

Zur Gültigkeit des Zenschen Gesetzes und des *Le Chatelierschen* Prinzips in einigen Phasen mit *Grimm-Sommerfeld-Bindung*

Gerhard Bucher, Martin Ellner, Ferdinand Sommer und Bruno Predel*

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften
Stuttgart und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 25. März 1986. Angenommen 17. April 1986)

*On the Validity of Zen's Law and of the Le Chatelier Principle in Some Phases with
Grimm-Sommerfeld Bonding*

By extremely rapid cooling of the liquid alloys, solid solutions in the AlSb-GaSb, GaSb-Ge, and InSb-Sn systems are obtained. In order to attain the high cooling rates (10^7 – 10^8 Ks⁻¹) a shock wave tube has been used. The AlSb-GaSb and GaSb-InSb systems, respectively, form continuous series of stable solid solutions, whereas in the GaSb-Ge and InSb-Ge systems solid solutions occur only within limited regions. They are partly metastable. In all cases, *Zen's* law is fulfilled. High pressure modifications in the systems investigated here behave according to the *Le Chatelier* principle with respect to their transformation volumes.

[Keywords: *Grimm-Sommerfeld* compounds; High pressure phases (compounds); Metastable phases (compounds); Valence electron concentration rules].

Einführung

Ein Zusammenspiel energetischer, kinetischer und struktureller Faktoren kann dazu führen, daß in Systemen, in denen im Gleichgewichtsfall eine eng begrenzte Löslichkeit der Komponenten vorliegt, beim raschen Erstarren der flüssigen Legierungen Mischkristalle mit erheblicher Übersättigung entstehen. Diese metastabilen Mischphasen können bei entsprechender Wärmebehandlung unmittelbar in die Gleichgewichtsphasen übergehen. In manchen Fällen entstehen indessen — gemäß der *Ostwaldschen* Stufenregel — vor Erreichen der Gleichgewichtsverhältnisse zu-

* Herrn Prof. Dr. Kurt Komarek zum 60. Geburtstag gewidmet.

nächst andere Phasen, deren freie Enthalpie zwischen denjenigen der primären metastabilen Phasen und der freien Enthalpie der Phasen im Gleichgewicht liegt. Solche Phasenumwandlungen können zur Erzielung von Werkstoffen mit bestimmten Eigenschaften genutzt werden.

Neben einer praktischen Anwendung ist es auch die Vertiefung der grundlegenden Erkenntnisse, weshalb in letzter Zeit immer häufiger Untersuchungen an metastabilen Phasen durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang sind zahlreiche Methoden zur extrem raschen Abkühlung flüssiger Legierungen entwickelt worden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich einerseits mit stabilen Mischkristallen auf der Basis der halbleitenden *Grimm-Sommerfeld*-Verbindungen [1] AlSb, GaSb und InSb. Andererseits wird die metastabile Mischkristallbildung von GaSb und Ge sowie von InSb und Sn untersucht. Ähnliche Themenkomplexe waren bereits früher Ziel von Untersuchungen [2—5].

Im Folgenden soll die Frage im Vordergrund stehen, ob bei der Mischkristallbildung der genannten *Grimm-Sommerfeld*-Verbindungen das *Vegardsche* Gesetz erfüllt ist oder ob merkliche Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten vorliegen. Diese Frage wird in zahlreichen neueren Arbeiten verfolgt [6—10]. Die Literaturangaben über das Verhalten der Mischkristalle sind verschiedentlich kontrovers. So teilen *Duwez* und Mitarbeiter [5] mit, daß für GaSb—Ge-Mischkristalle das *Vegardsche* Gesetz im gesamten Konzentrationsbereich erfüllt ist. Nach Angaben von *Akopjan* und Mitarbeitern [11] sollen hingegen, ebenso wie im System GaAs—Ge, erhebliche Abweichungen vom idealen Verhalten vorliegen. Darauf soll im Folgenden noch näher eingegangen werden.

Hinsichtlich des Sprachgebrauchs sei noch erwähnt, daß das *Vegard-*sche Gesetz bei einer Mischkristallreihe bekanntlich die lineare Abhängigkeit der Gitterparameter vom Molenbruch beschreibt. Die lineare Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch wird indessen als *Zensches* Gesetz bezeichnet [12]. Dieses Gesetz besagt, daß bei idealen Mischkristallen die gleiche (lineare) Abhängigkeit der mittleren Atomvolumina vom Molenbruch gegeben ist wie bei einem mechanischen Gemenge der konstituierenden Komponenten:

$$V^A = V_M^A \cdot x_M + V_N^A \cdot x_N \quad (1)$$

mit

$$V^A = \frac{V^Z}{N_A^Z} \quad (2)$$

Dabei bedeuten V_M^A und V_N^A die Atomvolumina der Komponenten M und N , x_M und x_N die entsprechenden Molenbrüche; V^A ist das mittlere Atomvolumen, V^Z das Volumen der Elementarzelle sowie N_A^Z die Anzahl der Atome in der Elementarzelle.

Die Betrachtung der Gegebenheiten anhand der Atomvolumina anstatt anhand von Gitterkonstanten hat den Vorteil, daß leicht Vergleiche zwischen Strukturen mit unterschiedlicher Anzahl von Gitterparametern und unterschiedlicher Raumerfüllung möglich sind.

Bei den *Grimm-Sommerfeld*-Verbindungen treten oft mehrere Hochdruckmodifikationen auf. Nach dem *Le Chatelierschen* Prinzip ist die mit einer Hochdruckumwandlung verbundene Änderung des Molvolumens proportional der Änderung der Raumerfüllung beim Übergang der jeweiligen Strukturtypen [13, 14]. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate sollen auch unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden.

Experimentelles

Probenbereitung

Um eine möglichst hohe Übersättigung zu erhalten, wurden die flüssigen Legierungen extrem rasch abgekühlt. Dazu wurde das Stoßwellenrohr nach *Duwez* [5] eingesetzt. Die wesentlichen Teile der von uns erstellten Versuchsanordnung sind in Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Der gesamte Innenraum der Anlage kann evakuiert und mit Schutzgas gefüllt werden. Das Aufschmelzen der Probe erfolgt mit Hilfe einer wassergekühlten Hochfrequenzspule (11). Die Probe befindet sich in einem kleinen Tiegel (17), der im Boden ein passendes Loch hat. Durch Gasüberdruck wird die am unteren Ende des Treibrohres angebrachte Membran (8) zum Bersten gebracht, wodurch eine Stoßwelle ausgelöst wird. Die Stoßwelle stößt die flüssige Probe mit hoher Geschwindigkeit durch das Loch im Tiegelboden auf das Substrat (12), wo die Legierung in Form dünner Splats erstarrt.

Als Inertgas wird Argon mit 99.999 Vol-% Ar verwendet. Bei Einsatz dieses Gases ergibt sich für 982 K eine maximale Geschwindigkeit der Stoßwelle von 130 m s^{-1} . Als Material für die Berstfolien hat sich Aluminium von $80 \mu\text{m}$ Dicke bewährt. Der Berstdruck lag bei ca. 25 bar. Die Probenmassen betragen etwa 50 bis 100 mg. Die flüssige Probe wurde durch die Stoßwelle in viele kleine Tröpfchen zerrissen, so daß auf dem Substrat zahlreiche Splats von etwa $10 \mu\text{m}$ Dicke und ca. 1 bis 5 mm^2 Fläche entstanden.

Die Abschätzung der Abkühlgeschwindigkeit der einzelnen Tröpfchen auf dem Substrat erfolgte anhand des Übersättigungsgrades von Al-reichen Al—Cu-Mischkristallen [16—18]. Es resultiert eine Abkühlgeschwindigkeit in der Größenordnung von 10^7 bis 10^8 K s^{-1} .

Röntgenographische Untersuchungen

Zur Ermittlung von Gitterparametern wurden *Guinieraufnahmen* mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, Kamera Enraf-Nonius FR 552) und Silicium-Eichung angefertigt. Die Lage der Beugungslinien wurde mit einem *Abbe*-Komparator (VEB Zeiss, Jena) gemessen. Die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Aus den Gitterparametern wurde das mittlere Atomvolumen der Verbindung V^A berechnet.

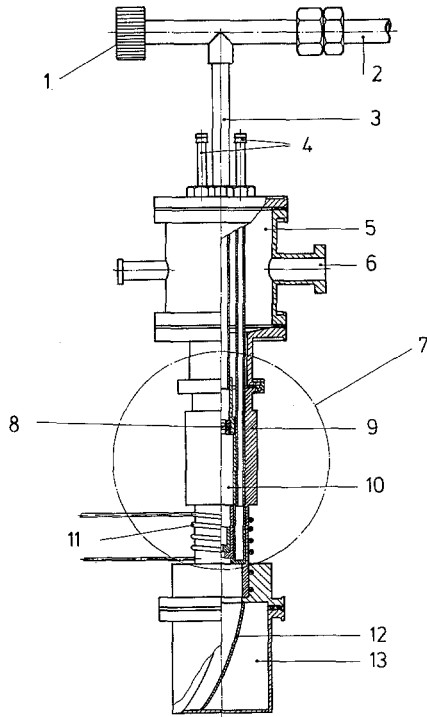


Abb. 1. Aufbau des Stoßwellenrohres: 1. Nadelventil; 2. Treibgasanschluß; 3. Treibrohr; 4. Kühlwasserzu- und -ableitungen; 5. Druckgefäß; 6. Manometerstutzen; 7. (s. Abb. 2); 8. Membran; 9. Hohlzylinder aus Polytetrafluorethylen; 10. Laufrohr; 11. wassergekühlte Hochfrequenzspule; 12. Substrat; 13. Substratbehälter mit Pumpstutzen

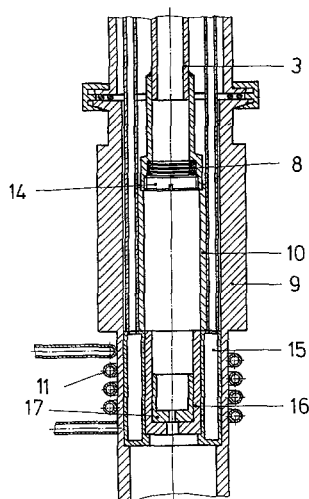


Abb. 2. Aufbau des Stoßwellenrohres (Einzeldarstellung des Ofenbereiches): 14. Schlitzmutter; 15. wassergekühlter Induktor aus Kupfer; 16. Graphiteinsatz; 17. Probenriegel

Ergebnisse und Diskussion

Das System AlSb—GaSb

Die Konstitution des ternären Systems Al—Ga—Sb ist bekannt [2, 20, 21]. Über eine lückenlose Mischkristallreihe der Verbindungen AlSb und GaSb wird ferner in der Arbeit [19] berichtet. Die von uns erhaltenen splat-cooling-Proben waren im gesamten Bereich der Zusammensetzung $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ einphasig. Die Gitterparameter der schnell aus der Schmelze abgeschreckten Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch ist für die Mischkristallreihe AlSb—GaSb vom ZnS(Sph.)-Typ in Abb. 3 dargestellt. Der Funktionsverlauf $V^A = f(x_i)$ sowohl der splat-cooling-Proben als auch der konventionell hergestellten Legierungen [2, 3] ist linear. Das Zensche Gesetz [12] ist also für diese Mischkristallreihe gut erfüllt.

Die Atomvolumina der Hochdruckmodifikationen AlSb(p) und GaSb(p) [22] vom β —Sn-Typ sind im Vergleich zu denen der stabilen Form — entsprechend dem *Le Chatelier*-Prinzip auf Grund der dichteren Raumerfüllung dieses Strukturtyps [14] — kleiner. Auffallend ist die

Tabelle 1. Gitterparameter und mittlere Atomvolumina von splat-cooling-Proben vom ZnS(Sph.)-Typ

Zusammensetzung	a (Å)	V^A (Å ³)
$\text{Al}_{0,40}\text{Ga}_{0,10}\text{Sb}_{0,50}$	6.126	28.74
$\text{Al}_{0,30}\text{Ga}_{0,20}\text{Sb}_{0,50}$	6.113	28.55
$\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,25}\text{Sb}_{0,50}$	6.125	28.72
$\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,30}\text{Sb}_{0,50}$	6.119	28.64
$\text{Al}_{0,17}\text{Ga}_{0,33}\text{Sb}_{0,50}$	6.111	28.53
$\text{Al}_{0,10}\text{Ga}_{0,40}\text{Sb}_{0,50}$	6.103	28.41
$\text{Al}_{0,07}\text{Ga}_{0,43}\text{Sb}_{0,50}$	6.101	28.39
$\text{Al}_{0,02}\text{Ga}_{0,48}\text{Sb}_{0,50}$	6.099	28.36
$\text{Ga}_{0,45}\text{In}_{0,05}\text{Sb}_{0,50}$	6.129	28.78
$\text{Ga}_{0,40}\text{In}_{0,10}\text{Sb}_{0,50}$	6.161	29.23
$\text{Ga}_{0,35}\text{In}_{0,15}\text{Sb}_{0,50}$	6.196	29.73
$\text{Ga}_{0,30}\text{In}_{0,20}\text{Sb}_{0,50}$	6.228	30.20
$\text{Ga}_{0,25}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_{0,50}$	6.341	31.87
$\text{Ga}_{0,20}\text{In}_{0,30}\text{Sb}_{0,50}$	6.369	32.29
$\text{Ga}_{0,15}\text{In}_{0,35}\text{Sb}_{0,50}$	6.382	32.49
$\text{Ga}_{0,10}\text{In}_{0,40}\text{Sb}_{0,50}$	6.401	32.78
$\text{Ga}_{0,05}\text{In}_{0,45}\text{Sb}_{0,50}$	6.438	33.36
$\text{Ga}_{0,45}\text{Ge}_{0,10}\text{Sb}_{0,45}$	6.058	27.79
$\text{Ga}_{0,40}\text{Ge}_{0,20}\text{Sb}_{0,40}$	6.017	27.23
$\text{Ga}_{0,35}\text{Ge}_{0,30}\text{Sb}_{0,35}$	5.970	26.60
$\text{Ga}_{0,32}\text{Ge}_{0,36}\text{Sb}_{0,32}$	5.958	26.44

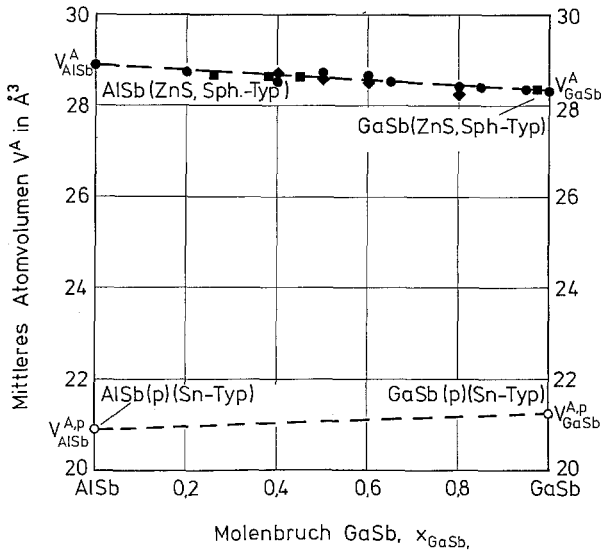


Abb. 3. Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch für die Mischkristallphase AlSb—GaSb: ● diese Arbeit, ■ Miller et al. [2], ◆ Burdijan et al. [3], ○ Jamieson [22]

Tatsache, daß der Funktionsverlauf $V^A = f(x_i)$ für den ZnS(Sph.-)Typ nicht parallel mit dem Verlauf des Volumens des mechanischen Gemenges für den β —Sn-Typ ist.

Das System GaSb—InSb

Die Mischbarkeit der Verbindungen GaSb und InSb wurde anhand ternärer Legierungen der Zusammensetzung $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Sb}$ und $\text{Ga}_{0,17}\text{In}_{0,33}\text{Sb}$ nachgewiesen [23]. Spätere Arbeiten haben dies durch ausführliche konstitutionelle Untersuchungen bestätigt [4, 24—27]. Diesen Arbeiten zufolge wird das Phasengleichgewicht des ternären Systems Ga—In—Sb erst nach längerer Wärmebehandlung erreicht. Dies ist auch der Grund dafür, daß die vorliegenden Resultate der Gitterparametermessung (Tab. 1) und der Ermittlung der mittleren Atomvolumina eine geringe Abweichung vom linearen Verlauf zeigen (Abb. 4). Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits früher mitgeteilt [23] und dadurch erklärt, daß die Diffusion des Indiums im GaSb schneller abläuft als die des Galliums im InSb. Gitterparameter der Proben, die 1300 Stunden lang homogenisiert wurden, zeigen indessen einen linearen Verlauf [4] (Abb. 4).

Das InSb weist eine vielfältige Hochdruckpolymorphie auf: Von den zahlreichen Modifikationen seien hier nur die zwei wichtigsten genannt:

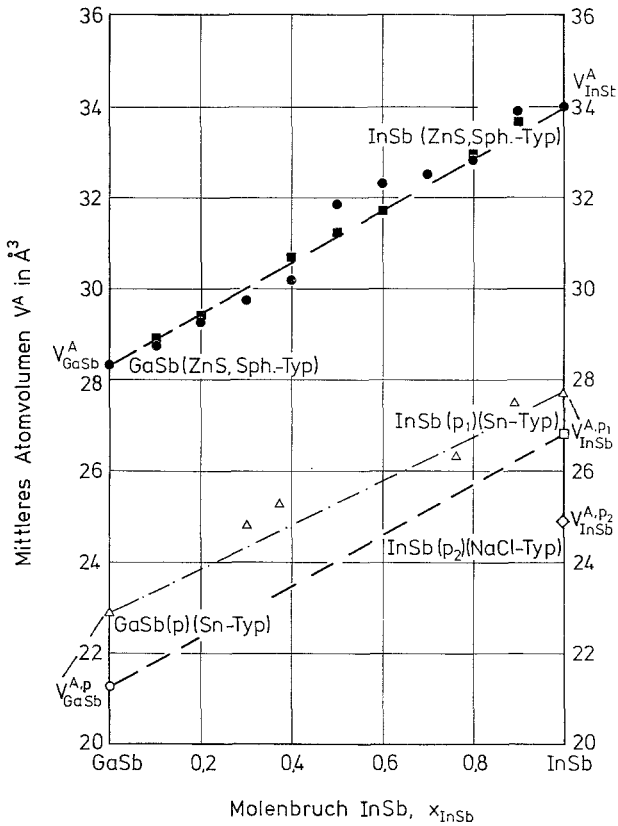


Abb. 4. Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch für die Mischkristallphase GaSb—InSb: ● diese Arbeit, ■ Wolley et al. [4], ○ Jamieson [22], □ Smith et al. [29], △ Liu et al. [30], ◇ Rooymans [31]

InSb(p_1) vom β —Sn-Typ [29, 30] und InSb(p_2) vom NaCl-Typ [31]. Die mittleren Atomvolumina der drei hier betrachteten Modifikationen sind in Abb. 4 dargestellt. Das niedrigste mittlere Atomvolumen weist das InSb(p_2) vom NaCl-Typ auf. Diese Beobachtung entspricht der Gegebenheit, daß unter den drei genannten Modifikationen die des NaCl-Typs die größte Raumerfüllung hat. Auch für die Hochdruckmodifikation des Mischkristalls GaSb—InSb vom β —Sn-Typ [30] ist die Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch in Abb. 4 dargestellt. Die Ermittlung der Einzeldaten erfolgte zwar bei unterschiedlichem Druck, dennoch ist eine annähernde Linearität der Funktion $V^A = f(x_{In})$ anzunehmen.

Das System GaSb—Ge

Über eine metastabile Mischbarkeit im quasibinären System GaSb—Ge wird in den Arbeiten [5] und [11] berichtet. Das Phasendiagramm dieses Systems weist ein Eutektikum bei $x_{\text{Ge}} = 0.30$ und $T = 920$ K auf [32]. Daß im System GaSb—Ge keine stabile, sondern nur eine metastabile Mischkristallbildung auftritt, ist auf Grund kristallchemischer Besonderheiten verständlich. Zwar sind die Ausgangsphasen — GaSb und Ge — homöotyp und die Atomradienunterschiede zwischen Gallium und Germanium nur gering. Es ist indessen zu beobachten, daß sogar zwischen den quasihomologen Elementen Ga, Ge und As keine stabile Mischbarkeit im quasibinären System GaAs—Ge vorliegt. Das Zustandsdiagramm dieses Systems weist ein Eutektikum bei $x_{\text{Ge}} \sim 0.75$ und $T \sim 1150$ K auf [33]. Erst recht ist zu erwarten, daß bei Kombination der

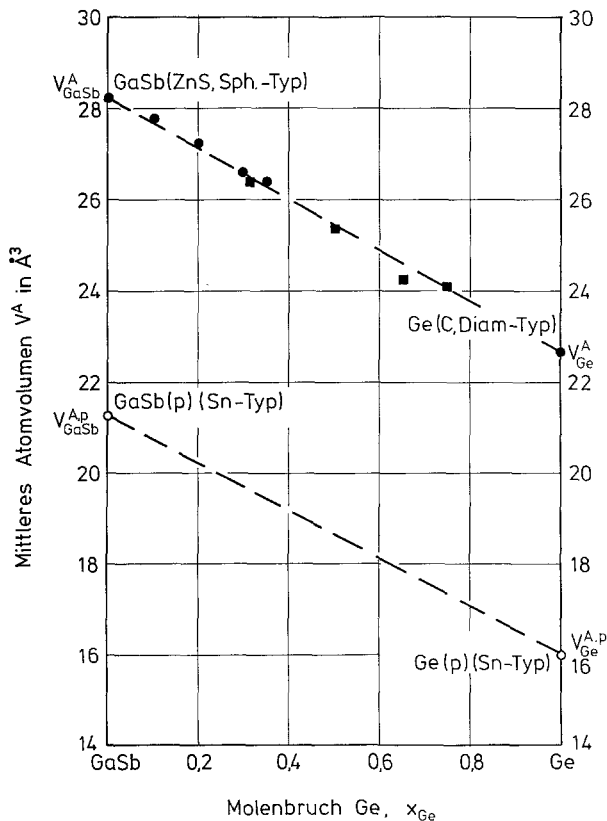


Abb. 5. Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch für die metastabile Mischkristallphase GaSb—Ge: ● diese Arbeit, ■ Duwez et al. [5], ○ Jamieson [22, 34]

nicht quasihomologen Elemente Ga, Ge und Sb die Bildung stabiler Mischkristalle ausbleibt. Es können Mischkristalle mit merklichen Anteilen von GaSb und Ge nur als metastabile Phasen auftreten.

Die von uns erhaltenen splat-cooling-Proben waren nur im Bereich der Zusammensetzung $\text{GaSb} \dots \text{Ga}_{0,32}\text{Ge}_{0,36}\text{Sb}_{0,32}$ einphasig. Die Gitterparameter sind in Tabelle 1 aufgeführt und die mittleren Atomvolumina der metastabilen Mischkristalle in Abb. 5 dargestellt. Die experimentellen Resultate der Gitterparametermessung sind konform mit der früheren Untersuchung [5]. Sie widersprechen jedoch den Ergebnissen der Arbeit [11], in der im germaniumreichen Teil der Systeme GaAs—Ge und GaSb—Ge eine signifikante Abweichung vom Vegardschen Gesetz beobachtet wird. Es sei anzumerken, daß Akopjan et al. [11] als Eichsubstanz zur Vermessung der Lage und der Verbreiterung von Beugungslinien Germaniumpulver verwendeten. Offensichtlich waren die dort ebenso wie die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkühlungsgeschwindigkeiten nicht groß genug, um eine durchgehende metastabile Mischkristallbildung, wie sie von Duwez et al. [5] gefunden wurde, zu erhalten. Es ist zu vermuten, daß die Zweiphasigkeit (GaSb und Ge) der in [11] beschriebenen germaniumreichen Proben von den Verfassern nicht erkannt wurde, weil Germanium als Eichsubstanz zugegeben worden war. Demzufolge wurden die jeweiligen Gitterparameter der Zusammensetzung der Ausgangslegierung zugeschrieben, obwohl sie eigentlich einer germaniumärmeren Zusammensetzung entsprachen.

Nach den Ergebnissen der früheren [5] und der vorliegenden Arbeit ist das Zensche und das Vegardsche Gesetz für diese Phasen der Diamant-Homöotypie gut erfüllt. Für Germanium und GaSb sind in Abb. 5 neben dem Atomvolumen der stabilen Modifikation auch das jeweilige Atomvolumen der Hochdruckmodifikation vom β -Sn-Typ [22, 34] eingezeichnet. Die Verbindungslinie zwischen diesen V^A -Werten ist bemerkenswerterweise parallel der Funktion $V^A = f(x)$ für die Mischkristalle in der Spaleritmodifikation.

Das System InSb—Sn

Das Phasendiagramm des quasihomologen pseudobinären Systems InSb—Sn weist bei 715 K eine Löslichkeit des InSb in Zinn bis zum Molenbruch $x_{\text{InSb}} = 0.1$ auf [35]. Für 380 K wird eine Löslichkeit des InSb in β -Sn bis zu $x_{\text{InSb}} = 0.06$ angegeben [15]. Die von uns durchgeführten splat-cooling-Untersuchungen bei kleinen Sn-Gehalten ergaben vierphasige Proben. Außer InSb und β -Sn waren in diesen Legierungen auch SnSb [36] und InSn_4 (HgSn₁₂-Typ) [37] vorhanden. Dagegen waren zinnreiche splat-cooling-Proben bis zur Zusammensetzung $\text{In}_{0,15}\text{Sn}_{0,70}\text{Sb}_{0,15}$ einphasig. Es ist also möglich, durch rasche Abschreckung der Schmelze die metastabile Löslichkeit des InSb im β -Sn zu

Tabelle 2. Gitterparameter und mittlere Atomvolumina von zinnreichen splat-cooling-Proben des Systems InSb—Sn

Zusammensetzung	a (Å)	c (Å)	V^A (Å ³)
In _{0,05} Sb _{0,05} Sn _{0,90}	5.836	3.181	27.09
In _{0,10} Sb _{0,10} Sn _{0,80}	5.836	3.182	27.09
In _{0,15} Sb _{0,15} Sn _{0,70}	5.841	3.183	27.15

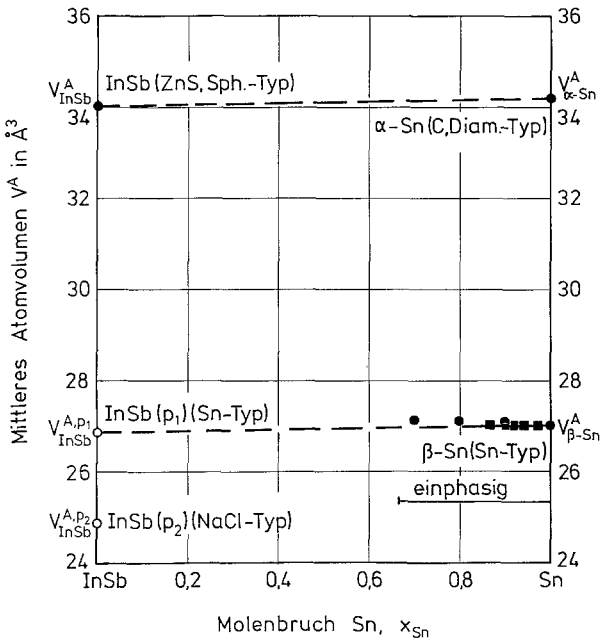


Abb. 6. Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch für die Mischkristallphase InSb—Sn: ● diese Arbeit, ■ Rayson et al. [6], ○ Smith et al. [29]

erweitern. Die Gitterparameter der splat-cooling-Proben der zinnreichen Phasen sind in Tabelle 2 mitgeteilt und die entsprechenden Atomvolumina in Abb. 6 dargestellt. Die vorliegenden Meßwerte für die aus der Schmelze schnell abgeschreckten Proben stimmen mit den Angaben für die Gleichgewichtsphasen [15] überein. Das mittlere Atomvolumen der Mischkristallreihe Sn(In, Sb) vom β —Sn-Typ ist nur geringfügig größer als das der Hochdruckmodifikation InSb(p_1) (β —Sn-Typ) und gehorcht dem Zenschen Gesetz. Auch im Falle des pseudobinären Systems InSb—Sn sind, wie aus Abb. 6 ersichtlich, die Zenschen Geraden für die verschiedenen Modifikationen annähernd parallel.

Schlußbemerkung

Die pseudobinären Systeme AlSb—GaSb, GaSb—InSb und GaSb—Ge sind ein Beispiel für die Mischbarkeit der *Grimm-Sommerfelds*chen Phasen vom ZnS(Sph.)-Typ bei konstanter Valenzelektronenkonzentration. Es kann bestätigt werden, daß in den Systemen AlSb—GaSb und GaSb—InSb stabile Mischkristallreihen vorliegen. Im pseudobinären System GaSb—Ge tritt hingegen nur metastabile Mischbarkeit auf. Die mittleren Atomvolumina hängen linear vom Molenbruch ab: Das *Zensche* Gesetz ist erfüllt.

Im pseudobinären quasihomologen System InSb—Sn liegt bei konstanter Valenzelektronenkonzentration eine erweiterte metastabile Mischbarkeit des Indiums und Antimons im β -Sn bis zu $x_{\text{InSb}} = 0.3$ vor. Die Abhängigkeit der mittleren Atomvolumina vom Molenbruch für den β -Sn-Strukturtyp gehorcht ebenfalls dem *Zenschen* Gesetz.

Die an splat-cooling-Proben ermittelten Meßergebnisse wurden mit Literaturangaben über hochdruckpolymorphe Phasen verglichen. Für den Hochdruckmischkristall GaSb—InSb vom β -Sn-Typ kann die Gültigkeit des *Zenschen* Gesetzes ebenfalls bestätigt werden. Die Abhängigkeit des mittleren Atomvolumens vom Molenbruch ist in den Systemen GaSb—InSb, GaSb—Ge und InSb—Sn für den ZnS(Sph.)-Typ parallel derjenigen für den β -Sn-Typ. Dieses Verhalten entspricht dem *Le Chateliers*chen Prinzip, wonach die mit einer Hochdruckumwandlung verbundene Änderung des Atomvolumens proportional der Änderung der Raumerfüllung ist. Die Atomanordnung im ZnS(Sph.)-Typ weist eine Raumerfüllung von 34%, diejenige im β -Sn-Typ eine solche von 54% auf. Da die Hochdruckumwandlung für die hier aufgeführten Phasen im gesamten Konzentrationsbereich gleichartig ist [z. B. GaSb(ZnS(Sph.)-Typ) \xrightarrow{p} GaSb(p) (β -Sn-Typ) und InSb(ZnS(Sph.)-Typ) \xrightarrow{p} InSb(p₁) (β -Sn-Typ)], müssen die entsprechenden Volumenrelationen $V = f(x_i)$ parallel sein.

Die Gegebenheit, daß die hier untersuchten Phasen dem *Zenschen* Gesetz gehorchen, ist auf die gleiche Bindungsart in den einzelnen binären Verbindungen zurückzuführen (VEK = 4, *Grimm-Sommerfelds*che Bindung). Ähnlich wird das *Zensche* Gesetz in den Systemen Ni—Cu, Pd—Cu und Pt—Cu [38] erfüllt, wo die Valenzelektronenkonzentration unter dem für die Stabilität des Cu-Strukturtyps erforderlichen Wert von 1.36 liegt. In denjenigen Systemen, in denen sich die Bindungsart infolge starker Variation der Valenzelektronenkonzentration ändert (Ni—Al, Pd—Al, Pt—Al bzw. Pd—Pb) kann das *Zensche* Gesetz nicht mehr erfüllt sein [39, 40].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung der Untersuchungen.

Literatur

- [1] *Parthé E* (1964) Crystal chemistry of tetrahedral structures. Gordon and Breach, London
- [2] *Müller JF, Goering HL, Himes RC* (1960) *J Electrochem Soc* 107: 527
- [3] *Burdiyan II* (1959) *Fiz Tverdogo Tela* 1: 1360; (1960) *Soviet Phys-Solid State* 1: 1246
- [4] *Woolley JC, Smith BA, Lees DG* (1956) *Proc Phys Soc* 69: 1339
- [5] *Duwez P, Willens RH, Klement W* (1960) *J Appl Phys* 31: 1136
- [6] *Churcher CD, Heine V* (1984) *Acta Cryst A* 40: 291
- [7] *Alonso JA, Gonzáles DJ, Iniguez MP* (1984) *Phys Stat Sol (b)* 125: 485
- [8] *Hafner J* (1985) *J Phys F: Met Phys* 15: L 43
- [9] *Harris IR, Speight JD* (1985) *J Less-Common Metals* 114: 183
- [10] *Henderson B, O'Connell D* (1985) *J Less-Common Metals* 114: 207
- [11] *Akopjan RA, Jevdokimov AV, Krasina VI* (1979) *Phys Met Metall* 46 No 5: 203
- [12] *Pearson WB* (1972) *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*. Wiley-Interscience, New York
- [13] *Parthé E* (1984) *High temperatures-high pressures* 16: 553
- [14] *Parthé E* (1961) *Z Kristallographie* 115: 52
- [15] *Rayson HW, Goulding CW, Raynor GV* (1959) *Acta Met* 7: 125
- [16] *Cahn RW, Krishnanand KD, Laridjani M, Greenholz M, Hill R* (1976) *Mat Sci Engineering* 23: 83
- [17] *Scott MG, Leake JA* (1975) *Acta Met* 23: 503
- [18] *Predel B, Duddek G* (1978) *Z Metallkunde* 69: 773
- [19] *Willardson RK, Goering HL, Middleton AE* (1955) *US Pat* 2710253
- [20] *Burdiyan II, Borshchevskij AS* (1958) *Zhur Tekh Fiz* 28: 2684
- [21] *Joullié A, Gautier P* (1979) *J Cryst Growth* 47: 100—108
- [22] *Jamieson JC* (1963) *Science* 139: 1183
- [23] *Gorjunova NA, Fedorova NN* (1955) *Zh Techn Fiz SSSR* 25: 1339
- [24] *Köster W, Ulrich W* (1958) *Z Metallkunde* 49: 365
- [25] *Antypas GA* (1972) *J Cryst Growth* 16: 181
- [26] *Ansara I, Gambino M, Bros JP* (1976) *J Cryst Growth* 32: 101
- [27] *Gratton FM, Wooley JC* (1978) *J Electrochem Soc* 125: 657
- [28] *Landolt-Börnstein* (1971) *Neue Serie, Bd 6*. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [29] *Smith PL, Martin JE* (1962) *Nature* 196: 761
- [30] *Liu CY, Spain IL* (1978) *J Phys Chem Solids* 39: 113
- [31] *Rooymans CJM* (1963) *Phys Lett* 4: 186
- [32] *Gerdes F, Predel B* (1981) *J Less-Common Metals* 79: 289
- [33] *Panish MB* (1966) *J Less-Common Metals* 10: 416
- [34] *Jamieson JC* (1963) *Science* 139: 845
- [35] *Löhberg K* (1968) *Metall* 22: 777
- [36] *Hägg G, Hybinette AG* (1935) *Phil Mag* 20: 913
- [37] *Fink CG, Jette ER, Katz S, Schnettler FJ* (1945) *Trans Electrochem Soc* 88: 229
- [38] *Ellner M* (1978) *J Less-Common Metals* 60: P 15
- [39] *Ellner M* (1980) *J Less-Common Metals* 75: P 5
- [40] *Ellner M* (1981) *J Less-Common Metals* 78: P 21