Chemischer Transport fester Lösungen. 14 [1] Der Chemische Transport von GaP und von Mischphasen im System ZnS/GaP

S. Locmelis und M. Binnewies*

Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 2004.

Inhaltsübersicht. Mithilfe chemischer Transportreaktionen (Transportmittel Iod, $1000 \rightarrow 900$ °C) konnten im System ZnS/GaP Mischphasen durch chemischen Transport erhalten werden. Bei 900 °C beträgt die Löslichkeit von ZnS in GaP 7 %, die von GaP

in ZnS 10 %. Über den Transport von reinem GaP wird berichtet. Er erfolgt entsprechend der Transportgleichung 2 GaP(s) $+GaI_3(g) = 2 GaI(g) + 0.5 P_4(g).$

Chemical Vapor Transport of Solid Solutions. 15. Chemical Vapor Transport of GaP and of Mixed Crystals in the System ZnS/GaP

Abstract. By means of CVT methods using iodine as transport agent (1000 \rightarrow 900 °C) in the system ZnS/GaP mixed crystals could be prepared. At 900 °C the solubility of ZnS in GaP is 7 % the solubility of GaP in ZnS is 10 %. The chemical vapor transport of pure GaP is reported. The transport equilibrium can be described by the reaction 2 GaP(s) +GaI₃(g) = 2 GaI(g) + 0,5 P₄(g). **Keywords:** Chemical vapor transport (CVT); Galliumphospide; Solid solutions; ZnS/GaP mixed phases

1 Einleitung

Eine Mischphasenbildung bei Ionenverbindungen kann durch eine Substitution im Kationen- oder Anionenuntergitter erfolgen. Das aus thermodynamischer Sicht maximal mögliche Ausmaß der Substitution hängt insbesondere von den Strukturtypen, den Ionenradien und den Ladungszahlen der beteiligten Ionen sowie der Temperatur ab. Eine umfassende Theorie, die eine Voraussage der maximalen Löslichkeit in guasibinären Systemen ionischer Verbindungen macht, existiert zur Zeit noch nicht. Da experimentell nur ein sehr kleiner Anteil an Phasendiagrammen aller denkbaren quasibinären Mischungen ionischer Verbindungen bekannt sind [2], ist man bei Voraussagen im wesentlichen auf qualitative Konzepte angewiesen: Für eine weitgehende Mischbarkeit zweier salzartiger Stoffe sollten diese isotyp sein, die Ionen sollten die gleichen Oxidationszahlen aufweisen und die Ionenradien der beteiligten Kationen und Anionen sollten möglichst ähnlich sein. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann es zu einer vollständigen Mischbarkeit im festen Zustand kommen. Insbesondere die Substitution eines Ions durch ein anderes mit einer anderen Oxidationszahl gelingt in Regel nur in recht geringem Umfang, denn hier ist die Ausbildung von Fehlstellen oder die Besetzung von Zwischengitterplätzen die notwendige Folge. Solche Systeme weichen der Bildung von Mischphasen nicht selten durch Verbindungsbildung aus. So bildet sich beim

* Prof. M. Binnewies

Institut für Anorganische Chemie der Universität Callinstr. 9 D-30167 Hannover Versuch, in festem MgO die Mg^{II}-Ionen durch Al^{III}-Ionen zu ersetzen, die Spinellphase MgAl₂O₄. Eine Möglichkeit, Ionen anderer Oxidationszahlen in ein Wirtsgitter einzubauen, besteht prinzipiell darin, den Ladungsunterschied im Kationenuntergitter durch einen entsprechenden, gleich großen im Anionenuntergitter auszugleichen (Kosubstitution). Über ein solches Beispiel, die Mischphasenbildung im System ZnS/GaP, berichten wir in dieser Arbeit. Eine Reihe vorangegangener Arbeiten haben gezeigt, dass chemische Transportreaktionen einen ausgezeichneten Zugang zu Mischphasen ermöglichen. Da sowohl ZnS als auch GaP auf diese Weise präpariert werden können, sollten auch Mischphasen in diesem System durch Chemischen Transport erhalten werden können.

2 Phasenbestand, Vorüberlegungen

Zinksulfid und Galliumphosphid sind isotyp, sie kristallisieren bei Raumtemperatur im kubischen Zinkblende-Typ. Anders als Galliumphosphid wandelt sich Zinksulfid bei ca. 1020 °C in die hexagonale Wurtzit-Modifikation um. Das Phasendiagramm des Systems ZnS/GaP ist nicht bekannt. Anders als ZnS, das sich aus den Elementen – insbesondere in Gegenwart von Iod als Mineralisator – innerhalb weniger Stunden quantitativ bildet, erfordert die Bildung von GaP aus den Elementen unter diesen Bedingungen sehr viel längere Reaktionszeiten.

Chemische Transportreaktionen sind für die Präparation von Mischphasen in besonderem Maße geeignet. Fest/Gas-Gleichgewichte stellen sich – insbesondere bei den hier verwendeten hohen Temperaturen – schnell ein, es bilden sich in der Regel homogen zusammengesetzte Mischphasen,

Substanz	ΔH^{θ}_{298} kJ·mol ⁻¹	$S^{\theta_{298}}$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$c_p = \mathbf{a} + \mathbf{b} \cdot 10^{-3} T + \mathbf{c} \cdot 10^{6} T^{-2} + \mathbf{d} \cdot 10^{-6} T^{2}$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹				
			a	b	с	d	
ZnS _{kub} (s)	-205	57,7	49,25	5,27	-0,49	0	[8]
GaP(s)	-102,5	52,3	41,84	6,82	0	0	[8]
GaI(g)	17,2	259,6	37,99	0,66	-0,15	0	[8]
Gal ₃ (g)	-137,6	386	82,76	0,21	-0,57	0	[8]
$Ga_2I_6(g)$	-324,1	667,7	182,42	0,26	-1,02	0	[8]
$ZnI_2(g)$	-78,9	318	58,16	0	0	0	[8, 9]
$Zn_2I_4(g)$	-220,0	495,0	132,96	0,04	-0,39	0	[9, 11]
$S_2(g)$	128,6	228,2	35,06	2,58	-0,29	0	[8]
I(g)	106,8	180,8	20,39	0,4	0,03	0	[8]
$I_2(g)$	62,2	260,2	37,25	0,78	-0,05	0	[8]
P ₄ (g)	59,1	280	81,84	0,68	-1,34	0	[8]

Tabelle 1 Thermodynamische Daten der in der Rechnung berücksichtigten Verbindungen

Tabelle 2 Übersicht über durchgeführte Transportversuche im System Zinksulfid/Galliumphosphid

Exp.	QBK x(ZnS) x(GaP)	Transportdauer: h Transportrate: mg/h	QBK-Phasen	SBK- EDX-Analysen / At%
1	0,00 1,00	120 8,2	GaP	GaP
2	0,05 0,95	168 0,89	GaP(ZnS)	GaP:ZnS (0,6 %) / Ga_{0,994}Zn_{0,006}P_{0,994}S_{0,006}
3	0,10 0,90	168 0,93	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (1,0 %) / Ga_{0,990}Zn_{0,010}P_{0,990}S_{0,010}
4	0,15 0,85	168 2,05	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (2,6 %) / Ga_{0,974}Zn_{0,026}P_{0,974}S_{0,026}
5	0,20 0,80	162 3,67	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (5,8 %) / Ga_{0,942}Zn_{0,058}P_{0,942}S_{0,058}
6	0,25 0,75	162 4,91	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (6,9 %) / Ga_{0,931}Zn_{0,069}P_{0,931}S_{0,069}
7	0,50 0,50	162 3,57	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (6,8 %) / Ga_{0,932}Zn_{0,068}P_{0,932}S_{0,068}ZnS:GaP (10,7 %) / Zn_{0,893}Ga_{0,107}S_{0,893}P_{0,107}
8	0,75 0,25	148 2,34	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (6,8 %) / Ga_{0,932}Zn_{0,068}P_{0,932}S_{0,068}ZnS:GaP (10,9 %) / Zn_{0,891}Ga_{0,109}S_{0,891}P_{0,109}
9	0,80 0,20	148 2,08	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (6,9 %) / Ga_{0,931}Zn_{0,069}P_{0,931}S_{0,069}ZnS:GaP (10,5 %) / Zn_{0,895}Ga_{0,105}S_{0,895}P_{0,105}
10	0,85 0,15	148 3,59	GaP(ZnS) ZnS(GaP)	GaP:ZnS (6,2 %) / Ga_{0,938}Zn_{0,062}P_{0,938}S_{0,062}ZnS:GaP (8,9 %) / Zn_{0,911}Ga_{0,089}S_{0,911}P_{0,089}
11	0,90 0,10	162 3,95	ZnS(GaP)	GaP:ZnS (6,5 %) / Ga_{0,935}Zn_{0,065}P_{0,935}S_{0,065}ZnS:GaP (9,1 %) / Zn_{0,909}Ga_{0,091}S_{0,909}P_{0,091}
12	0,95 0,05	162 2,98	ZnS(GaP)	ZnS:GaP (9,0 %) / Zn _{0,900} Ga _{0,090} S _{0,900} P _{0,090}
13	1,00 0,00	72 39,14	ZnS (Zinkblende)	ZnS (Zinkblende)

häufig in einkristalliner Form. Diese Methode ist einer Feststoffreaktion unbedingt vorzuziehen. Es war also naheliegend, die Mischphasenbildung im System ZnS/GaP dadurch zu untersuchen, dass GaP und ZnS gemeinsam transportiert werden. Wenn in diesem System Mischphasen existieren, sollten sich diese bei der Abscheidung aus der Gasphase bilden.

Der Chemische Transport von Zinksulfid ist lange bekannt; der Transport erfolgt endotherm, in der Regel wird Iod als Transportmittel benutzt, die Transporttemperaturen liegen bei etwa 1000 °C [3, 4]. Transportwirksam ist die Reaktion von ZnS(s) mit dem Transportmittel Iod unter Bildung von gasförmigem ZnI₂ und S₂: $ZnS(s) + I_2(g) = ZnI_2(g) + 0.5 S_2(g)$

Auch der Transport von GaP mit Iod ist durch experimentelle Untersuchungen im Prinzip bekannt. Er erfolgt gleichfalls endotherm und bei ähnlichen Temperaturen wie beim ZnS-Transport [5, 6, 7]. Die thermochemischen Hintergründe dieses Transports sowie die zugrunde liegende Transportgleichung sind jedoch nicht bekannt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Da die Hintergründe des Transports von GaP mit Iod bislang nicht beschrieben sind, haben wir uns hiermit zunächst



Abb. 1 Auf den Gesamtdruck normierte Partialdrücke im System GaP/I_2 als Funktion der Temperatur.

beschäftigt. Wir berichten nachfolgend über den Transport von GaP(s) sowie über Bildung und Transport von Mischphasen im System ZnS/GaP.

Transport von GaP

Wir haben GaP im Temperaturgradienten von 1000 °C \rightarrow 900 °C mit Iod als Transportmittel transportiert. Es scheidet sich in Form silbrig glänzender Kristalle in der Senke ab, die beim Pulverisieren ein rotes Pulver ergeben. Die Transportrate ist hoch, sie liegt bei etwa 8 mg \cdot h⁻¹ (Tabelle 2). Dies entspricht in etwa der thermodynamischen Erwartung (4 mg \cdot h⁻¹, berechnet mit dem Computerprogramm CVTrans [10]). Berechnet man unter Berücksichtigung der in Tabelle 1 angeführten thermodynamischen Daten die Gasphasenzusammensetzung im System GaP/I₂ als Temperaturfunktion ergibt sich das in Abbildung 1 dargestellte Bild ($p_A(I_2) = 0.5$ bar bei 1000 °C) [10]. Man erkennt, dass das Transportmittel Iod im gesamten Temperaturbereich weitgehend verbraucht wird. Mit steigender Temperatur bildet sich zunächst GaI₃(g) und P₄(g), bei höherer Temperatur (oberhalb von etwa 700 °C) überwiegt jedoch die Bildung von GaI(g) an Stelle von GaI₃(g). Dieses ist bis hin zu sehr hohen Temperaturen stabil. Eine Rechnung unter Berücksichtigung von PI₃(g) zeigt, dass diese Gasspezies unter unseren Bedingungen keine Rolle für das Reaktionsgeschehen spielt. Abbildung 1 zeigt also, dass die Abscheidung von GaP nicht durch Zersetzung von GaI₃(g) oder GaI(g) unter Freisetzung von Iod erfolgt, sondern durch Disproportionierung von GaI(g). Die Temperaturabhängigkeit dieser Disproportionierungsreaktion sollte im Bereich um 700 bis 800 °C besonders groß sein. Als Transportgleichung erweist sich die folgende Reaktion:



Abb. 2 Zusammenhang zwischen den Bodenkörperzusammensetzungen in Quelle und Senke.

 $2 \text{ GaP}(s) + \text{GaI}_3(g) = 3 \text{ GaI}(g) + 0.5 \text{ P}_4(g)$

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_{\rm R} H^0_{298}$ dieser Reaktion ist mit 423,8 kJ mol⁻¹ sehr groß ($\Delta_{\rm R} S^0_{298} = 428,2$ J·mol⁻¹·K⁻¹), die Gleichgewichtslage ist also sehr stark von der Temperatur abhängig. Die optimale Transporttemperatur liegt bei 1000 K ($T_{\rm opt} = \Delta_{\rm R} H^0_{298} / \Delta_{\rm R} S^0_{298}$). Abbildung 1 zeigt im Einklang damit, dass bei dieser Temperatur die Partial-druckkurve des GaI am steilsten verläuft.

Transport von Mischphasen ZnS/GaP

Aus entropischen Gründen nimmt die Löslichkeit zweier fester Stoffe ineinander mit steigender Temperatur zu. Aus diesem Grund haben wir den gemeinsamen Transport von ZnS und GaP bei höherer Temperatur als der optimalen Transporttemperatur durchgeführt (1000 \rightarrow 900 °C).

Bei unseren Transportreaktionen haben als wir Ausgangsbodenkörper (ABK) Gemenge von zuvor hergestelltem Zinksulfid und Galliumphosphid eingesetzt (Gesamtmenge jeweils 2 g), wobei wir die Mengenverhältnisse der beiden Komponenten systematisch von reinem GaP bis hin zu reinem ZnS verändert haben (Tabelle 2). Vor Beginn der eigentlichen Transportreaktion haben wir diese Gemenge in der Transportampulle fünf Tage lang (in Gegenwart des Transportmittels) bei der mittleren Transporttemperatur getempert. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die beiden Stoffe dabei ins Gleichgewicht setzen und Mischphasen GaP:ZnS, ZnS:GaP bilden. Als Quellenbodenkörper liegt also ein Gemenge dieser Mischphasen vor. In der Senke scheiden sich die in Tabelle 2 angegebenen Phasen ab. Die Mischphase GaP:ZnS (7 %) bildet orange-rote kompakte Kristalle, während ZnS:GaP (10%) in Form gelber Plättchen anfällt. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Ergebnisse und Randbedingungen zusammenge-

Tabelle 3 Gitterkonstanten	der	Zinksulfid/Gallium	phos	phid-Misch	ohasen
----------------------------	-----	--------------------	------	------------	--------

Exp.		ABK	QBK nach Transport	SBK
1	0,00 Mol% ZnS:	0,50 At% Ga, 0,50 At% P:	GaP: a=545,627(15) V=162,438(8)	GaP: a=545,591(3) V=162,406(15)
2	0,05 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,95 Mol% GaP: a=545,627(15) V=162,438(8)	GaP(ZnS): a=544,925(12) V=161,812(6)	GaP(ZnS): a=545,158(11) V=162,019(5)
3	0,10 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,90 Mol% GaP: <i>a</i> =545,627(15) <i>V</i> =162,438(8)	ZnS(GaP) ^{a)}	
			GaP(ZnS): <i>a</i> =544,906(11) <i>V</i> =161,795(6)	GaP(ZnS): a=544,986(10) V=161,866(5)
4	0,15 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,85 Mol% GaP: <i>a</i> =545,627(15) <i>V</i> =162,438(8)	ZnS(GaP) ^{a)}	
			GaP(ZnS): <i>a</i> =544,031(22) <i>V</i> =161,018(11)	GaP(ZnS): <i>a</i> =544,736(12) <i>V</i> =161,643(9)
5	0,20 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,80 Mol% GaP: <i>a</i> =545,627(15) <i>V</i> =162,438(8)	ZnS(GaP) ^{a)}	
			GaP(ZnS): a=543,986(20) V=160,977(10)	GaP(ZnS): a=544,062(11) V=161,044(7)
6	0,25 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,75 Mol% GaP: <i>a</i> =545,627(15) <i>V</i> =162,438(8)	ZnS(GaP) ^{a)}	
			GaP(ZnS): <i>a</i> =543,97(6) <i>V</i> =160,96(3)	GaP(ZnS): a=544,031(15) V=161,017(8)
7	0,50 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,50 Mol% GaP: a=545,627(15) V=162,438(8)	ZnS(GaP) a=541,822(19) V=159,063(10) GaP(ZnS) ^{a)} :	ZnS(GaP) ¹ GaP(ZnS):
				a=544,048(8) V=161,032(4)
8	0,75 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,25 Mol% GaP: a = 545,638(17) V = 162,448(8)	ZnS(GaP) a=541,795(21) V=159,039(11) GaP(ZnS) ^{a)} :	ZnS(GaP) ¹ GaP(ZnS):
				a=544,039(11) V=161,024(7)
9	0,80 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	0,20 Mol% GaP: <i>a</i> =545,638(17) <i>V</i> =162,448(8)	ZnS(GaP) a=541,84(3) V=159,079(15) GaP(ZnS) ^a :	$\begin{array}{l} \textbf{ZnS(GaP)} \\ a = 541,72(3) \\ V = 158,977(17) \\ \textbf{GaP(ZnS):} \\ a = 544,106(9) \\ V = 161,083(5) \end{array}$
10	0,85 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,103(11) <i>V</i> =158,431(6)	0,15 Mol% GaP: <i>a</i> =545,638(17) <i>V</i> =162,448(8)	ZnS(GaP) a=541,75(4) V=159,00(3) GaP(ZnS) ^{a)} :	ZnS(GaP) a=541,57(3) V=158,841(13) GaP(ZnS): a=544,157(13) V=161,129(7)
11	0,90 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,103(11) <i>V</i> =158,431(6)	0,10 Mol% GaP: a=545,638(17) V=162,448(8)	ZnS(GaP) a=541,098(15) V=158,426(9)	ZnS(GaP) a=541,64(3) V=158,903(12) GaP(ZnS) ¹ :
12	0,95 Mol% ZnS: <i>a</i> =541,103(11) <i>V</i> =158,431(6)	0,05 Mol% GaP: <i>a</i> =545,638(17) <i>V</i> =162,448(8)	ZnS(GaP) <i>a</i> =541,118(13) <i>V</i> =158,444(7)	ZnS(GaP) <i>a</i> =541,49(6) <i>V</i> =158,77(3)
13	0,50 At% Zn, 0,50 At% S:	0,00 Mol% GaP:	ZnS: <i>a</i> =541,098(12) <i>V</i> =158,426(6)	ZnS: <i>a</i> =541,213(22) <i>V</i> =158,528(11)

^{a)} Bei diesen Phasen war die Stoffmenge zwar hinreichend für einen qualitativen Nachweis, die verwendete Software ließ jedoch keine Verfeinerung der Gitterkonstanten zu.

stellt. Man erkennt, dass sich bei GaP-reichen Quellenbodenkörpern in der Senke eine GaP-reiche Mischphase abscheidet. Der Zinksulfidgehalt der gebildeten Mischphase wird mit größer werdenden ZnS-Anteil in der Quelle größer. Zwischen einem ZnS-Anteil (in der Quelle) von 50 % und 90 % finden wir in der Senke zwei Mischphasen nebeneinander, deren Zusammensetzungen in etwa konstant sind. Die GaP-reiche Mischphase hat die mittlere Zusammensetzung Ga_{0.93}P_{0.93}Zn_{0.07}S_{0.07}, die ZnS-reiche hat die mittlere Zusammensetzung Zn_{0,9}S_{0,9}Ga_{0,1}P_{0,1}. Bei noch ZnS-reicheren Bodenkörpern wird nur noch die ZnS-reiche Mischphase abgeschieden. Offenbar sind also ZnS und GaP begrenzt miteinander mischbar; bei 900 °C beträgt die Löslichkeit von ZnS in GaP ca. 7 Mol%, die von GaP und ZnS 10 Mol%. Entsprechend dem Phasengesetz von Gibbs kann man bei nur einer Mischphase in der Senke deren Zusammensetzung variieren, während im Koexistenzgebiet beider Mischphasen, in der Mischungslücke also, die Zusammensetzungen der beiden Phasen konstant sind. Allgemein lässt sich feststellen, dass bis hin zu Quellenbodenkörpern mit ZnS-Anteilen von 90 % die Abscheidung der GaP-reichen Mischphase überwiegt. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 2 zur Verdeutlichung graphisch dargestellt. In Tabelle 2 sind die Gitterkonstanten der Quellenbodenkörper (vor dem Transport), des/der Quellenbodenkörper(s) nach dem

Transport und des/der Senkenbodenkörper(s) nach dem Transport und des/der Senkenbodenkörper(s) zusammengestellt. Man erkennt, dass der Einbau von ZnS in GaP zu einer Verkleinerung der Gitterkonstanten der Einbau von GaP in ZnS zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten führt. Da GaP und ZnS sehr ähnliche Gitterkonstanten haben, sind diese Effekte jedoch gering und können nicht ohne Weiteres für eine Bestimmung der Zusammensetzung der Mischphase genutzt werden.

Wir haben mit dem Rechenprogramm CVTrans den Fall simuliert, dass in der Quelle reines ZnS neben reinem GaP vorliegt und keine Mischphasen gebildet werden. Für diesen Fall erwartet man, dass das Transportmittel Iod ganz überwiegend mit GaP und nur zu einem geringen Anteil mit ZnS reagiert, sodass GaP transportiert werden kann, ZnS hingegen in der Quelle verbleibt. Unsere Beobachtung, dass die Transportraten der GaP-reichen Mischphase wesentlich höher als die der ZnS-reichen ist, gehen in diese Richtung, stimmen jedoch nicht genau mit der Rechnung überein. Unlängst konnten wir zeigen, dass gasförmiger Phosphor imstande ist Zinksulfid endotherm zu transportieren. Wir gehen davon aus, dass der hier beobachtete Transport von Zinksulfid auch darauf zurückzuführen ist. Hinzu kommen mögliche Ungenauigkeiten bei den thermodynamischen Daten (insbesondere bei GaI), insbesondere aber auch auf die gegenüber den reinen Phasen veränderten (unbekannten) thermodynamischen Daten der Mischphasen zurück.

4 Experimentelles

Die Transportexperimente wurden in Quarzglasampullen (Innendurchmesser 18 mm, Länge 190 mm) durchgeführt. Zur Entfernung von Wasserspuren wurden die Ampullen ca. 10 min mit dem Gebläsebrenner im Vakuum ausgeheizt. Anschließend wurden die mit Argon belüfteten Ampullen mit Phosphor, Gallium und Iod in den Anteilen gemäß Tabelle 2 gefüllt und im Vakumm (< $5 \cdot 10^{-4}$ mbar) abgeschmolzen. Als Ausgangsmaterialien wurden eingesetzt: Ga als Metallstücke, Gallium 4N (PPM Pure Metals GmbH) und P (rot), Aldrich; 99 %. Das stöchiometrische Gemenge aus Gallium und Phosphor wird in Anwesenheit von wenig Iod in 50 °C/4h - Schritten zunächst bis 600 °C hochgeheizt. Anschließend wird bei 1000 °C fünf Tage getempert. Ein schnelleres Hochregeln der Ofentemperatur bis 600 °C führt zur Explosion der Ampullen, offenbar verläuft die Reaktion sehr langsam. Anschließend erfolgte der chemische Transport. Parallel dazu wurde unter genau gleichen Bedingungen eine zweite Ampulle beschickt und in gleicher Weise getempert. Das Produkt aus diesem Parallelversuch wurde röntgenographisch untersucht. Der röntgenographische Befund ist unter der jeweiligen Experiment-Nr. in Tabelle 3 angegeben.

Die Transportexperimente an den Mischphasen im System ZnS/ GaP erfolgten unter Einsatz der röntgenographisch charakterisierten Zinksulfid- und Galliumphosphid-Proben in den Anteilen gemäß Tabelle 2. Diese Gemenge (insgesamt jeweils 2 g, Transportmittel Iod, $p_A(900 \,^{\circ}\text{C} = 0.5 \,\text{bar})$ wurden zunächst 5 Tage bei mittlerer Transporttemperatur getempert. Anschließend erfolgte der chemische Transport.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Pulverdiffraktometer: Stadi P mit PSD, Stoe, Darmstadt, Cu-K_a-Strahlung, 40 kV, 30 mA. Auswertungssoftware: WinXPow, Fa. Stoe. Die Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper wurden durch EDX-Analysen (EDAX: Phoenix, Genesis) ermittelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- Chemischer Transport fester Lösungen. 13, S. Locmelis, M. Binnwies, Z. Anorg. Allg. Chem., 2004, 630, 1301.
- [2] The American Ceramic Society, *Phase Equilibria Diagrams*, Westerville, OH, 1992.
- [3] R. Nitsche, H. U. Bölsterli, M. Lichtensteiger, J. Phys. Chem. Solids 1961, 21, 199.
- [4] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [5] R. Widmer, J. Cryst. Growth 1971, 8, 216.
- [6] S. P. Faile, J. Cryst. Growth 1978, 43, 129.
- [7] G. R. Antell, Brit. J. Appl. Phys. 1961, 12, 687.
- [8] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2nd. Ed. (2002).
- [9] K. Hilpert, U. Niemann, Thermochim. Acta 1997, 299, 52.
- [10] R. Gruehn, R. Glaum, O. Trappe, Computerprogramm *CVTrans*, Universität Gießen, 1997.
- [11] U. Hotje, Diplomarbeit, Univ. Hannover, 2002.