

Selbstdiffusion von Zink in geschmolzenem Zinkbromid

VON LARS-ERIK WALLIN UND ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforschg. 14 a, 262—264 [1959]; eingegangen am 23. Dezember 1958)

Der Selbstdiffusionskoeffizient D^+ von Zn in geschmolzenem ZnBr_2 wurde in dem Temperaturbereich 400 °C—640 °C mittels einer Kapillarenmethode gemessen. Ergebnis:

$$D^+ = 79 \cdot 10^{-3} \exp(-16\,060/RT).$$

Dabei ist D^+ in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ und R in $\text{cal Mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$ gemessen. Besonders bei höheren Temperaturen traten Störungen durch Reaktionen zwischen der Salzschnmelze und dem Gefäß und durch teilweisen Zerfall des Salzes ein.

Selbstdiffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen sind früher in einigen Salzschnmelzen, wie TiCl (s. Anm. ^{1,2}), NaNO_3 (s. Anm. ³) und NaCl (s. Anm. ⁴), gemessen worden. In sämtlichen Fällen sind Salze gewählt worden, die eine gute elektrische Leitfähigkeit haben. Es ist zu erwarten, daß in Schnmelzen mit einer verhältnismäßig kleinen Leitfähigkeit auch die Selbstdiffusionskoeffizienten kleiner als in den bisher untersuchten Salzen sind. Wir beschloßen, in einem möglichst großen Temperaturbereich den Selbstdiffusionskoeffizienten D^+ von Zink in Zinkbromid zu messen. Wie bei den oben erwähnten Versuchen wurde die Kapillarenmethode⁵ verwendet. Die Apparatur war derjenigen von BERNE und KLEMM¹ ähnlich, wobei aber zwei Diffusionskapillaren am Trägerrohr angebracht waren. Dadurch wurden immer zwei Messungen bei denselben Versuchsbedingungen durchgeführt.

Zur Darstellung des radioaktiven ZnBr_2 wurden bei etwa 700 °C Bromdämpfe über geschmolzenes radioaktives Zinkmetall geleitet⁶, wobei das gebildete ZnBr_2 in einer Vorlage kondensierte. Das inaktive Salz wurde durch Destillation aus kommerziellem, wasserfreiem ZnBr_2 erhalten. Die Füllung der Kapillaren mit aktivem Salz wurde meistens bei einer niedrigeren Temperatur als der Versuchstemperatur gemacht, so daß nach dem Einführen der Kapillaren ins Versuchsgefäß wegen der thermischen Ausdehnung ein wenig aktives Salz herausfloß. Wenn die Kapillaren stattdessen bei der Füllung heißer als bei dem Versuch gewesen wären, bestände die Gefahr, daß inaktives Salz in die Kapillaren hineingesogen würde. (Auch wegen des hohen

Dampfdruckes des Zinkbromides⁷ ist eine ziemlich niedrige Fülltemperatur günstig.) Dagegen muß das Einführen der Kapillaren ins Diffusionsgefäß so schnell gehen, daß das Salz nicht unterwegs erstarrt, denn sonst bilden sich beim Wiederaufschmelzen Blasen in der Kapillare. Es wäre darum für ZnBr_2 nicht möglich, die z. B. von BORUCKA, BOCKRIS und KITCHENER⁴ für NaCl verwendete Füllmethode zu verwenden. (Eine solche Methode ist überhaupt bei hygroskopischen Salzen, wie ZnBr_2 , ungünstig.) Sogleich nach dem Überführen in das Diffusionsgefäß wurden die Kapillaren ins Bad hineingesteckt, um Salzverluste durch Abdampfen zu vermeiden. Die Zeit des Temperatursausgleiches ist im Vergleich mit den Versuchszeiten, 5 bis 30 Tagen, vernachlässigbar. Um kontrollieren zu können, daß die Kapillaren am Anfang des Versuches frei von Gasblasen waren, war es notwendig, daß der Ofen durchsichtig war (er bestand aus zwei konzentrischen Pyrex-Glasrohren mit Kanthalband-Wicklung), obwohl die einfache Konstruktion beträchtliche axiale Temperaturgradienten gab. Die Temperatur, die durch einen Fallbügelregler konstant gehalten war, wurde mit Hilfe eines Thermoelementes abgelesen.

Das Diffusionsgefäß hatte eine Rotationsgeschwindigkeit von 8 Umdr./min (vgl. z. B. Anm. ⁴). Am Anfang des Versuches war die Schnmelze des Bades immer klar und durchsichtig, bei höheren Temperaturen wurde sie aber nach und nach gefärbt und undurchsichtig. Dies hat zwei Gründe. Erstens ist ZnBr_2 thermisch nicht ganz stabil⁸, was sich durch das Auftreten von braunen Bromdämpfen im Oberteil des Versuchsgefäßes bei höheren Temperaturen zeigte. Zweitens wurde das Supremaxglas des Gefäßes und der Kapillare von der Schnmelze angegriffen. Es bestand dann die Möglichkeit, daß die Kapillare von Zersetzungsprodukten mehr oder weniger verstopft wurde.

¹ E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 8 a, 400 [1953].

² W. HERR, A. KLEMM u. E. U. MONSE, unveröffentlicht.

³ E. R. VAN ARTSDALEN, D. BROWN, A. S. DWORKIN u. F. J. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1772 [1956].

⁴ A. Z. BORUCKA, J. O'M. BOCKRIS u. J. A. KITCHENER, J. Chem. Phys. 24, 1282 [1956]; Proc. Roy. Soc., Lond. A 241, 554 [1957].

⁵ J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc., Suppl. 381 [1949].

⁶ A. KLEMM, E. LINDHOLM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. 7 a, 560 [1952].

⁷ H. BLOOM, J. O'M. BOCKRIS, N. E. RICHARDS u. R. G. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2044 [1958].

⁸ vgl. Y. A. FIALKOV u. Y. P. NAZARENKO, Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Khim. Nauk 1950, 590; Chem. Abstr. 45, 6025 c [1951].



Nach der Diffusionszeit wurden die Kapillaren außen gereinigt und in Stücke zerlegt, aus denen das Salz in Wasser herausgelöst wurde. 10 ml der erhaltenen Lösung wurden in ein Flüssigkeitszählrohr überführt. Dies wurde auch mit einem gleichen Volumen einer von dem Ausgangssalz stammenden Normallösung gemacht. Die Salzmenngen der beiden gemessenen Volumina wurden durch eine „dead-stop“-Titration von Zink mit gelbem Blutlaugensalz⁹ bestimmt. Hierdurch ergab sich das Aktivitätsverhältnis I/I_0 . Bei der Messung der Aktivität wurde das Zählen von insgesamt etwa 20 000 Impulsen in gleiche Zeitintervalle geteilt, so daß durch eine statistische χ^2 -Prüfung¹⁰ die Zuverlässigkeit des Zählgerätes geprüft werden konnte.

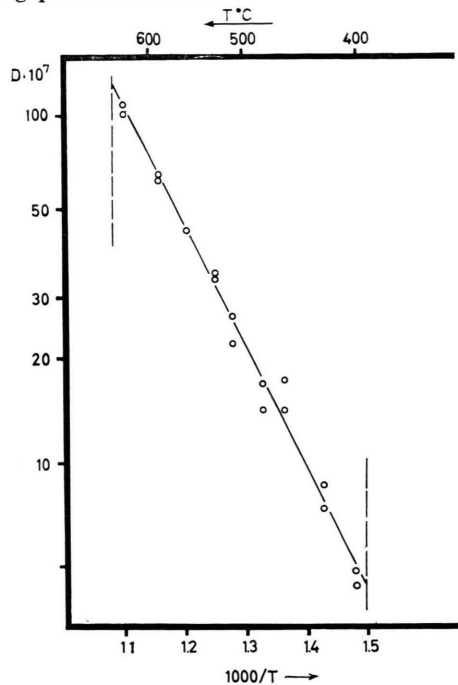


Abb. 1. Selbstdiffusionskoeffizient D^+ von Zn in geschmolzenem ZnBr₂. Die senkrechten Geraden geben Siede- bzw. Schmelzpunkt des Salzes an.

Der Selbstdiffusionskoeffizient D^+ wurde in der gewöhnlichen Weise berechnet⁵ und ist in Tab. 1 zusammen mit den Meßdaten angegeben. Die Länge der Kapillaren, etwa 4 cm, war so groß, daß bei den verwendeten Durchmessern von 0,70–0,75 mm (die Kapillaren besaßen innerhalb 1% konstanten Durchmesser und wurden mit Quecksilber ausgewogen), die von BORUCKA und Mitarbeitern⁴ eingeführte Korrektur der Länge, Δl ,

bei unseren Versuchen vernachlässigt werden konnte.

Bei höheren Temperaturen wurden die Kapillaren während der Diffusionszeit von der Schmelze angegriffen, was eine Änderung des Durchmessers, Ionenaustausch zwischen Schmelze und Glas und vermehrte Verunreinigung bedeuten könnte*. Besonders nach der Messung

T °K	t h	l cm	I/I_0	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D \cdot 10^6$ Mittelwert
675	628,5	3,88	0,710	0,439	0,46
		4,03	0,706	0,486	
700	254,0	4,19	0,786	0,685	0,77
		3,98	0,749	0,856	
733	211,0	3,96	0,678	1,72	1,57
		3,79	0,699	1,41	
753	745,1	3,97	0,448	1,41	1,55
		3,95	0,395	1,70	
781	552,0	3,98	0,410	2,20	2,42
		4,04	0,366	2,64	
798	240,0	4,19	0,541	3,37	3,45
		4,07	0,515	3,54	
831	310,0	3,70	0,316	4,68	4,68
		3,80	0,526	(2,28)	
864	216,0	3,87	0,351	6,53	6,67
		3,90	0,343	6,80	
907	120,0	4,33	0,440	10,76	10,47
		4,24	0,444	10,19	
909	237,0	3,93	0,244	8,80	(8,87)
		3,96	0,244	8,95	

Tab. 1. Meßergebnisse. Die eingeklammerten Werte sind in Abb. 1 ausgelassen worden.

bei 636 °C mit einer Versuchsdauer von 10 Tagen schienen die Öffnungen der Kapillaren verstopft zu sein. Darum wurde diese Messung mit einer Versuchsdauer von nur 5 Tagen wiederholt, wobei keine Verstopfung

wobei das Zink wie oben⁹ und das Brom durch eine potentiometrische Titration mit AgNO₃ bestimmt wurde. Es ergab sich, daß das Gehalt an Brom ein paar Prozent kleiner als in frischem ZnBr₂ war. Wir danken Frau A.-M. JONASSON für die Durchführung dieser Analysen. Es wurde kein Zusammenhang zwischen dem Alter des Bades und D^+ beobachtet.

⁹ G. DUYCKAERTS u. T. PITANCE, Proc. Internat. Polarographic Congr. Prague 1951, I, 55, wobei aber der Äquivalenzpunkt in der üblichen Weise aus dem Diagramm bestimmt wurde.

¹⁰ R. D. EVANS, The Atomic Nucleus, McGraw-Hill, New York 1955, S. 777.

* Das ZnBr₂ eines Bades, das eine längere Zeit verwendet worden war, wurde einer chemischen Analyse unterworfen,

beobachtet werden konnte. Die erste dieser Messungen und der kleinere der Werte bei 558 °C, wo die chemische Analyse unzuverlässig war, ist bei den Berechnungen ausgelassen worden.

Abb. 1 zeigt $\ln D^+$ als Funktion von T^{-1} . Trotz der oben erwähnten chemischen Störungen liegt eine lineare Abhängigkeit vor. Das Ergebnis, siehe Tab. 1, wurde in der Gleichung

$$D^+ = (0,079 \pm 0,017) \exp \frac{-16\,060 \pm 330}{RT}$$

mit den angegebenen wahrscheinlichen Fehlern¹¹ zusammengefaßt. Hier wird D^+ in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ und R in $\text{cal Mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$ angegeben. Das Meßintervall, 402 bis 636 °C, entspricht fast dem ganzen Gebiet des flüssigen Zustandes (Schmelz- bzw. Siedepunkt des ZnBr_2 : 394 bzw. 656 °C).

Wie aus dem Verhalten der Leitfähigkeit¹² zu erwarten ist, ist der Selbstdiffusionskoeffizient von der Temperatur stark abhängig. Eine nähere Diskussion (vgl. Anm.¹) lohnt sich erst, wenn die Leitfähigkeit auch für Temperaturen oberhalb 460 °C gemessen

Diese Untersuchung ist vom Atomkommittén finanziell unterstützt worden. A. B. Atomenergi hat kostenlos das radioaktive Zink zu unserer Verfügung gestellt. Wir danken Herrn Professor N. RYDE für sein freundliches Interesse und den Herren Tekn. Lic. E. BERNE und A. LODDING, M. A., für wertvolle Diskussionen. Der eine von uns (L.-E. WALLIN) dankt Tekniska Forskningsrådet für ein Stipendium.

¹¹ J. TOPPING, Errors of Observation and their Treatment, Institute of Physics, London 1955, S. 105.

¹² Gmelins Handbuch der anorg. Chem. 8. Aufl. **32**, 182 [1924].

Über die Kantenemission und andere Emissionen des GaN

Von H. G. GRIMMEISS und H. KOELMANS

Aus den Philips-Forschungslaboratorien Aachen und Eindhoven
(Z. Naturforschg. **14 a**, 264—271 [1959]; eingegangen am 18. Dezember 1958)

Es werden die Fluoreszenzeigenschaften des reinen und des mit Lithium, Zink und Magnesium dotierten GaN bei Anregung mit UV-Licht und Kathodenstrahlen in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Mehrere Emissionsbanden wurden beobachtet, von denen die kurzwelligste Bande als Rekombinationsstrahlung freier Elektronen mit freien Löchern gedeutet wird.

Unsere Untersuchungen an GaN ergaben, daß diese Verbindung vom Typ $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ unter gewissen Bedingungen sowohl mit ultravioletttem Licht, als auch mit Kathodenstrahlen gute Lumineszenzeigenschaften aufweist. Insbesondere konnten in der Nähe der Absorptionskante mehrere Emissionsbanden nachgewiesen werden.

Solche kantennahen Emissionen sind seit längerer Zeit an ZnO ^{1,2}, ZnS und CdS ³ beobachtet worden. Besonders an CdS sind in diesem Zusammenhang ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt worden. Während einige Autoren^{3,4} der Ansicht waren, daß die Emission von Exzitonen verursacht würde, konnten andere zeigen, daß diese Lumineszenz durch Störtermen hervorgerufen wird⁵⁻⁸. Diese Beobachtung wurde von DIEMER⁹ bestätigt. Über die Art der Störtermen besteht nach wie vor Unklarheit.

Seit kurzem hat man solche kantennahen Emissionen auch an Ge und Si¹⁰, SiC¹¹, GaSb, GaAs und InP¹², hervorgerufen durch Trägerinjektion, beobachtet und als direkte Rekombinationsstrahlung von freien Elektronen mit freien Löchern gedeutet.

Die kurzwelligste Emission des GaN zeigt ein anderes Verhalten als die entsprechende an CdS beobachtete Lumineszenz. Ihre Eigenschaften decken sich dagegen weitgehend mit den an Si und Ge beobachteten Emissionen.

Herstellung

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von GaN benutzten wir besonders gereinigtes Galliummetall*. Eine spektrochemische Analyse dieses Galliums zeigte folgende atomare Konzentrationen von Fremdelementen: $\text{Hg} = 10 \cdot 10^{-6}$ (bedingt durch die Reinigungsmethode),

¹ J. EWLES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **167**, 34 [1938].

² J. T. RANDALL, Trans. Faraday Soc. **35**, 1 [1939].

³ F. A. KRÖGER, Physica **7**, 1 [1940].

⁴ F. A. KRÖGER u. H. J. G. MEYER, Physica **20**, 1149 [1954].

⁵ C. C. KLICK, Phys. Rev. **89**, 274 [1953].

⁶ L. R. FURLONG, Phys. Rev. **95**, 1086 [1954].

⁷ J. LAMBE, Phys. Rev. **98**, 985 [1955].

⁸ J. LAMBE u. C. C. KLICK, Phys. Rev. **103**, 1715 [1956].

⁹ G. DIEMER, Physica **23**, 987 [1957].

¹⁰ J. R. HAYNES u. H. B. BRIGGS, Phys. Rev. **86**, 647 [1952].

¹¹ K. LEHOVEC, C. A. ACCARDO u. E. JAMGOCHIAN, Phys. Rev. **83**, 603 [1951].

¹² R. BRAUNSTEIN, Phys. Rev. **99**, 1892 [1955].

* Wir danken Herrn Dr. J. J. ENGELSMANN für die Herstellung des reinen Galliums.