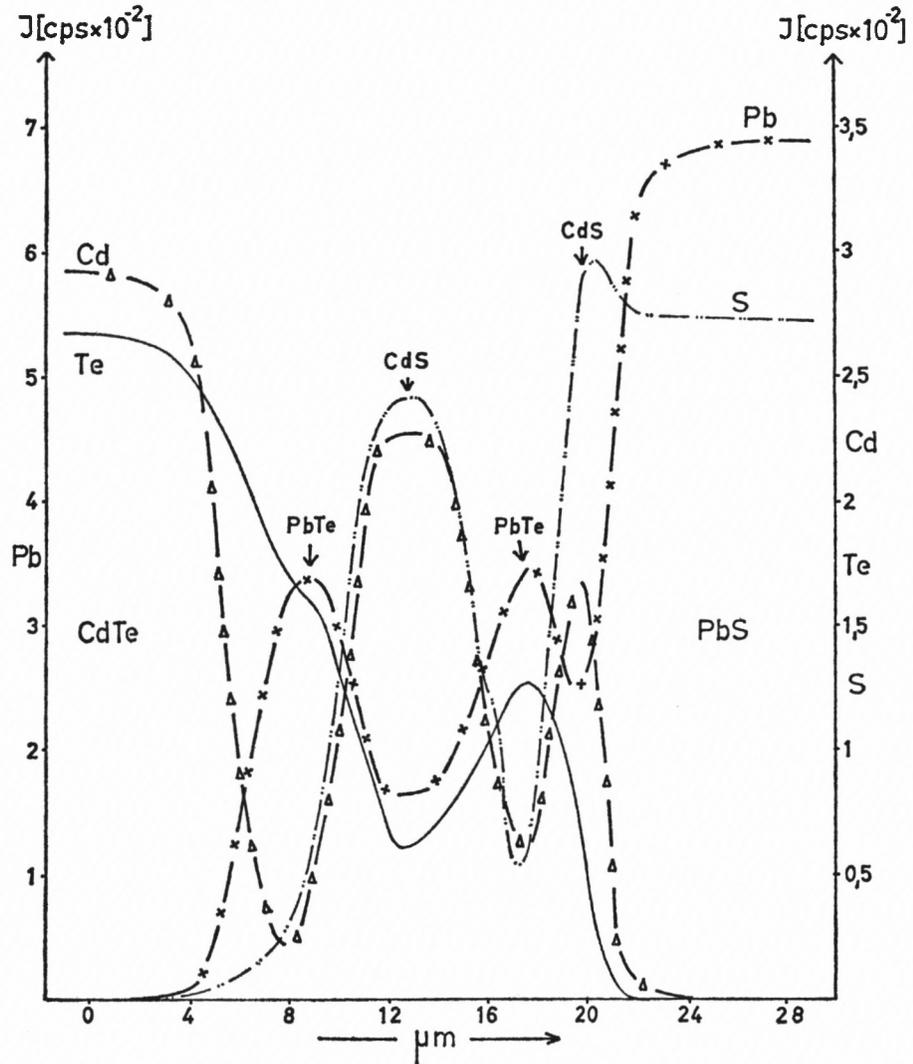


Abb. 50. Line-Scanning-Profil für Pb, Cd, S und Te im System PbS/CdTe, (40 min, 454° C)

3 bis 4 μm breiten Reaktionsschichten eine deutliche Tendenz zur Aufspaltung in zwei getrennte Produktphasen vorhanden ist, und zwar derart, daß sich die Schicht, die im wesentlichen aus CdS besteht und die sich in der Mikrosonde durch eine gelbe Lumineszenz bemerkbar macht, an die PbS-Phase anschließt. Die im wesentlichen aus PbTe bestehende Schicht ist hingegen der CdTe-Phase benachbart. Aus diesem Sachverhalt kann auf eine gegenseitige Kationendiffusion geschlossen werden. Aus dem S-Profil folgt aber, daß auch bei dieser tiefen Temperatur schon eine Anionendiffusion vorhanden ist.

Mit steigender Temperatur gewinnt die Anionendiffusion immer mehr an Gewicht, und dies führt, wie nun schon mehrfach an anderen Systemen erörtert wurde, zu einer Aufspaltung in mehrere Teilschichten. Dabei besteht auch in diesem Fall die ans PbS angrenzende Schicht meist aus CdS und die ans CdTe anschließende Schicht stets aus PbTe. Der zwischen diesen beiden Randschichten liegende Bereich besteht aus einer PbTe-Matrix, in die CdS-Ausscheidungen eingelagert sind (Abb. 48 und 49, Tafel II). Mit wachsender Reaktionszeit wächst dieser mittlere Bereich, während die Randschichten ungefähr gleich dick bleiben.

In Abb. 50 sind die Profile für Pb, Cd, S und Te eingezeichnet, die an einer 40 min bei 454° C getemperten Probe gemessen wurden. Den Profilen ist zu entnehmen, daß es sich bei den Produktphasen tatsächlich im wesentlichen um CdS und PbTe handelt.

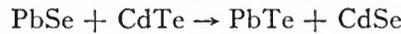
Daß die Ausscheidungen in der PbTe-Matrix aus CdS bestehen, läßt sich auch recht deutlich anhand der elementspezifischen Scanning-Bilder der Reaktionsschicht für Cd und S zeigen, die in Abb. 51a und b (Tafel III) einzeln und in Abb. 51c (Tafel III) übereinanderkopiert zu sehen sind.

Es zeigt sich also auch bei dieser Reaktion, daß bei gleichzeitiger Kationen- und Anionendiffusion eine Trennung der Reaktionsprodukte in nur zwei Teilschichten verhindert wird und daß sich statt dessen – von den schmalen Randschichten abgesehen – eine mikrokristalline Mischung der beiden Produktphasen ausbildet.

Eine kinetische Untersuchung dieser Reaktion mit PbS-Einkristallen führt im Temperaturbereich zwischen 400 und 450° C zu einer Aktivierungsenthalpie von 20 ± 2 (Kcal/Mol), wobei auch hier der Ablauf der Reaktion recht gut durch einen parabolischen Verlauf beschrieben werden kann (Abb. 52).

c) Die Reaktion zwischen PbSe und CdTe

Über die Richtung, in der die doppelte Umsetzung



$$\Delta H_R^{298} = -0,6 \text{ (Kcal/Mol)}; \quad \Delta S_R^{298} = -0,38 \cdot 10^{-3} \text{ (Kcal/Mol} \cdot \text{grad)}$$

bei höheren Temperaturen ablaufen müßte, kann aufgrund der sehr kleinen freien Standard-Reaktionsenthalpie nichts ausgesagt werden ($\Delta G_R^{298} = -0,5$ (Kcal/Mol)). Auf jeden Fall

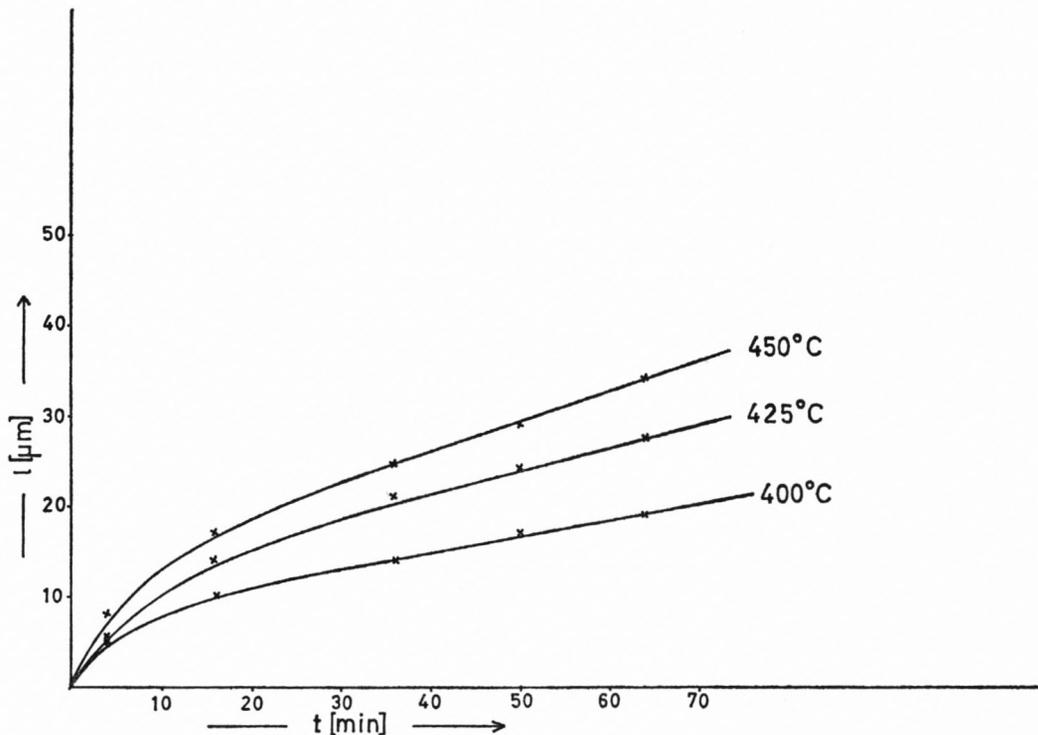


Abb. 52. Reaktionsisothermen aus Schichtdickenmessungen für die doppelte Umsetzung zwischen PbS_{Einkr.} und CdTe, l = Dicke der Reaktionsschicht, t = Reaktionszeit

handelt es sich – vorausgesetzt, daß die thermochemischen Daten keine allzu großen Fehler aufweisen – um eine typische Gleichgewichtsreaktion.

In Abb. 53 sind die Scanning-Profile einer CdTe/PbSe-Probe, die 2 Stunden bei 445° C getempert wurde, wiedergegeben. Optisch kann an dieser Probe keine Reaktionsschicht beobachtet werden, und auch die Scanning-Profile lassen für Pb und Cd nur eine sehr geringe

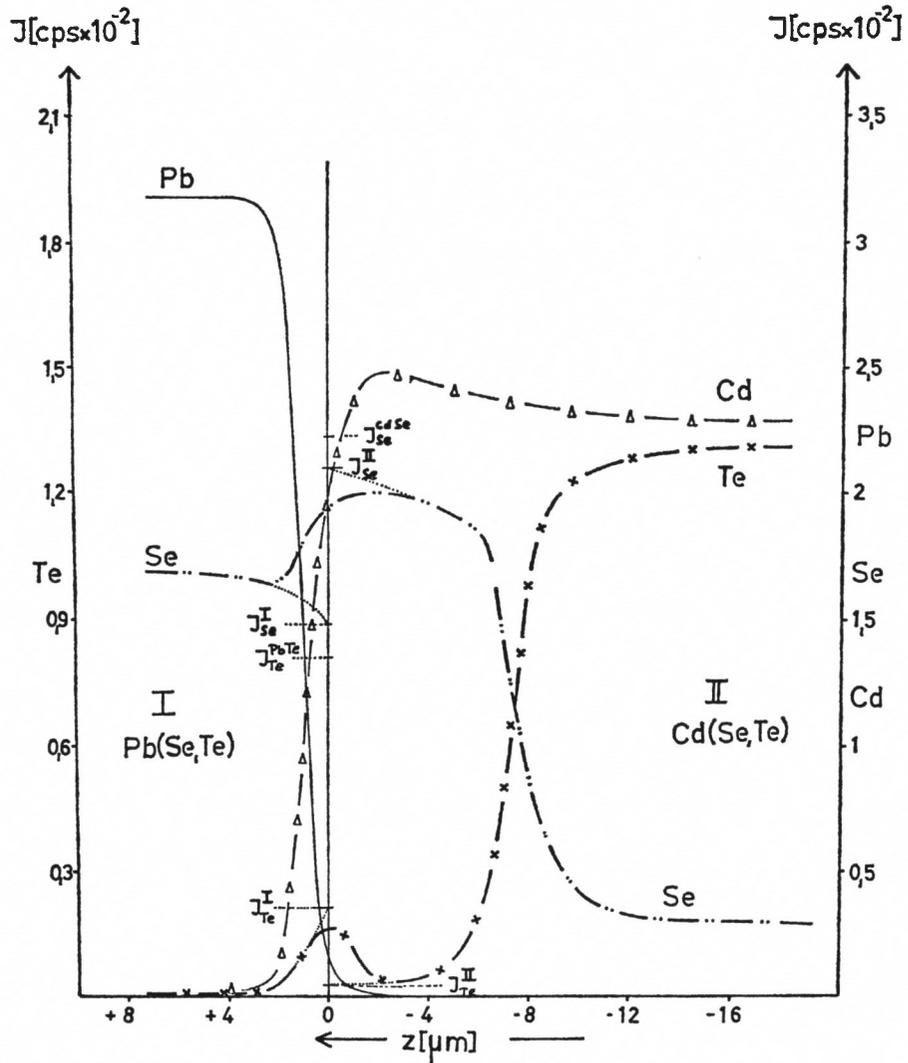


Abb. 53. Line-Scanning-Profile für Cd, Pb, Se und Te im System CdTe/PbSe, (2 h, 445° C),
 $z = 0$ ursprüngliche Phasengrenze, \cdots extrapolierter Kurvenverlauf

Diffusion erkennen. Der ziemlich scharfe Konzentrationssprung für Pb und Cd fällt mit der optisch wahrnehmbaren Phasengrenze zusammen. Der Übergang von der Selenid- in die Telluridphase erfolgt aber überraschenderweise nicht an der optischen Phasengrenze, sondern ca. 8 μm davon entfernt in der ursprünglichen CdTe-Phase. Der Grund dafür liegt in der vergleichsweise hohen Diffusionsgeschwindigkeit von Te und Se in beiden Phasen. In Abb. 54 sind die Scanning-Profile für Se und Te im Mischkristall $\text{Pb}(\text{Se}, \text{Te})$ wiedergegeben.

Bezüglich der Interdiffusionskoeffizienten für Se und Te im Mischkristall Cd(Se, Te) siehe Abb. 22.

Die Reaktion zwischen CdTe und PbSe kommt durch einen Anionenaustausch an der Phasengrenze zustande, wobei die Konzentrationen an der Phasengrenze wiederum durch die Bedingung des lokalen Gleichgewichts an dieser Stelle vorgeschrieben sind. Da sowohl der Mischkristall Cd(Se, Te) als auch der Mischkristall Pb(Se, Te) eine lückenlose Misch-

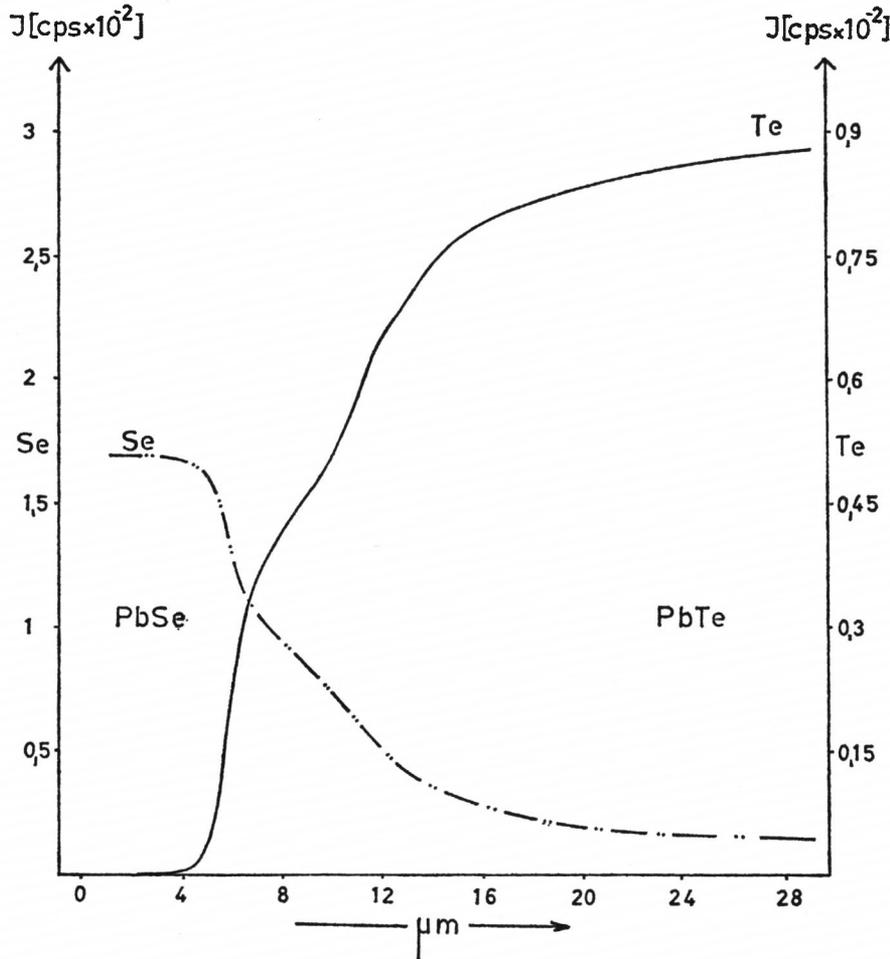


Abb. 54. Line-Scanning-Profile für Se und Te in der Mischphase Pb(Se, Te), (2 h, 400° C)

kristallreihe bilden, kommt es nicht zur Ausbildung von neuen Phasengrenzen zwischen den Reaktionsprodukten und den Ausgangssubstanzen. Man erhält vielmehr in der Cd-Mischphase einen kontinuierlichen Übergang von einer Se-reichen Phase zu einer Te-reichen Phase, wobei das steile Konzentrationsgefälle zwischen $c_{Se}^{Cd(Se, Te)} \approx 0,85$ und $c_{Se}^{Cd(Se, Te)} \approx 0,2$ auf einen in diesem Bereich wesentlich kleineren Diffusionskoeffizienten als im übrigen Konzentrationsbereich hinweist. Ein solches Minimum im Verlauf der Diffusionskoeffizienten bei der relativ niedrigen Temperatur von 445° C ist auch zu erwarten, da selbst bei 500 °C am Mischkristall Cd(Se, Te) schon ein Minimum in den Diffusionskoeffizienten zu beobachten ist (Abb. 22).

Da in der Pb(Se, Te)-Mischphase ein sehr hoher Diffusionskoeffizient herrscht (siehe Abb. 54), ist die Te-Konzentration bereits in 4 μm Entfernung von der Phasengrenze auf $c_{\text{Te}}^{\text{Pb(Se, Te)}} \approx 0,03$ abgefallen.

Geht man von PbTe und CdSe als Ausgangsphasen aus (Abb. 55), so erhält man, was die Cd- und Pb-Profile betrifft, genau die gleichen Verhältnisse wie zuvor. Die Anionendiffusion in der Cd(Se, Te)-Phase ist hier jedoch wesentlich langsamer, da man es hier ja durchweg mit einer Se-reichen Phase zu tun hat. Die Anionendiffusion in der Te-reichen Pb(Se, Te)-Phase ist jedoch in Übereinstimmung mit den Messungen am isolierten Mischkristall (Abb. 54) sehr groß. Aus diesen Ergebnissen (Abb. 53 und 55) folgt, daß es sich bei diesem System tatsächlich um eine echte Gleichgewichtsreaktion handelt.

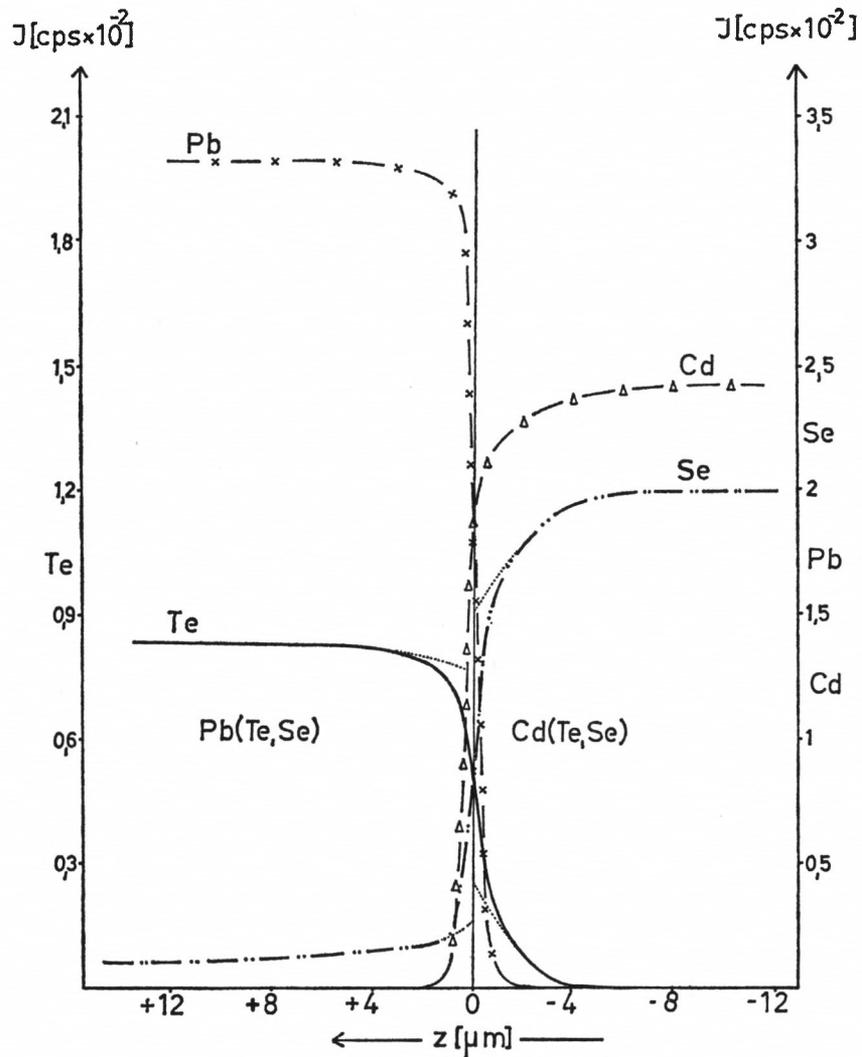


Abb. 55. Line-Scanning-Profile für Cd, Pb, Se und Te im System CdSe/PbTe, (2 h, 445° C), $z = 0$ Phasengrenze

Kapitel III

Systematik der doppelten Umsetzungen

Eine Klassifizierung der doppelten Umsetzungen kann am besten anhand der Anzahl verschiedener fester Phasen, die während der Reaktion vorliegen, vorgenommen werden.

1. Faßt man den Begriff der doppelten Umsetzung so weit, wie es in Kapitel I, Abschnitt C 1 geschehen ist, so liegt der einfachste Fall dann vor, wenn zwischen den Phasen I und II nur ein Austausch von K_1 gegen K_2 bei gleichem A in beiden Phasen oder von A_1 gegen A_2 bei gleichem K in beiden Phasen erfolgt. Besteht zwischen den Ausgangskomponenten K_1A und K_2A bzw. KA_1 und KA_2 vollständige Mischbarkeit, so verschwindet bei der Temperung die Phasengrenze, und man erhält ein einphasiges System; anderenfalls erhält man an der Phasengrenze einen der Breite der Mischungslücke entsprechenden Konzentrationsprung. In beiden Fällen handelt es sich jedoch um ein reines Diffusionsproblem. Diese Fälle wurden ausführlich in Abschnitt II D behandelt.

2. Der nächst komplizierte Fall ist der, daß der Austausch zwischen zwei Phasen erfolgt, die sowohl verschiedene Kationen als auch verschiedene Anionen besitzen, bei denen sich aber die Reaktionsprodukte in den Ausgangsphasen lösen, so daß keine neuen Produktphasen entstehen. Dies war, wie wir gesehen haben, bei den Reaktionen zwischen CdS und ZnSe bzw. ZnTe sowie bei der Reaktion zwischen PbSe und CdTe eindeutig der Fall. In den ersten beiden Systemen entstanden die Mischphasen in erster Linie durch den Austausch von Zn und Cd zwischen den Ausgangsphasen. (Daß sich innerhalb der Selenidphase noch eine zweite Phasengrenze ausbildet, ist hier von untergeordneter Bedeutung, da die Mischungslücke zwischen diesen beiden Selenidmischphasen nur 2,5% beträgt.) Der Austausch der Chalkogene war hingegen, vor allem im Falle der Reaktion zwischen CdS und ZnTe, wesentlich schwächer.

Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse im System PbSe/CdTe. Hier sind es vor allem Se und Te, die zwischen den Phasen I und II austauschen, während Pb und Cd kaum eine Verschiebung erfahren. Daß hier Se und Te austauschen können, liegt vor allem daran, daß es sich bei PbSe und CdTe um Kristalle mit stark kovalentem Bindungsanteil handelt. Die Ionizität und die effektive Ladung q sind nämlich in beiden Fällen sehr gering [23].

$$\lambda_{\text{CdTe}} = 0,55; \quad q_{\text{CdTe}} = 0,19; \quad \lambda_{\text{PbSe}} = 0,46; \quad q_{\text{PbSe}} = 0,39.$$

Da aber die kovalenten Bindungsradien bei tetraedrischer Koordination für Se und Te kleiner sind als die für Pb und Cd, ist zu erwarten, daß sie auch beweglicher sein werden als letztere.

$$r_{\text{Se}} = 1,14 \text{ \AA}; \quad r_{\text{Te}} = 1,32 \text{ \AA}; \quad r_{\text{Cd}} = 1,48 \text{ \AA}; \quad r_{\text{Pb}} = 1,46 \text{ \AA}. \quad [36]$$

Im Gegensatz dazu ist die effektive Ladung im CdS und im ZnS wesentlich höher [23], $q_{\text{CdS}} = 0,97$ und $q_{\text{ZnS}} = 1,06$, so daß man es hier mit einem wesentlich höheren ionogenen Bindungsanteil zu tun hat. Aus den Ionenradien [36]

$$r_{\text{S}^{--}} = 1,84 \text{ \AA}; \quad r_{\text{Cd}^{++}} = 0,97 \text{ \AA}; \quad r_{\text{Zn}^{++}} = 0,74 \text{ \AA}$$

folgt dann aber, daß die Kationen im Sulfidmischkristall wesentlich beweglicher sein müssen als die Anionen.

Eine Komplikation der hier beschriebenen Verhältnisse tritt dann auf, wenn die Beweglichkeiten der Kationen und der Anionen in der gleichen Größenordnung liegen. Dieser Fall tritt bei der Reaktion zwischen CdSe und ZnTe ein. Man erhält hier zwar mehrere Phasengrenzen, aber diese spielen alle die gleiche Rolle wie die ursprüngliche Phasengrenze; sie trennen Se-reiche Mischphasen von Te-reichen Mischphasen. Da alle vier Systeme ZnSe/ZnTe, CdSe/CdTe, ZnTe/CdTe und ZnSe/CdSe bis auf eine sehr kleine Lücke im letzten System eine vollständige Mischbarkeit zeigen, bildet die Mischphase $(\text{Zn,Cd})(\text{Se,Te})$ im Phasendiagramm Zn, Cd, Se, Te, sofern die Stöchiometrie gewahrt bleibt, einen zusammenhängenden ebenen Bereich, der eine mehr oder weniger breite Mischungslücke umschließt (Abb. 56).

Alle Bereiche I bis VI in Abb. 33 können daher, obwohl sie zum Teil durch Phasengrenzen voneinander getrennt sind, als zur gleichen Mischphase gehörig betrachtet werden.

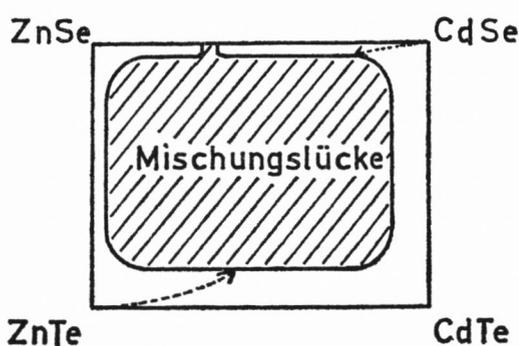


Abb. 56. Schematische Darstellung des Phasendiagramms ZnTe/CdTe/CdSe/ZnSe
 Reaktionsweg bis zur Ausbildung der neuen Phasengrenzen; Ausgangssubstanzen: ZnTe und CdSe

3. Nach den Reaktionen, bei denen sich ausschließlich Mischphasen bilden, sind nun die Reaktionen zu behandeln, bei denen *eine* Produktphase ausfällt. Dies ist der Fall bei den Reaktionen zwischen CdO und Zn-Chalkogeniden. Hier bildet sich das entstehende ZnO – wegen seiner Unlöslichkeit im CdO – stets als neue Phase aus, während sich das gleichzeitig entstehende Cd-Chalkogenid in der Zn-Chalkogenid-Phase auflöst und zur Bildung einer $(\text{Zn,Cd})\text{A}$ -Mischzone Anlaß gibt.

4. Der vierte und letzte Fall ist der, daß sich *zwei* neue Produktphasen ausbilden. Dies konnte bei allen Reaktionen zwischen CdO und Pb-Chalkogeniden sowie bei der Reaktion zwischen PbS und CdTe beobachtet werden.

Während sich bei tiefen Temperaturen und nicht allzulangen Temperzeiten im allgemeinen zwei parallel zu der ursprünglichen Phasengrenze gelagerte Produktschichten ausbilden, steigt mit wachsender Reaktionstemperatur die Tendenz zur Ausbildung komplizierter Reaktionsschichten. Die Ursache dafür liegt in der mit steigender Temperatur rasch zunehmenden Beweglichkeiten der Chalkogen-Atome in den Pb-Chalkogeniden. Bei höheren Temperaturen erhält man daher neben den beiden durchgehenden anfänglichen Reaktionsschichten, die hier meist an den Rändern der eigentlichen Reaktionsschicht erhalten bleiben, zuerst eine Reihe von sekundären Schichten, die mit wachsender Reaktionszeit und mit weiter steigender Reaktionstemperatur in ein mikrokristallines Gefüge der beiden Reaktionsprodukte übergehen.

Während das JOST'sche Modell [9], das die Ausbildung zweier getrennter, parallel zur ursprünglichen Phasengrenze gelagerter Produktschichten verlangt, von uns am Beispiel der Reaktion zwischen PbS und CdO eindeutig bewiesen werden konnte, war es uns in keinem der beschriebenen Fälle möglich, den WAGNER'schen Kreisstrom-Mechanismus [10] zu bestätigen. Dieser Mechanismus verlangt nämlich, daß sich die Reaktionsprodukte im Idealfall in Lamellen senkrecht zur ursprünglichen Phasengrenze abscheiden sollen (Abb. 5c).

Kapitel IV

Kritik der Pulverreaktionen

Die Methode der Pulverreaktion ist das in der Festkörper-Chemie weitaus am häufigsten angewandte Verfahren zur Bestimmung der Kinetik von Feststoffreaktionen. Um den Reaktionsumsatz in Abhängigkeit von der Zeit zu ermitteln, werden dabei die verschiedensten Meßmethoden, wie z. B. Lösungskalorimetrie [24], Röntgenbeugung, Messung des optischen Reflexionsvermögens [39] oder chemische Analyse, eingesetzt.

Will man aus solchen Messungen an Pulverreaktionen kinetische Daten ableiten, so ist dies grundsätzlich nur dann eindeutig möglich, wenn man über eine genaue Kenntnis der mikroskopischen Geometrie der Probe verfügt. D. h. man muß bei einer Mischprobe mit statistischer Verteilung der Körner noch über folgende Größen Bescheid wissen:

1. Korngrößenverteilung aller Komponenten,
2. geometrische Gestalt der Körner,
3. Packungsdichte der Mischung.

Durch 1. und 2. wird die Phasengrenzfläche der einzelnen Komponenten festgelegt, während 3. für die Berührungsfläche zwischen diesen Komponenten ausschlaggebend ist.

Selbst wenn zwischen den Reaktionsprodukten und den Ausgangsstoffen eine Mischbarkeit nicht berücksichtigt zu werden braucht, ist es äußerst schwierig, einen zuverlässigen kinetischen Ansatz zu machen, da in den seltensten Fällen wirklich mit kugelförmigen Teilchen gerechnet werden kann. Wie man bei mikroskopischer Betrachtung angeschliffener Mischproben sehen kann, besitzen gerade Körner mittlerer Größe (5 bis 50 μm \varnothing) meist sehr schön ausgebildete Spaltflächen.

Voraussetzung für die Aufstellung eines brauchbaren kinetischen Ansatzes ist ferner, daß die Packungsdichte sehr hoch ist ($\geq 90\%$), da die Berührungsfläche zwischen den Komponenten sonst wesentlich kleiner ist als die Phasengrenzflächen der einzelnen Komponenten. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann der Materietransport vorwiegend durch Oberflächendiffusion und Sublimation zwischen den Komponenten erfolgen, anstatt, wie in den kinetischen Ansätzen meist angenommen wird, durch Volumendiffusion.

Noch wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten eine nicht zu vernachlässigende Mischbarkeit besteht. In diesen Fällen wird die Kinetik nämlich nicht nur durch die zeitliche Veränderung der Reaktions-schichtdicke und der Berührungsfläche zwischen den Komponenten, sondern auch durch das Konzentrationsgefälle im Mischkristall mitbestimmt.

In Abb. 57 sind die Scanning-Profile für die Reaktion zwischen CdO und ZnTe gezeigt, und zwar handelt es sich um eine Aufnahme, die quer über ein Telluridkriställchen ($\varnothing \approx 12 \mu\text{m}$) gefahren wurde. Die Abb. 58a und b, Tafel III zeigen außerdem noch die element-spezifischen Scanning-Bilder von solchen (Zn,Cd)Te-Kriställchen für Zn und Cd. Man sieht, daß die Mischkristallbildung hier schon auf das ganze Kriställchen übergreifen hat, und es ist klar, daß sich die Änderung des Konzentrationsgefälles im Mischkristall von einem gewissen Umsatz ab auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken muß, auch wenn zu Beginn der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt in der ZnO-Produktphase lag.

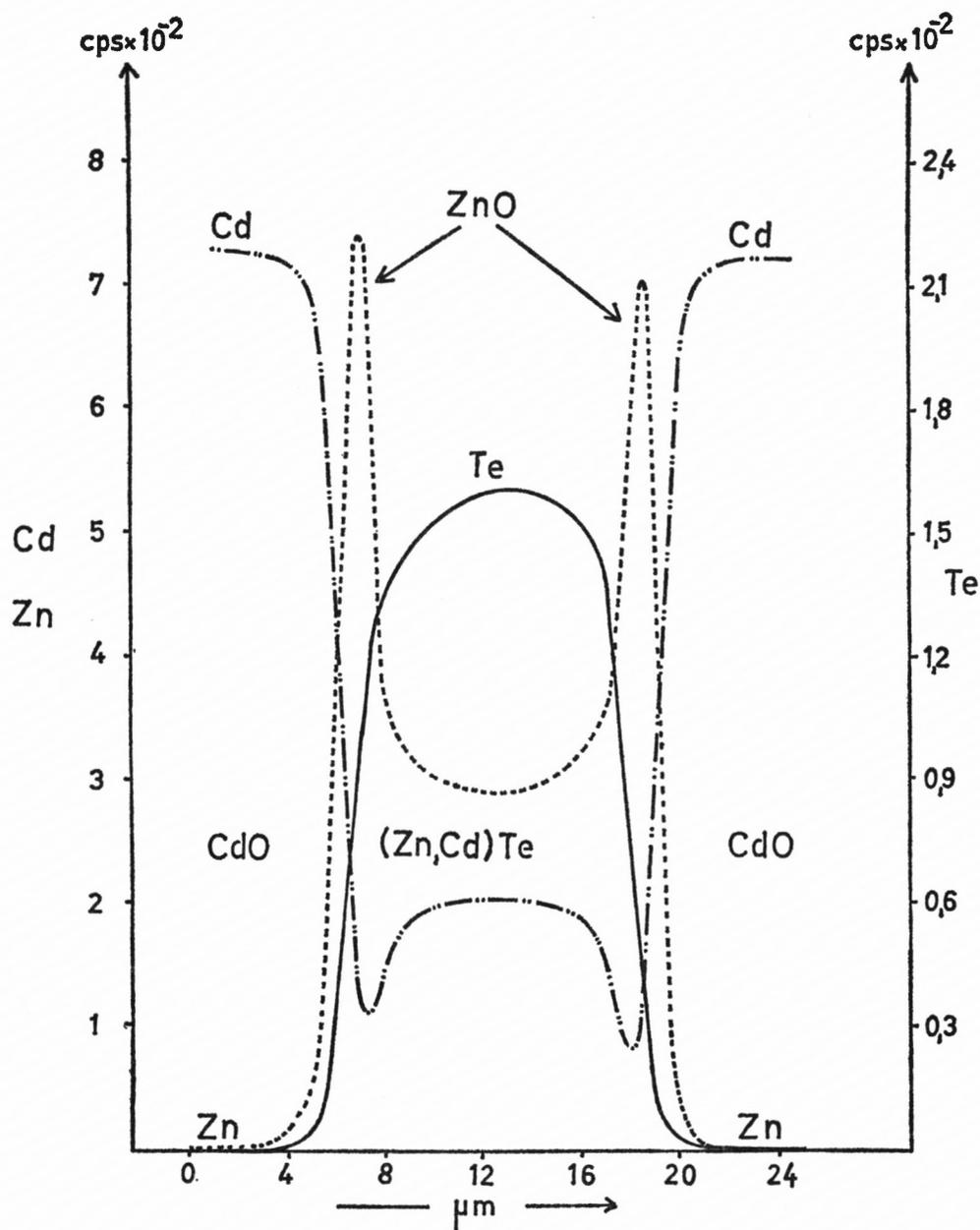


Abb. 57. Line-Scanning-Profile für Zn, Cd und Te über ein ursprüngliches ZnTe-Kriställchen in einer CdO-Matrix nach 20 min bei 785°C

Dies bedeutet aber, daß bei Reaktionen, an denen Mischphasen beteiligt sind, die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem bei höheren Umsätzen stark von der Korngröße des Partners, der die Mischphase bildet, abhängt. Ein kinetischer Ansatz für Pulverreaktionen muß auch dieser Tatsache Rechnung tragen.

Wenn solche Festkörperreaktionen, bei denen Mischphasen entstehen, durch Lösungskalorimetrie verfolgt werden sollen, muß außerdem eine bei der Mischkristallbildung möglicherweise auftretende Mischungswärme berücksichtigt werden.

Aus all diesen Gründen sollte erst eine genaue Kenntnis des Reaktionssystems vorliegen, bevor man aus Messungen an Pulvermischungen Aussagen über den Mechanismus und die Kinetik der Festkörperreaktion abzuleiten versucht.

In dieser Arbeit wurde deshalb versucht zu zeigen, wie man auf einem wesentlich direkteren Wege Einblick in die Mechanismen von Festkörperreaktionen erhalten kann.

Zusammenfassung

Eine Formulierung des Gibbs'schen Phasengesetzes auf der Grundlage der Strukturelemente in kristallinen Phasen zeigt, daß bei Festkörpersystemen im allgemeinen so viele strikte Komponenten einzusetzen sind wie chemische Elemente im System enthalten sind. Bei Wahrung der Stöchiometrie lassen sich jedoch doppelte Umsetzungen vom Typ



als quasiternäre Systeme behandeln.

Bei doppelten Umsetzungen können sich entweder die Reaktionsprodukte unter Bildung von Mischkristallzonen in den Ausgangsstoffen lösen, oder es bilden sich eine bzw. zwei neue Produktphasen. Bei Ausscheidung zweier Produktphasen erhält man bei reiner Kationendiffusion und nicht zu hohen Temperaturen zwei getrennte Reaktionsschichten, die sich parallel zur ursprünglichen Phasengrenze erstrecken. Bei zusätzlicher Anionendiffusion entsteht nur eine Reaktionsschicht, die aus einem mehr oder weniger komplizierten mikrokristallinen Gefüge der Reaktionsprodukte besteht.

Für den Fall, daß sich die Reaktionsprodukte in den Ausgangsphasen lösen, läßt sich bei reiner Kationendiffusion und konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten das Diffusionsproblem – unter Annahme lokalen Gleichgewichts an der Phasengrenze zwischen den Reaktionspartnern – lösen. Die Interdiffusionskoeffizienten in den verschiedenen Mischkristallphasen (K_1, K_2) A und $K(A_1, A_2)$ werden aus den mit der Mikrosonde aufgenommenen Line-Scanning-Profilen nach dem Boltzmann-Matano-Verfahren berechnet.

Die so experimentell bestimmte Konzentrationsabhängigkeit dieser Interdiffusionskoeffizienten wird mit dem nach der Theorie für ideales und streng reguläres Verhalten zu erwartenden Verlauf verglichen und anhand der Gitterstruktur, der effektiven Ladungen und der Ionizitäten diskutiert.

Die Kenntnis dieser Interdiffusionskoeffizienten wird zur Deutung der an den verschiedenen Festkörpersystemen aufgenommenen Line-Scanning-Profile verwendet.

Scanning-Profile und Mikrofotografien zeigen, daß ausgeprägte Reaktionsschichten nur dann auftreten, wenn entweder Oxide an der Reaktion beteiligt sind, oder wenn gleichzeitig ein relativ großer Unterschied sowohl in den Radien der beiden beteiligten Anionenarten als auch in den Radien der beiden beteiligten Kationenarten vorliegt (z. B. PbS/CdTe).

Für zwei Reaktionen mit deutlicher Reaktionsschichtbildung, (PbS/CdO) und (PbS/CdTe), wurden mit Hilfe optischer Mikroskopie und mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen die Kinetik ermittelt. In beiden Fällen erhält man ein parabolisches Zeitgesetz.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse gaben schließlich Anlaß zu einigen kritischen Bemerkungen bezüglich der bislang üblichen Methode der Pulverreaktionen in der Festkörperchemie.

Literaturverzeichnis

- [1] J. A. HEDVALL, Einführung in die Festkörper-Chemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1952
- [2] G. TAMMANN und Mitarbeiter, Z. anorg. Chem. **149** (1925) 21
- [3] F. A. KRÖGER, H. J. VINK, "Relations between the Concentration of Imperfections in Crystalline Solids", Solid State Physics **3** (1956) 310
- [4] F. A. KRÖGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals" S. 208, North Holland pub. Co. Amsterdam 1964
- [5] R. F. BREBRICK, J. Physic. Chem. Solids **18** (1961) 116
- [6] K. HAUFFE, „Reaktionen in und an festen Stoffen“, 1966
- [7] S. R. DE GROOT, „Thermodynamik der irreversiblen Prozesse“, B I Hochschul-Taschenbuch 18/18a
- [8] I. PRIGOGINE, R. DEFAY, „Chemische Thermodynamik“ S. 262, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962
- [9] W. JOST, „Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen“, Dresden 1937
- [10] C. WAGNER, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 320
- [11] V. LEUTE, Z. physik. Chem. N. F. **59** (1968) 76, 91
- [12] V. LEUTE, Z. physik. Chem. N. F. **48** (1966) 319
- [13] R. STICKLER, „Einführung in die Grundlagen und Arbeitsmethoden der Elektronenstrahl-Mikrosonde“, Kontron, München 1966
- [14] D. M. POOLE, P. M. THOMAS, AERE Report 1964, zitiert nach [13]
- [15] J. A. BELK, "Qualitative Mikroanalysis of Complex Alloys", The College of Advanced Technology, Birmingham, England, Technical Notes, Met (21) 64 and (23) 64, nach [13]
- [16] J. ADLER, J. I. GOLDSTEIN, "Absorption Tables for Electron Probe Analysis", Nasa Technical Note 1965
- [17] J. PHILIBERT, J. Inst. Met. **90** (1961) 241
- [18] S. KIMOTO, H. HASHIMOTO, "Stereoscopic Observation in Scanning Microscopy using Multiple Detectors" in The Electron Microprobe, S. 480, J. Wiley 1966
- [19] MATANO, Japan Phys. **8** (1933) 109 (nach [20])
- [20] P. G. SHEWMON, "Diffusion in Solids", Mc Graw-Hill Book Comp. 1963
- [21] J. C. WOOLEY, "Alloy Semiconductors" in H. Reiss, Progr. in Solid State Chemistry I, Pergamon-Press 1964
- [22] Y. V. ZHERDEV, B. F. ORMONT, Russ. J. Inorg. Chem. **5** (1960) 116
- [23] J. P. SUCHET, F. BAILLY, Ann. Chim. **10** (1965) 517
- [24] H. KLEYKAMP, G.-M. SCHWAB, R. SIZMANN, Z. physik. Chem. N. F. **61** (1968) 16
- [25] L. Z. AZAROFF, J. appl. Physics **32** (1961) 1658
- [26] F. BAILLY, phys. stat. sol. **25** (1968) 317
- [27] A. V. JOFFE, A. F. JOFFE, Sov. Phys. Solid. State **2** (1960) 719
- [28] V. J. IVANOV-OMSKII, B. T. KOLOMIETS, Sov. Phys. Solid State **2** (1960) 363 zitiert nach [21]
- [29] G. G. LIBOWITZ in H. Reiss, Progr. in Solid State Chem. II (1965) 242
- [30] W. J. MOORE, E. L. WILLIAMS, Disc. Faraday Soc. **28** (1959) 86
- [31] R. LINDNER, Acta chem. scand. **6** (1952) 457
- [32] E. A. SECCO, W. J. MOORE, J. chem. Phys. **26** (1957) 942
- [33] E. A. SECCO, J. chem. Phys. **29** (1958) 406
- [34] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I, 4, 1955
- [35] F. D. ROSSINI, Selected Values of chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, 1952
- [36] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II, 4, 1961
- [37] GLASSTONE, "Thermodynamics for Chemists", Norstrand Comp. Incorp. 1950
- [38] A. KALB, Diplomarbeit 1968, Physikal.-Chem. Inst. München
- [39] G.-M. SCHWAB, J. GERLACH, Z. physik. Chem. N. F. **56** (1967) 121

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. G.-M. Schwab,

bin ich für seine Unterstützung und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Meinen Mitarbeitern Fräulein S. Laudien, Herrn A. Kalb und Herrn A. Jamour danke ich für ihre stets zuverlässige Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

TAFELN

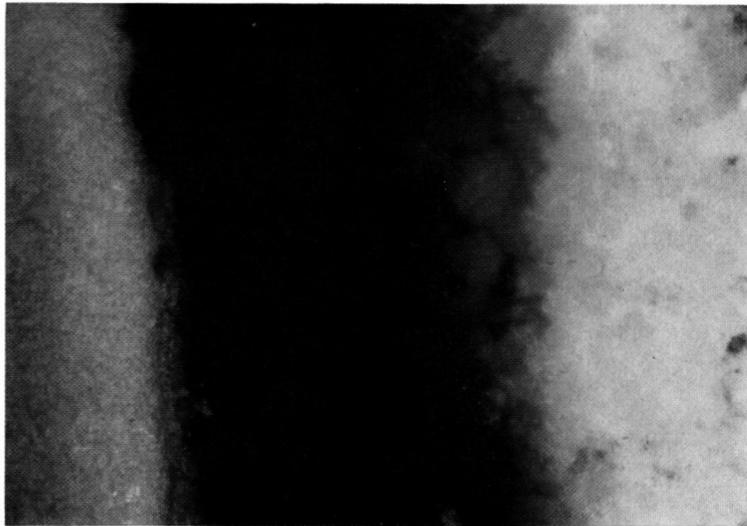


Abb. 15. Diffusionszone im System (ZnS/CdS) 4 h, 615° C, genauere Beschreibung siehe Text

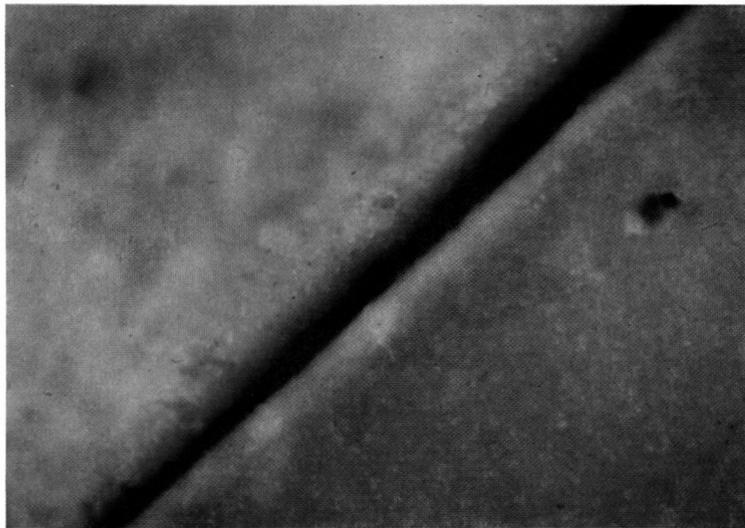


Abb. 30. Diffusionszone im System ZnSe/CdS im polarisierten Licht (nähere Erläuterung siehe Text)

TAFEL II



Abb. 36. Produktschichten im System CdO/PbS im polarisierten Licht, Vergrößerung: 480×

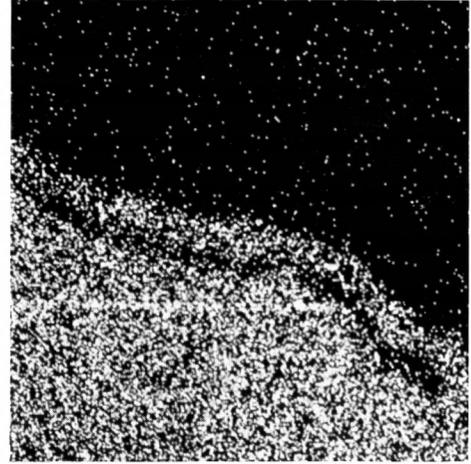


Abb. 37. Elementspezifisches Scanning-Bild für Pb im System PbS/CdO, Vergrößerung: 1050×

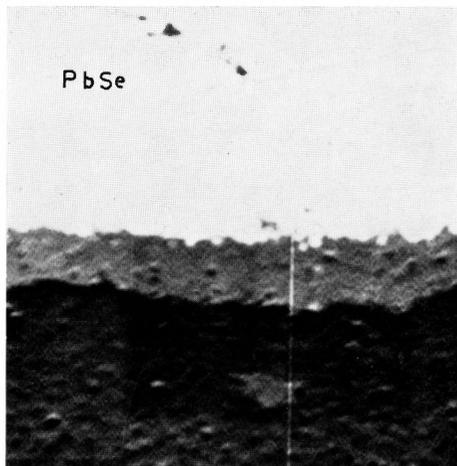


Abb. 42. Backscatter-Elektronenbild (Composition-Schaltung) der Produktschicht im System CdO/PbSe, Vergrößerung 720×

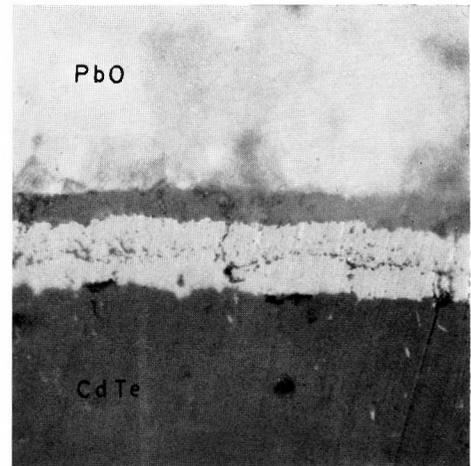


Abb. 46. Reaktionsschichten im System CdTe/PbO (1 h, 500° C) im Polarisationsmikroskop, Vergrößerung: 555×

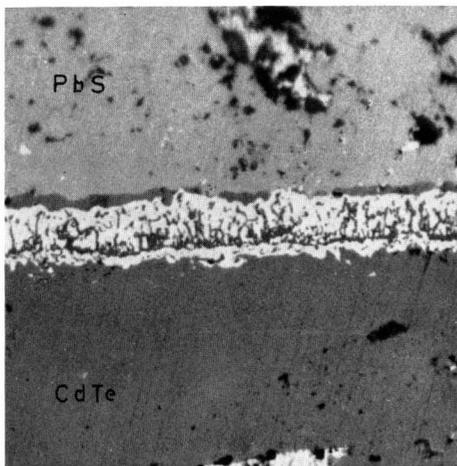


Abb. 48. Reaktionsschicht im System PbS/CdTe (45 min, 445° C), Lichtmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: 610×

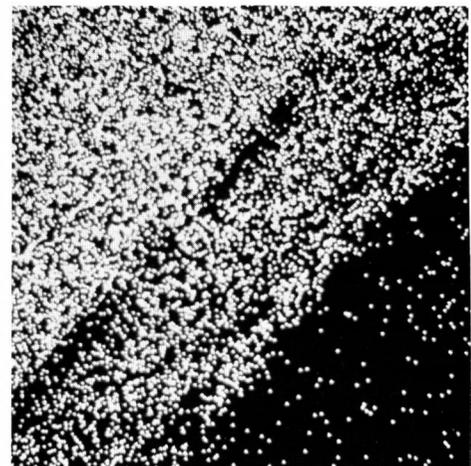
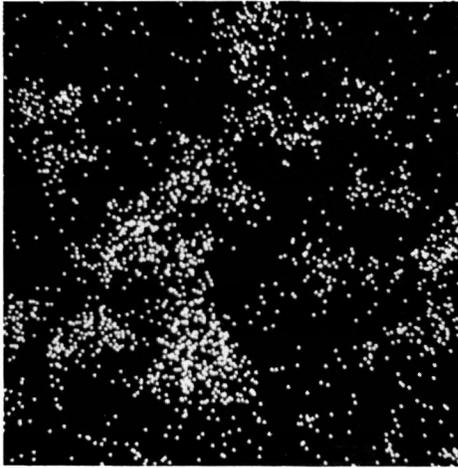
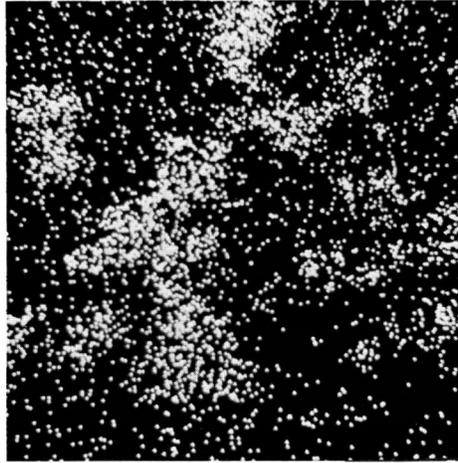


Abb. 49. Elementspezifisches Scanning-Bild der Reaktionsschicht für Pb im System PbS/CdTe (45 min, 445° C), Vergrößerung: 1360×



a) Cd-Bild, 1450×

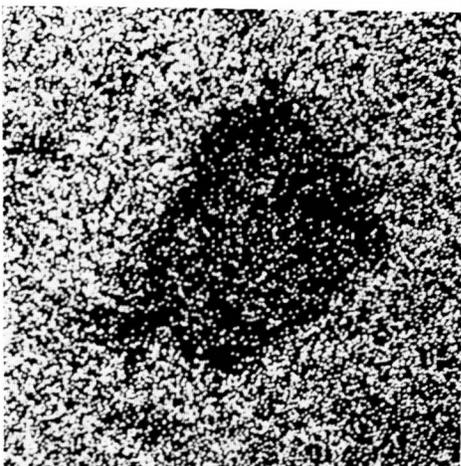


b) S-Bild, 1450×

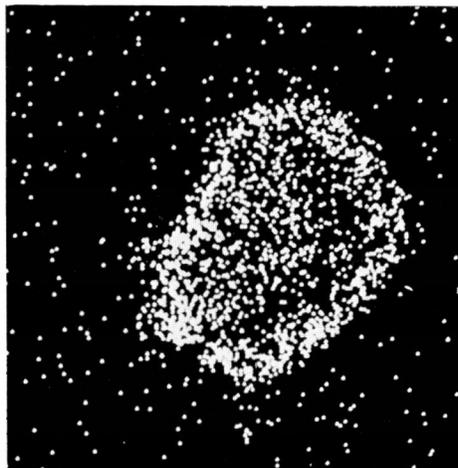


c) Cd + S (übereinanderkopiert)

Abb. 51. Elementspezifische Scanning-Bilder eines Ausschnitts der Reaktionsschicht im System PbS/CdTe



a) Cd-Bild



b) Zn-Bild

Abb. 58a. b) Elementspezifische Scanning-Bilder eines ZnTe-Kriställchens in einer CdO-Matrix, Vergrößerung: 1840×