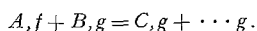


Stofftransport über die Gasphase *)

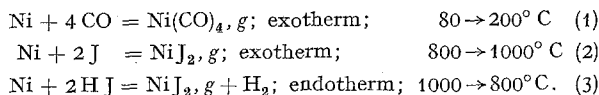
Von HARALD SCHÄFER, Münster (Westf.)

Wenn vom Stofftransport über die Gasphase gesprochen wird, so denkt man wohl zunächst an Sublimations- und Destillationsvorgänge. Ich will jedoch Ihre Aufmerksamkeit auf den zwar lange bekannten, aber weniger geläufigen Fall lenken, bei dem eine reversible chemische Reaktion für die Verflüchtigung des Bodenkörpers maßgebend ist. Wir sprechen von *chemischen Transportreaktionen* [1],



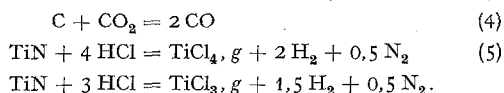
Der Bodenkörper *A*, der bei der betrachteten Temperatur noch keinen merklichen Sättigungsdruck besitzt, reagiert mit dem gasförmigen Stoff *B* unter Bildung nur gasförmiger Reaktionsprodukte. Die Reaktion ist reversibel und führt bei Änderung der Temperatur zur Rückreaktion unter Abscheidung von *A*. Bewegen sich die gasförmigen Reaktionsprodukte durch Diffusion oder Strömung von der Ausgangssubstanz weg und tritt erst danach Rückreaktion ein, so wird der Bodenkörper transportiert. Verläuft die transportierende Reaktion *endotherm*, so wandert der Bodenkörper aus der heißeren in die weniger heiße Zone des Reaktionsraumes ($T_2 \rightarrow T_1$ **) . Eine *exotherme* Reaktion transportiert in umgekehrter Richtung ($T_1 \rightarrow T_2$).

Beispiele:



Die Reaktion (1) wird beim Mondprozeß technisch durchgeführt. Die Reaktion (2) ist ein Beispiel für den auch mit anderen Metallen durchführbaren Transport mit der van Arkel-deBoerschen Jodidmethode, die für die Gewinnung reiner Metalle im Laboratorium, zum Teil aber auch im halbertechnischen Maßstab, besonders wertvoll ist. Die transportierte Bodenkörpermenge wird durch die *Kinetik* und *Thermodynamik* der transportierenden Reaktion sowie durch die *Gasbewegung* bestimmt.

Typische Beispiele für die Bedeutung der *Reaktionsgeschwindigkeit* finden wir beim Kohlenstofftransport [1] mit der Boudouard-Reaktion sowie beim Transport von TiN mit HCl [2]:



Wegen des großen Energiebetrags, der für die Spaltung der Moleküle CO und N_2 notwendig ist, verlaufen beide Reaktionen nur bei relativ hoher Temperatur so schnell, daß die Gasbewegung zum langsamsten Teilschritt wird.

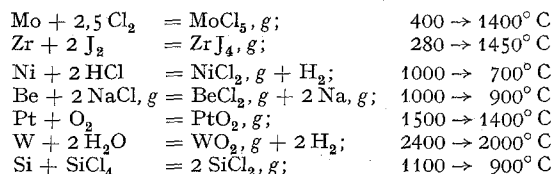
*) Vortrag, gehalten auf der 102. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 12. September 1962 in München.

**) Der Pfeil gibt die Transportrichtung im genannten Temperaturgefälle an.

Bei den weitaus meisten Reaktionen kann man leicht die Versuchsbedingungen so wählen, daß sich am Bodenkörper praktisch das heterogene Gleichgewicht einstellt. Die Transportleistung einer Reaktion läßt sich dann mit einem Ansatz berechnen, der die Gleichgewichtslage bei T_1 und T_2 und die Gasbewegung (Diffusion, thermische Konvektion, Gasströmung) berücksichtigt [1]. Für die Auswahl der transportierenden Reaktion ist das wichtig und bequem.

Derartige Transportreaktionen kennt man seit rund 100 Jahren. Sie spielen zweifellos auch bei der natürlichen Mineralbildung eine Rolle. Jedoch hat man erst in den letzten Jahren ihre vielseitige Anwendbarkeit erkannt. Die folgenden Übersichten geben einen Eindruck hiervon:

Reaktionstypen (Beispiele)



Transportierbare Stoffe

Elemente
Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide
Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride
Nitride, Phosphide, Arsenide, Antimonide
Oxidhalogenide, Doppeloxide, Doppelsulfide

Transportmittel (Beispiele)

Cl_2 , Br_2 , J_2 , HCl, HBr, HJ
 O_2 , H_2O , CO, CO_2
 AlCl_3 , SiCl_4 , NbCl_5

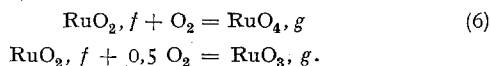
Anwendungsgebiete chemischer Transportreaktionen

Trennung und Reinigung von Stoffen
Dotierung
Kristallzüchtung
Epitaxie, Schichtkristalle
Herstellung und Abtragung von Deckschichten
Förderung von Synthesen
Untersuchung von Zustandsdiagrammen und Homogenitätsgebieten
Nachweis neuer gasförmiger Verbindungen
Bestimmung thermodynamischer Zahlenwerte

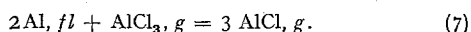
Einige Anwendungsgebiete sollen an Hand von Beispielen erläutert werden.

Reinigung, Trennung, Dotierung

Die älteste Beobachtung hierzu stammt wohl von FRÉMY [3], der im Jahre 1854 aus einem Gemisch der Platinmetalle *Rutheniumdioxid* im Sauerstoffstrom abtransportieren und damit isolieren konnte. Wie wir heute wissen [4], sind dafür die nebeneinander ablaufenden Transportreaktionen (6) maßgebend.



Als weiteres Beispiel mag die Reinigung des *Aluminiums* dienen, bei der man Bildung und Disproportionierung von Aluminium(I)-halogeniden ausnutzt,



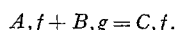
Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Abtrennung des Aluminiums von den Elementen Kupfer, Silicium, Eisen und Mangan [5].

Erhebliches Interesse beansprucht auch die Tatsache, daß als *Halbleiter* wichtige Stoffe wie Ge, Si, InP, GaP, InAs, GaAs durch Transport — meist mit Jod als Transportmittel — gereinigt, aber auch dotiert und in Kristallen gewonnen werden können. Dabei hat es Bedeutung, daß der Transport schon erheblich unterhalb der Schmelztemperatur durchführbar ist. Würde man z.B. GaP-Kristalle aus der Schmelze ziehen, so müßten Temperaturen um 1500° C angewendet werden, wobei Phosphordissoziationsdrucke von etwa 20 atm auftreten [6], die das Arbeiten erschweren. Demgegenüber lassen sich mit der Transportmethode bereits bei 1000 bis 1100° C und entsprechend niedrigeren Phosphordrücken Kristalle züchten [6]. Auch bei der Herstellung von *Schichtkristallen* bietet die Transportmethode neue Möglichkeiten, insbesondere dann, wenn die Temperatur so niedrig sein kann, daß an der Schichtgrenze noch praktisch keine Diffusion der Ladungsträger eintritt. So können Germaniumkristalle durch eine besondere Temperaturführung beim chemischen Transport abwechselnd mit Schichten von *n*- und *p*-leitendem Germanium bedeckt werden [7]. Galliumarsenid-Kristalle lassen sich auf gleichem Wege mit aufgewachsenen Germaniumschichten versehen [8].

Wird ein Gemenge von ZnS und MnS mit J₂ transportiert, so erhält man orangegefärbte Mischkristalle, die, wenn sie bei 750° C wachsen, 2% Mn enthalten und kubisch sind. Wachsen die Kristalle aber bei 900° C, so sind sie Mn-reicher und hexagonal. Werden wechselnde Temperaturen angewendet, während der Kristall wächst, so kann man ihn aus abwechselnden kubischen und hexagonalen Schichten aufbauen [9].

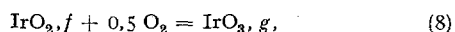
Förderung von Synthesen

Wir betrachten zunächst den Fall, daß ein *fester Stoff mit einem Gas* unter Bildung eines festen Stoffes reagiert,

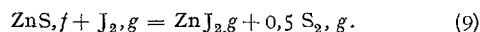


Der Stoff C bedeckt dann die Oberfläche von A und hemmt das Fortschreiten der Reaktion insbesondere dann, wenn die Deckschicht nicht porös ist. Die Reaktion geht in der Regel nur in dem Maße weiter, wie A durch die Deckschicht hindurch nach außen diffundiert. Praktisch kann die Reaktion zum Stillstand kommen, wenn eine C-Schicht von der Dicke in der Größenordnung μ entstanden ist. Solche Verhältnisse trifft man z.B. an bei der Herstellung der Stoffe IrO₂, RuO₂, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe aus den Elementen.

Diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn das Reaktionsprodukt parallel laufend mit der Synthese im Temperaturgefälle abtransportiert wird [1], [10]; die Reaktion verläuft schnell und vollständig und liefert das Reaktionsprodukt in wohlkristallisierter Form. Als Transportmittel dient bei den genannten Oxiden Sauerstoff, z.B.

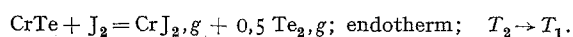
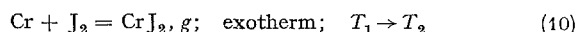


bei den Sulfiden und Seleniden Jod, z.B.



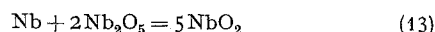
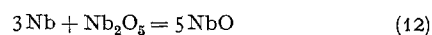
Man gewinnt einen Eindruck von der Brauchbarkeit der Methode, wenn man bedenkt, daß die Verbindungen Al₂S₃ und Al₂Se₃, die sonst kaum rein zugänglich sind, in einige Millimeter großen, reinen Kristallen gewonnen werden können [10].

Interessant ist auch, daß in manchen Fällen die Ausgangssubstanz und das Reaktionsprodukt in verschiedene Richtung wandern. Man kann dann von nichtstöchiometrischen Ansätzen ausgehen und die Endstoffe durch Transport trennen. Dies gilt z.B. für die Chromtellurid-Synthese aus den Elementen in Gegenwart von Jod als Transportmittel. Sowohl Cr als auch CrTe sind transportierbar,

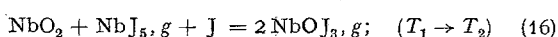
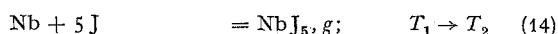


Setzt man einen Unterschub von Te mit Cr in Gegenwart von J₂ im Temperaturgefälle um, so liegt am Reaktionsende Cr in der heißeren und CrTe in der weniger heißen Zone des Reaktionsraumes [1], [11].

In ähnlicher Weise fördern Transportmittel die *Reaktion zwischen festen Ausgangsstoffen unter Bildung fester Endstoffe*, wie am Beispiel der Nioboxide erläutert werden soll. Werden die Reaktionen



in der bisher üblichen Weise, also ohne Transportmittel durchgeführt, so benötigt man Temperaturen (1400 bis 1600° C), die so hoch sind, daß die Diffusion im festen Zustand hinreichend schnell vor sich geht. Hierbei bilden die punktförmigen Berührungsstellen der Körner den Engpaß, durch den der Massefluß gehen muß. Fügt man Jod als Transportmittel zu, so gibt es für alle Reaktionsteilnehmer chemische Transportvorgänge,



Die Gasphase wirkt als *Lösungsmittel* für die festen Stoffe und beschleunigt die Umsetzungen so, daß sie schon bei 900° C vollständig verlaufen. Dabei kann man die Reaktionsprodukte in Kristallen gewinnen und auch nichtstöchiometrische Ansätze anwenden, weil sich die Produkte beim Transport im Temperaturgefälle trennen lassen [12]. Bei der Untersuchung von Mehrstoffsystemen, wie z.B. der Systeme Nb—Se oder Nb—O—Cl haben sich chemische Transportvorgänge als besonders nützlich erwiesen, weil die thermodynamisch stabilen Produkte in wohlkristallisierter Form gewonnen werden und weil es auch gelingt, Homogenitätsgebiete zu untersuchen und Phasengrenzen festzustellen.

Auf verschiedenen Gebieten stellen die theoretisch so übersichtlichen und auch leicht ausführbaren Transportreaktionen fast so etwas wie ein Zaubermittel dar. Es ist zu hoffen, daß die Chemiker hiervon mehr Gebrauch machen, als das bisher geschieht.

Literatur

[1] SCHÄFER, H.: Chemische Transportreaktionen. Weinheim: Verlag Chemie 1962. — [2] SCHÄFER, H., u. W. FUHR: Z. anorg. allg. Chem. (im Druck). — [3] FRÉMY, E.: C. R. Acad. Sci. [Paris] 38, 1008 (1854). — [4] SCHÄFER, H., A. TEBBEN u. W. GERHARDT: Z. anorg. allg. Chem. (im Druck). — [5] GROSS, P.: A. P. 2470306 (1949). — [6] RABENAU, A.: Privatmitteilung 1962. — [7] O'ROURKE, M. J., J. C. MARINACE, R. L. ANDERSON u. W. H. WHITE: I.B.M. J. Res. Development 4, 256 (1960). — [8] MARINACE, J. C.: I.B.M.

J. Res. Development 4, 280 (1960). — [9] NITSCHKE, R., H. U. BÖLSTERLI u. M. LICHTENSTEIGER: J. Phys. Chem. Solids 21, 199 (1961). [10] SCHÄFER, H., u. W. JAGUSCH: Unveröff. 1962. — [11] SCHÄFER, H., u. J. P. DISMUKES: Unveröff. 1960. — [12] SCHÄFER, H., u. M. HÜESKER: Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

Münster (Westf.), Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

Eingegangen am 20. September 1962

Stofftransport in metallischen Phasen*)

Von HANS WEVER, Berlin-Charlottenburg

Die Vorstellung eines Stofftransports in Festkörpern, wie z.B. Metallen, trifft auf ungleich größere Schwierigkeiten als bei Gasen und Flüssigkeiten. Man möchte meinen, daß bei ihnen Form und Zusammensetzung ein für allemal festliegen, und so die Möglichkeit eines Stofftransports zunächst verneinen. Diese Vorstellung beherrschte das menschliche Denken auch außerordentlich lange. Sie fand ihren Ausdruck in dem Satz: „Corpora non agunt nisi fluida.“ GAY-LUSSAC (1846) [1] war wohl der erste, der die uneingeschränkte Gültigkeit dieser These anzweifelte; systematische Experimente machte aber erst sehr viel später ROBERTS-AUSTEN (1896) [2]. Von da ab reißt die Kette der Arbeiten, die sich mit einem Stofftransport in festen Metallen beschäftigen, nicht mehr ab — sie handeln aber nahezu ausschließlich vom Phänomen der isothermen Diffusion, einem Stofftransport, der als Folge eines Konzentrationsgefälles auftritt. Die Tatsache, daß auch ein elektrischer Strom die Ursache eines Materietransports sein kann, hat man erst in den dreißiger Jahren richtig erkannt [3], [4], und auf dem Gebiet der Thermodiffusion (Transport infolge eines Temperaturgefälles) haben Experimente überhaupt erst in allerneuester Zeit [5], [6], [7] zu dem gewünschten Erfolg geführt. Diese späte Feststellung von Effekten, die in ihrer Größe und Auswirkung recht bedeutungsvoll sind, hängt zweifellos mit den Schwierigkeiten zusammen, die einem Verständnis der Erscheinungen entgegenstehen. Die alte Vorstellung, daß ein Platzwechsel in Festkörpern nicht möglich ist, hat sich dabei als gar nicht so falsch erwiesen, wenn man einen ideal gebauten Festkörperkristall zugrunde legt. Tatsächlich ist aber kein Kristall ideal gebaut — es sind immer Gitterfehler vorhanden, und diese ermöglichen erst den Stofftransport.

Der Platzwechselmechanismus

Metalle und Legierungen bestehen aus kristallisierter Materie, wobei eine kubische Symmetrie (Fig. 1) oder auch die hexagonal dichteste Kugelpackung vorherrscht. Der Makrokristall besteht aus einem Haufwerk geordneter Bereiche, den Körnern (Fig. 2), deren Größe und Form stark von der Vorgeschichte des Materials abhängt. Aber auch in ihnen sind noch Gitterbaufehler vorhanden. Am wichtigsten sind in unserem Zusammenhang die Versetzungen (eine Gitterebene endet mitten im Kristall, ein Beispiel

zeigt Fig. 3), die Leerstellen (ein Gitterpunkt ist unbesetzt, s. Fig. 5) und die Zwischengitteratome. Diese treten auf, wenn zusätzliche Punktlagen besetzt werden, wie z.B. die Oktaederlücken in Fig. 4. Das geht allerdings in den dichtgepackten metallischen Gittern nur unter starker Verzerrung der Umgebung,

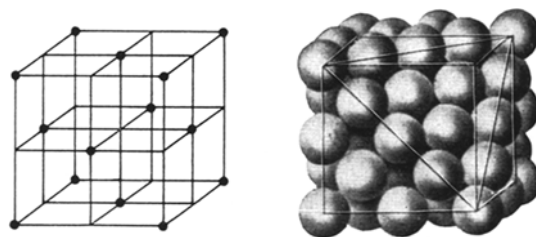


Fig. 1. Punktlagen und Modell eines kubisch-flächenzentrierten Gitters

es sei denn, es werden wesentlich kleinere Fremdatome eingebaut, wie z.B. Kohlenstoff in Eisen. Für einen Stofftransport sind die Leerstellen besonders wichtig. Während die Anzahl der Versetzungen in einem Material stark von der Vorgeschichte abhängt, ist die Zahl der vorhandenen Leerstellen im wesent-

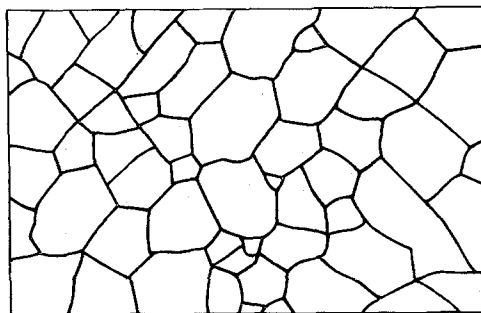


Fig. 2. Aufbau eines Metalkristalls aus einzelnen Körnern

lichen nur eine Funktion der Temperatur. Zwischen Gitter und Leerstellen liegt ein echtes Gleichgewicht vor, und man spricht deswegen auch von „Thermischer Fehlordnung“. Wenn $N_{\square}$ die Anzahl der Leerstellen und N die Zahl der Gitteratome ist, so gilt:

$$N_{\square} = N \cdot e^{-\frac{E_B}{k \cdot T}} \quad (k = \text{Boltzmannsche Konstante}). \quad (1)$$

E_B ist die Energie, die für die Bildung einer Leerstelle aufgewendet werden muß. Sie liegt in der Größenordnung von 1 eV (etwa 23 kcal/Mol), so daß bei 800°C in einem Metalkristall zwischen 10^{-2} und $10^{-3}\%$ Leerstellen im Gleichgewicht vorhanden sind, d.h.

*) Vortrag, gehalten auf der 102. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte am 12. September 1962 in München.