

Bemerkungen zum chemischen Transport bei der Züchtung von Zinksulfid-Einkristallen

Von M. SKÁLA und K. HAUPTMANOVÁ

Aus dem Physikalischen Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag
(Z. Naturforsch. **18 a**, 368—370 [1963]; eingegangen am 22. November 1962)

An estimation of the transport rate in the preparation of zinc sulphide single crystals from the vapour phase is attempted from thermodynamic data. Different possible chemical reactions are examined. Limiting values of the transport rate were obtained, applying to the experimental procedure used by PÁTEK et al. ^{5—7}. It was not possible, however, to state, whether a transport only by dissociation of the sulphide took place or whether a transport by chloride ^{8, 14} was also involved.

Die Darstellung von Zinksulfideinkristallen aus der Dampfphase ist noch immer von größter Bedeutung; weder aus der Schmelze ^{1, 2} noch aus Lösungen in geschmolzenen Salzen ³ wurden Kristalle hergestellt, die größer, vollständiger oder einfacher zu erhalten wären. Das gilt auch für die Hydrothermal synthese ⁴.

Von PÁTEK und Mitarbeitern ^{5—7} wurde eine Versuchsanordnung vorgeschlagen, durch die u. a. eine direkte Beobachtung von wachsenden Kristallen ermöglicht wird.

Die Versuche wurden in Quarzampullen von 22 mm Durchmesser und ungefähr 40 cm Länge durchgeführt. Die „heiße“ oder „Sublimationszone“, d. h. das geschlossene Rohrende mit dem Zinksulfidpulver, wurde auf eine Temperatur von 1200 °C gebracht. Das aus dem Ofen herausragende andere Rohrende war mit einem Schwefelwasserstoff-Reservoir verbunden. Das verwendete Ausgangsmaterial, sehr reines Zinksulfid, wurde 3 Stunden bei 1100 °C im Schwefelwasserstoff-Strom vorgeglüht und danach 20 Minuten bei 150 °C im Vakuum (10^{-3} Torr) entgast. In einigen Versuchen wurde 1% Zinkchlorid hinzugefügt. Es war anzunehmen, daß der Gesamtdruck im System durch Temperaturschwankungen nur sehr wenig beeinflußt sein wird. Zwei voneinander unabhängig gesteuerte Heizwicklungen ermöglichen eine Gradienteneinstellung in der Wachstumszone. Diese war ungefähr 5 cm von der Sublimationszone entfernt. Die übliche Wachstumszonentemperatur war 1060 °C, der übliche Gradient war 30 bis 35 grad/cm.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Geschwindigkeit des Materialtransports bei diesem Verfahren auf Grund von thermodynamischen Da-

ten abzuschätzen. Dazu wird vorausgesetzt, daß sich im Züchtungsrohr ein stationärer Zustand bildet, wobei kein Zinksulfid weiter als in die Wachstumszone transportiert wird. Weiter scheint es (mindestens unterhalb 1200 °C) zulässig zu sein, die Schwefelwasserstoff-Atmosphäre im Rohr als unabhängig von dem anwesenden Zinksulfid und seiner thermischen Dissoziation anzusehen. (Bei 1200 °C beträgt der Schwefel-Partialdruck infolge Schwefelwasserstoffdissoziation ungefähr das 40-fache des Schwefel-Gleichgewichtsdruckes über Zinksulfid.) Deshalb darf man auch den Rohrteil zwischen den beiden Zonen in erster Näherung als ein thermodynamisch isoliertes System betrachten, obwohl die Ampulle nicht abgeschmolzen ist, sondern mit einem Schwefelwasserstoff-Reservoir in Verbindung steht.

Grenzwerte der Transportgeschwindigkeit

Der Transport von Zinksulfid über die Dampfphase wird oft als Sublimation bezeichnet; zu einer „echten“ Sublimation reichen aber die verwendeten Temperaturen nicht aus. Der Vorgang kann nur unter gewissen Umständen (nämlich wenn es sich thermodynamisch um ein isoliertes System mit einer Komponente handelt) als Sublimation betrachtet werden. Dann mag es auch zweckmäßig erscheinen, einen „ZnS-Dampfdruck“ in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Die Resultate solcher Messungen sind dann reproduzierbar und dürfen zu weiteren Berechnungen benutzt werden (vgl. ⁸).

¹ A. ADDAMIANO u. P. A. DELL, J. Phys. Chem. **61**, 1020 [1957].

² A. ADDAMIANO u. M. AVEN, J. Appl. Phys. **31**, 36 [1960].

³ Yo MITA, J. Phys. Soc., Japan **16**, 1484 [1961].

⁴ I. P. KUZMINA, Geologija Rudn. Mestoroschdenij № 1, 61, 1961.

⁵ K. PÁTEK, Czech. J. Phys. **B 11**, 686 [1961].

⁶ K. PÁTEK, M. SKÁLA u. L. SOUČKOVÁ, Czech. J. Phys. **B 12**, 313 [1962].

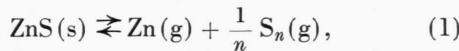
⁷ K. HAUPTMANOVÁ u. K. PÁTEK, im Druck.

⁸ K. PÁTEK, Czech. J. Phys. **B 12**, 216 [1962].



Nach SCHÄFER⁹ sowie GOLDFINGER und Mitarbeitern¹⁰ finden chemische Transportreaktionen beim Übergang des Zinksulfids in die Dampfphase statt. Die Rückreaktionen können unter günstigen Bedingungen zur Einkristallbildung führen.

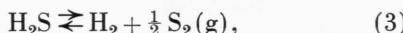
Am einfachsten ist es, in unserem Fall, eine Dissoziation vorauszusetzen gemäß der Gleichung



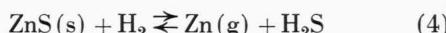
wobei für Temperaturen oberhalb 1000 °C praktisch $n = 2$ gilt (vgl. ¹¹). Im Vakuum oder in einer vollständig inerten Atmosphäre ist dies – bei Verwendung von genügend reinem Ausgangsmaterial – der einzige mögliche Reaktionsverlauf. Eine kongruente Verdampfung vorausgesetzt, befinden sich die Partialdrücke p_{Zn} und p_{S_2} im stöchiometrischen Verhältnis:

$$p_{\text{Zn}} = 2 p_{\text{S}_2}. \quad (2)$$

Wenn aber mit Schwefelwasserstoff-Atmosphäre gearbeitet wird, darf diese nicht mehr als inert bezeichnet werden. Der Schwefelwasserstoff dissoziiert nämlich bei höheren Temperaturen nach der Gleichung



und dadurch wird der Schwefel-Partialdruck im Reaktionsraum erhöht. Darauf machten in letzter Zeit VAN GOOL und CLEIREN¹² wieder aufmerksam. Dagegen ist in einer Wasserstoff-Atmosphäre eine Reaktion nach der Gleichung



zu erwarten¹³, die zu einer Zink-Partialdruckerhöhung führen wird. Deshalb kann für eine gegebene Temperatur immer ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff gefunden werden, das sich gegenüber dem Zinksulfid so gut wie inert verhält, d. h. bei dem das durch Gl. (2) beschriebene stöchiometrische Verhältnis erhalten bleibt.

Nach den zitierten Arbeiten^{9, 14} wird – unter Voraussetzung von Diffusionstransport – die Transportgeschwindigkeit durch die Partialdruck-Differenz in der „heißen“ und der Wachstumszone bestimmt:

$$n/t = A \Delta p/s; \quad A = D q/R T. \quad (5)$$

Die Konstante A sollte eine nahezu lineare Funktion der absoluten Temperatur sein ($= k T^{0.8}$), s bezeichnet die Diffusionsstrecke bzw. die Entfernung zwischen den beiden Zonen, q den Querschnitt des Rohres, D den Diffusionskoeffizienten und R die Gaskonstante.

Wir nehmen nun an, daß der im Reaktionsraum herrschende stationäre Zustand sich dem Fall nähert, bei dem es zu einer Kompensation der Wirkungen von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff kommt. Es muß betont werden, daß in den Versuchen⁷ niemals freies metallisches Zink abgeschieden wurde; deshalb sind wir berechtigt anzunehmen, daß im Reaktionsrohr ein ständiger Überschuß an Schwefel anwesend war. Die „kompensierte“ $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre stellt also einen Grenzfall dar. Es gilt dann die Beziehung (2). Gleichzeitig kann man aus dem Massenwirkungsgesetz einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der Zinksulfid-Bildung gewinnen, in dem die Partialdrücke vorkommen:

$$K_{\text{ZnS}} = 1/[p_{\text{Zn}}(p_{\text{S}_2})^{1/2}]. \quad (6)$$

Der numerische Wert der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich für eine beliebige Temperatur aus thermodynamischen Daten. Die Kombination von (2) und (6) liefert z. B. für den Schwefel-Partialdruck bei gegebener Temperatur den Ausdruck:

$$p_{\text{S}_2} = \sqrt[3]{1/(4 K_{\text{ZnS}}^2)}. \quad (7)$$

Der Zink-Partialdruck ist – nach (2) – zweimal größer.

Für unsere Bedingungen (Diffusionsstrecke ungefähr 5 cm) ergibt sich, wenn der SAMELSONSche¹⁴ korrigierte¹³ Wert $A = 0,03 \text{ g cm atm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ eingesetzt wird, eine Transportgeschwindigkeit von rund 3 g pro 24 Stunden (auf Temperatur, Gesamtdruck und Rohrquerschnitt unserer Versuche umgerechnet). Wenn man nach SCHÄFER⁹ vom Durchschnittswert des Diffusionskoeffizienten D_0 ausgeht (wir nehmen $D_0 = 0,2 \text{ cm}^2/\text{sec}$, weil das System wegen der Schwefelwasserstoff-Dissoziation nicht als Wasserstoff-frei angesehen werden darf), kommt man zu einer Geschwindigkeit von ca. 2 g Zinksulfid pro 24 Stunden. Aus den oben genannten Gründen können diese Werte als maximal für einen Transport

⁹ H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen. Monographie Nr. 76 zu „Angewandte Chemie“. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

¹⁰ P. GOLDFINGER et al., Final Techn. Rep. 1959, nach SCHÄFER⁹ zitiert.

¹¹ W. VAN GOOL, Fluorescence Centres in ZnS. Thesis, Amsterdam 1961.

¹² W. VAN GOOL u. H. CLEIREN, Z. Naturforschg. **16 a**, 948 [1961].

¹³ H. SAMELSON, Privatmitteilungen.

¹⁴ H. SAMELSON, J. Appl. Phys. **33**, 1779 [1962].

durch Diffusion, ohne thermische Konvektion, akzeptiert werden. Als solche stehen sie mit den Versuchsergebnissen in Einklang.

Bei nicht-kompensierter Schwefelwasserstoff-Dissoziation nach Gl. (3) kann man analog Minimalwerte der Transportgeschwindigkeit berechnen (selbstverständlich wieder unter gewissen Voraussetzungen wie z. B. völlige Sauerstoff-Abwesenheit und kein Abdiffundieren von Wasserstoff durch die Rohrwände). In diesem Grenzfall gilt für den Zink-Partialdruck die Beziehung:

$$p_{\text{Zn}} = (1/K_{\text{ZnS}})^{\frac{3}{2}} K_{\text{H}_2\text{S}} / p_{\text{H}_2\text{S}}. \quad (8)$$

Für die am Anfang beschriebenen Versuchsbedingungen wird die Differenz der Zink-Partialdrücke Δp_{Zn} gleich ca. $1 \cdot 10^{-3}$ atm. Da die analoge Druckdifferenz Δp_{S_2} für Schwefel viel größer ist und in der Wachstumszone immer ein Überschuß an Schwefel herrscht, muß die Diffusion von Zinkdampf den geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß darstellen. Von diesem Standpunkt aus berechnet, ergibt sich die Minimalgeschwindigkeit zu ungefähr 0,3 g ZnS pro 24 Stunden. Von der Gasströmung infolge einer ungleichmäßigen Dissoziation des Schwefelwasserstoffs wird dabei abgesehen (der Strömungsfaktor⁹ wird gleich 1 angenommen).

Die in unseren Versuchen beobachtete Transportgeschwindigkeit war gegenüber dem Minimalwert deutlich höher (rund 1 g pro 24 Stunden). Das ist jedoch zu erwarten, weil während der Bildung eines stationären Zustandes immer nur Schwefel und nicht Wasserstoff durch Kondensation aus der Gasphase herausgepumpt wird. So scheint der Maximalwert den Versuchsergebnissen besser zu entsprechen.

Transport über Zinkchlorid

Aus verschiedenen Arbeiten ist bekannt, daß ein Chlorwasserstoff-Gehalt der Züchtungsatmosphäre

das Wachstum von Einkristallen beschleunigt. Im Einklang mit SAMELSON¹⁴ ist es deshalb notwendig (wie es von HAUPTMAN — vgl. ⁸ — vorgeschlagen wurde), auch der Transportreaktion



Aufmerksamkeit zu widmen. Diese Reaktion mit einer Gleichgewichtskonstante (bei 1200 °C) rund 10, d. h. in der Nähe des für chemische Transportreaktionen optimalen⁹ Wertes $K = 1$, kann schon bei relativ geringen Chloridgehalten im Ausgangsmaterial oder bei einem Chlorwasserstoff-Gehalt des benutzten Schwefelwasserstoffs zur Geltung kommen.

Leider dürfen für diese Reaktion nicht die Näherungen verwendet werden, die oben für Reaktion (1) eingeführt worden sind. Es ist nämlich nicht bekannt, wieviel Chlorid nach Einstellung eines stationären Zustandes im Reaktionskreis bleibt. (Es ist auch nicht gleichgültig, ob Zinkchlorid oder irgend ein anderes Chlorid hinzugefügt wird. Weitere Versuche sind im Gange.) Eine Berechnung auf Grund der hinzugefügten Chloridmenge kann nur zu einem maximalen Grenzwert der Transportgeschwindigkeit führen. Es ist aber bemerkenswert, daß unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen (ungefähr 700 Torr H₂S und 0,05 g ZnCl₂ in einer Ampulle von ca. 150 ml Volumen) die Transportgeschwindigkeit nach Reaktion (9) mit jener nach (1) und (2) gut übereinstimmt. So ist es bisher nicht möglich, endgültig zu entscheiden, inwieweit auch die Reaktion (9) unter den oben angeführten Bedingungen an der sogenannten Sublimation des Zinksulfids beteiligt ist. Zu diesem Zweck müssen unserer Ansicht nach noch weitere Versuche in abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt werden.

Für anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge sind wir Herrn Z. HAUPTMAN, C. Sc., und Frau Dipl.-Chem. M. KOTRBOVÁ zu Dank verpflichtet.