

## Massenspektrometrisches Verfahren zur Bestimmung der Sauerstoff-Selbstdiffusion in Gläsern \*

H. A. SCHAEFFER und H. J. OEL \*\*

Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg

(Z. Naturforsch. 25 a, 59—64 [1970]; eingegangen am 15. August 1969)

*Mass spectrometric method for determining oxygen self-diffusion in glasses*

A mass spectrometric method has been developed employing  $O^{18}$  labelled oxides in order to study isotope exchange between two different glasses. The method provides self-diffusion coefficients for compact glass materials below the softening points without restrictions of the diffusion annealing time. Concentration profiles were obtained by grinding off thin layers and analysing the ratio of  $O^{18}/O^{16}$  for each layer. The extraction of oxygen from the glass is based on the reduction by mercuric cyanide at  $400^{\circ}\text{C}$  to yield carbon dioxide. As an example diffusion profiles of  $O^{18}$  have been measured in samples of two lead glasses. Diffusion coefficients were calculated applying diffusion equations for two-phase systems. The temperature dependence fitted an Arrhenius plot, thus indicating the activation energies. It has been shown that the distribution of  $O^{18}$  is controlled by oxygen self-diffusion and is not affected by the difference in chemical composition of the two glasses nor by physical or chemical solubility of oxygen from air-atmosphere.

Die in der Literatur bekannten Selbstdiffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in Oxiden und Gläsern wurden überwiegend mit Hilfe eines Gas-Festkörper-Isotopenaustausches<sup>1</sup> erhalten. Dabei wirkt ein mit Sauerstoff-18 angereichertes Gas auf den zu untersuchenden Festkörper ein. Die Änderung des  $O^{18}/O^{16}$ -Isotopenverhältnisses im Gas wird als Funktion der Zeit und der Temperatur massenspektrometrisch verfolgt. Ein direkter Zusammenhang zwischen der gemessenen  $O^{18}$ -Abnahme und der Sauerstoff-Selbstdiffusion im Festkörper ist jedoch im allgemeinen nicht gegeben. Der Isotopenaustausch vollzieht sich in mehreren Einzelschritten, die in zwei Vorgängen – der Phasengrenzreaktion und der Volumendiffusion (bei Gläsern) – zusammengefaßt werden können. Bei entsprechend groß gewählten Diffusionszeiten wird die Phasengrenzreaktion vernachlässigbar; die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches wird dann durch den Diffusionsvorgang bestimmt, und der Selbstdiffusionskoeffizient kann direkt ermittelt werden. Beim üblichen Gas-Festkörper-Isotopenaustauschverfahren ist jedoch aus vakuumtechnischen Gründen die Diffusionszeit begrenzt. Für den allgemeinen Fall müssen daher die beiden Teilvorgänge mathematisch entkoppelt werden. Die Auswer-

tung ist oft schwierig, da die Phasengrenzreaktionsdaten meist unbekannt sind.

Die Anwendung des Gas-Festkörper-Isotopenaustausches erfordert ferner eine möglichst große Oberfläche des zu untersuchenden Systems. Der Isotopenaustausch wurde deshalb an Pulvern, bei Gläsern häufig an Kugeln ( $200$  bis  $300 \mu \text{m}$ )<sup>2</sup> oder Fäden ( $4$  bis  $100 \mu \text{m}$ )<sup>3</sup> durchgeführt. Bei Gläsern kann die Herstellung derartiger geometrischer Formen spezielle Oberflächeneigenschaften und Glasstrukturen bewirken, so daß die ermittelten Diffusionsdaten nicht repräsentativ für das Kompaktmaterial des betreffenden Systems zu sein brauchen.

Im folgenden wird ein massenspektrometrisches Verfahren beschrieben, das an Gläsern

1. Untersuchungen am kompakten Material ermöglicht,
2. beliebig lange Diffusionszeiten erlaubt,
3. Bestimmungen der Sauerstoff-18-Konzentrationsverteilung im Glas nach Abschluß des Isotopenaustausches zuläßt.

### Meßanordnung

Es wird von einem Grundglas ( $11 \text{ mm } \phi$ ,  $2 \text{ mm}$  dick) ausgegangen, das mit einer dünnen ( $10 \mu \text{m}$  bis

<sup>2</sup> W. D. KINGERY u. J. A. LECRON, Phys. Chem. Glasses **1**, 87 [1960].

<sup>3</sup> E. W. SUCOV, J. Am. Ceram. Soc. **46**, 14 [1963]. — W. C. HAGEL u. J. D. MACKENZIE, Phys. Chem. Glasses **5**, 113 [1964]. — E. L. WILLIAMS, J. Am. Ceram. Soc. **48**, 191 [1965].

\* Auszug der Dissertation von H. A. SCHAEFFER, Universität Würzburg.

\*\* Beide jetzt: Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg.

<sup>1</sup> R. HAUL u. D. JUST, Z. Elektrochem. **62**, 1124 [1958]. — R. HAUL u. G. DÜMBGEN, Z. Elektrochem. **66**, 636 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

30  $\mu$ ) Glasschicht in Kontakt steht, die Sauerstoff-18 angereichert enthält, während im Grundglas zu Beginn des Diffusionsvorganges Sauerstoff-18 nur mit der natürlichen Isotopenhäufigkeit (0,2 Prozent) vorliegt. Nach Beendigung des Diffusionsvorganges werden dünne Schichten (2 bis 5  $\mu$ ) mit einer Präzisionsschleifmaschine abgetragen, und für jede Schicht wird massenspektrometrisch das  $O^{18}/O^{16}$ -Verhältnis bestimmt. Das Konzentrationsprofil des diffundierten  $O^{18}$  kann somit in Dotierungs- und Grundglas ermittelt werden, und damit die Selbstdiffusionskoeffizienten.

Im Idealfall sollte das Dotierungsglas folgende Forderungen erfüllen:

- gleiche chemische Zusammensetzung wie das Grundglas, um eine eventuelle Störung durch chemische Diffusion zu vermeiden;
- Kontaktierung mit dem Grundglas unterhalb des Grundglas-Erweichungspunktes, um die Geometrie des Grundglases an der Phasengrenze nicht zu verändern, d. h. das Dotierungsglas muß einen geringeren Erweichungspunkt aufweisen, um sich bei Druckeinwirkung als dünne Schicht ausspreiten zu lassen;
- angenähert gleich großer Ausdehnungskoeffizient wie beim Grundglas, um Haftung bei thermischer Behandlung sicherzustellen.

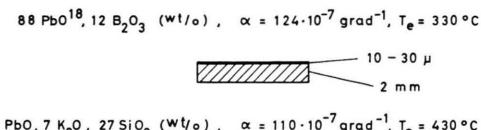
Die gleichzeitige Erfüllung dieser Forderungen ist nicht möglich. Der Kompromiß besteht darin, daß für das Dotierungsglas eine Abweichung von der chemischen Zusammensetzung des Grundglases zugelassen wird. Prinzipiell können auf diese Weise Sauerstoff-18-Dotierungen an vielen Glassystemen erfolgen. Voraussetzung ist lediglich, daß für das Erschmelzen der Dotierungsgläser  $O^{18}$ -markierte Oxide zur Verfügung stehen.

Die massenspektrometrische Bestimmung (benutzt wurde ein MS 10 der Firma AEI, England) des Sauerstoff-Isotopenverhältnisses erfordert, daß der oxidisch gebundene Sauerstoff aus dem abgetragenen Schleifgut in die Gasphase „extrahiert“ werden kann. Die an reinen Oxiden erprobte Umsetzung mit  $Hg(CN)_2$ <sup>4</sup> ermöglicht auch bei vielen Gläsern die Extraktion des Sauerstoffs als  $CO_2$  (im Vakuumreaktionsgefäß bei  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr). Durch Zusatz von  $HgCl_2$  läßt sich die Umsetzungstemperatur auf 400 °C erniedrigen. Das gebildete Kohlenstoffdioxid gibt durch die prozentualen Anteile seiner Isotopen

$C^{12}O^{16}O^{16}$ ,  $C^{12}O^{16}O^{18}$ ,  $C^{12}O^{18}O^{18}$ , also durch die Massen 44, 46, 48, die Sauerstoff-Isotopenverteilung in den jeweils abgetragenen Glasschichten an, und somit die Konzentrationsverteilung des Sauerstoff-18.

Zur Erprobung des Verfahrens wurde als Grundglas ein Blei-Kalium-Silikatglas, als Dotierungsglas ein Bleiboratglas herangezogen, wobei das  $PbO$  als  $PbO^{18}$  (bezogen durch die Firma Miles-Yeda Ltd., Rehovoth, Israel) eingeführt wurde. In Abb. 1 sind die einzelnen Verfahrensschritte für dieses System schematisch zusammengestellt. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  der beiden Gläser unterscheiden sich nur wenig. Der Unterschied in den dilatometrischen Erweichungstemperaturen  $T_e$  beträgt 100 °C und ermöglicht eine Kontaktierung beider Gläser ohne den Erweichungspunkt des Grundglases zu überschreiten.

#### a.) Dotierung mit $PbO^{18}$



#### b.) Diffusionsvorgang

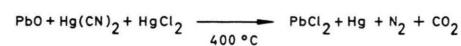
$$\text{Diffusionsdauer } t = 3900 \text{ h} = 1.4 \cdot 10^7 \text{ s}$$

$$\text{Diffusionstemperatur } T = (275 - 425)^\circ C$$

#### c.) Abschleifprozeß

|                    |                            |
|--------------------|----------------------------|
| Schleifmittel      | SiC (0.8; 0.1 - 3 $\mu$ Ø) |
| Schleifflüssigkeit | $CH_3Br_3$                 |
| Schleifunterlage   | Ta-Folie, 0.025mm          |

#### d.) Extraktion des Sauerstoffs



#### e.) Massenspektrometrische Analyse

|   | $C^{12}O^{16}O^{16}$ | $C^{12}O^{16}O^{18}$ | $C^{12}O^{18}O^{18}$ |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| m | 44                   | 46                   | 48                   |
| H | 98.4 %               | 0.4 %                | $4 \cdot 10^{-4} \%$ |

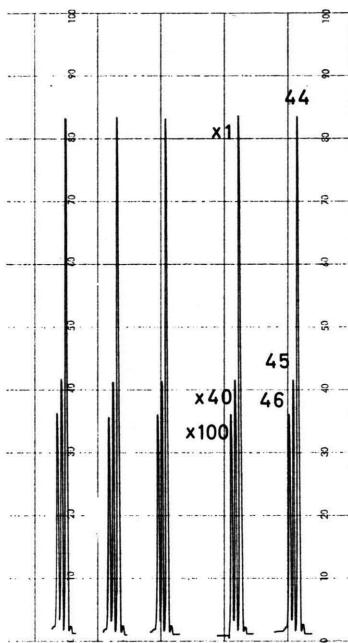
Abb. 1. Verfahren zur Bestimmung der  $O^{18}$ -Diffusion in Bleigläsern.

Die experimentelle Nachprüfung der Isotopenhäufigkeit im normalen  $CO_2$ -Gas ergab aus dem 46/44-Verhältnis eine Häufigkeit  $H(46) = (0,42 \pm 0,02)\%$ , die dem normalen Sauerstoff-18-Gehalt von 0,2% entspricht, vgl. Abb. 2, und die die „Nulllinie“ bei der Bestimmung der Konzentrationsprofile darstellt. In Abb. 3 sind für zwei abgetragene Schichten des Bleiglassystems, die aus unterschiedlichen

<sup>4</sup> M. ANBAR u. S. GUTTMANN, J. Appl. Radiation and Isotopes 4, 233 [1959].

Diffusionstiefen stammen, die  $\text{CO}_2$ -Massenspektrogramme wiedergegeben. Das Peakhöhenverhältnis von 46/44 oder 48/46 ist ein Maß für den  $\text{O}^{18}$ -Anteil in der jeweiligen Schicht. (Der Peak der Masse 52 wird durch  $(\text{CN})_2$  hervorgerufen, da  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  im Überschuß vorliegt.)

Isotopenverdünnungen und damit Verfälschungen des  $\text{O}^{18}$ -Gehaltes können durch Sauerstoff oder Wasserdampf verursacht werden, die als Restgase bei  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr noch vorhanden sind, sowie durch sauerstoffhaltige Gase, die am Schleifgut adsorbiert sind. Auf Grund der chemischen Umsetzung mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  werden jedoch die Vakuum-Restgase und die adsorbierten Gase zeitlich früher im  $\text{CO}_2$  gebunden (d. h. unterhalb von  $400^\circ\text{C}$ ) als der nachfolgend extrahierte oxidisch gebundene Sauerstoff aus dem zu untersuchenden Glas. Die Kohlenstoffdioxid-Analyse deutet diesen Sachverhalt durch die Peakhöhenverhältnisse von 46/44 und 48/46 an, die nach Umrechnung zu unterschiedlichen  $\text{O}^{18}$ -Anteilen führen, und zwar wird aus dem 46/44-Verhältnis stets ein geringerer  $\text{O}^{18}$ -Anteil errechnet. Dies kommt gerade dadurch zustande, daß im Peak der



$$H(46) = 0.42 \% \cong 0.2 \% \text{ O}^{18}$$

Abb. 2.  $\text{CO}_2$ -Eichspektrum.

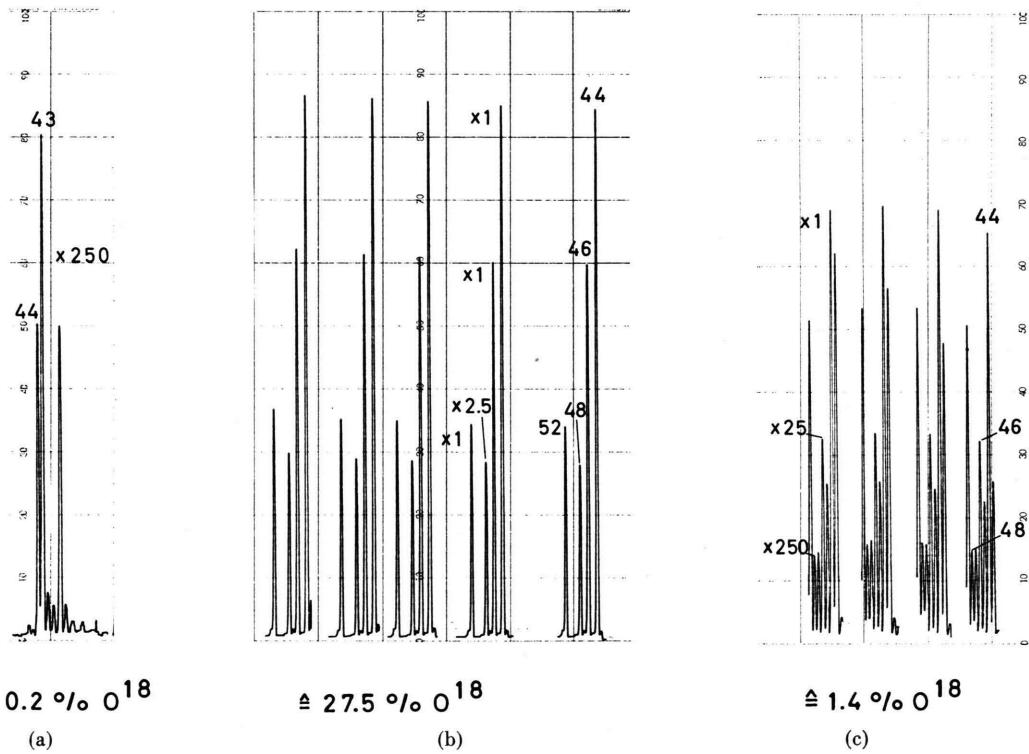


Abb. 3.  $\text{CO}_2$ -Diffusionsspektren: (a) Restgas-Spektrum vor Einlaß der Meßgase. (b), (c)  $\text{CO}_2$ -Spektren aus unterschiedlichen  $\text{O}^{18}$ -Diffusionseindringtiefen.

Masse 44 das  $\text{CO}_2$  der Verunreinigungen mitenthalten ist. Da die Entstehung dieser  $\text{CO}_2$ -Gase zeitlich früher erfolgte, wird lediglich der 44-Peak verfälscht; dagegen ist das 48/46-Verhältnis unverfälscht und zeigt die  $\text{O}^{18}$ -Konzentration im Glas an. Es ist daher auch möglich, die Menge des störenden  $\text{CO}_2$  der Masse 44 anzugeben, denn aus dem ermittelten  $\text{O}^{18}$ -Gehalt (48/46-Verhältnis) kann auf die Höhe des  $\text{CO}_2$ -44-Peaks geschlossen werden, der zum gleichen  $\text{O}^{18}$ -Anteil geführt hätte. Die Differenz zum tatsächlich gemessenen 44-Peak ist dann dem  $\text{CO}_2$  der Verunreinigungen zuzuschreiben. In diesem Zusammenhang wurde ferner beobachtet, daß die Unterschiede der aus 46/44 und 48/46 berechneten  $\text{O}^{18}$ -Anteile bei Zunahme der abgeschliffenen Schichtdicken geringer wurden, d. h., daß die Sauerstoffverunreinigungen im wesentlichen von Restgasen herrühren und nicht so sehr von adsorbierten Gasmengen am Schleifgut.

Bis zu 8%  $\text{O}^{18}$  ist das 48/46-Verhältnis gut erfassbar, so daß aus diesem Verhältnis direkt die  $\text{O}^{18}$ -Konzentration bestimmt werden kann, und zwar auf  $\pm 2\%$ . Bei geringeren  $\text{O}^{18}$ -Konzentrationen steht meßtechnisch nur das 46/44-Verhältnis zur Verfügung. Der prozentuale Anteil der Verunreinigungen im 44-Peak kann aber aus denjenigen Messungen extrapoliert werden, bei denen das 48/46-Verhältnis zugänglich war. Der 44-Peak kann also korrigiert werden. Die  $\text{O}^{18}$ -Bestimmungen sind dann nur auf 10–20% genau.

### Auswertung der Meßergebnisse

Die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten des  $\text{O}^{18}$ -Tracers erfolgte durch Anpassung von Lösungen der Diffusions-Differentialgleichung an die experimentell bestimmten Konzentrationsprofile. Dabei wurde vorausgesetzt, daß der Diffusionskoeffizient  $D$  im 2. Fickschen Gesetz  $\partial c / \partial t = D \cdot \partial^2 c / \partial x^2$  als konstant angesetzt werden darf.

Das hier untersuchte System eines  $\text{O}^{18}$ -dotierten Glases in Kontakt einerseits mit einem Grundglas, andererseits mit Luftatmosphäre, muß als ein 3-Phasenproblem aufgefaßt werden. In Abb. 4 ist für den Fall, daß alle 3 Phasen gegenüber den Diffusionseindringtiefen als unendlich ausgedehnt angesehen werden können, schematisch das Konzentrationsprofil zur Zeit  $t=0$  und  $t>0$  dargestellt. Es ist  $c_{20}$  die  $\text{O}^{18}$ -Anfangskonzentration in der Dotierungsenschicht,  $c_{10} = c_{30} = 0,2\%$   $\text{O}^{18}$ . Für die Auswertung

der Konzentrationsprofile ist eine Aufspaltung des 3-Phasensystems in zwei 2-Phasensysteme ohne weiteres zulässig, vgl. Abb. 4. Das 2-Phasensystem (Luft/Dotierungsglas) kann wie folgt beschrieben

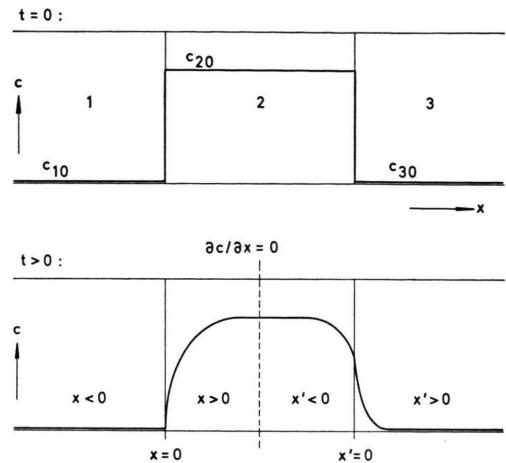


Abb. 4. Konzentrationsprofil bei unendlich ausgedehnten Phasen; — Phase 1  $\triangleq$  Luftatmosphäre, Phase 2  $\triangleq$  Dotierungsglas, Phase 3  $\triangleq$  Grundglas.

werden. An der Phasengrenze  $x=0$  liegt während des gesamten Diffusionsvorganges die normale  $\text{O}^{18}$ -Konzentration von  $c_{10}=0,2\%$  vor ( $D_1 \gg D_2$ ). Die Phase 2 besitzt die Anfangskonzentration  $c_{20}$ . Die Lösung für dieses Problem lautet

$$c(x, t) = c_{10} + (c_{20} - c_{10}) \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D_2 \cdot t}). \quad (1)$$

Im 2-Phasensystem (Dotierungsglas/Grundglas) möge  $D_2$  vergleichbar mit  $D_3$  sein. Unter Berücksichtigung der Rand- und Anfangsbedingungen gilt

$$\begin{aligned} c_2 &= c_{20} - \sqrt{D_3} \cdot \\ &\frac{c_{20} - c_{30}}{\sqrt{D_3} + \sqrt{D_2}} [1 + \operatorname{erf}\{x'/(2\sqrt{D_2 \cdot t})\}], x' \leq 0, \\ c_3 &= c_{30} - \sqrt{D_2} \cdot \\ &\frac{c_{30} - c_{20}}{\sqrt{D_3} + \sqrt{D_2}} [1 - \operatorname{erf}\{x'/(2\sqrt{D_3 \cdot t})\}], x' \geq 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten läuft in der Reihenfolge, daß zuerst aus den Konzentrationsmeßdaten des Teilsystems (Luft/Dotierungsglas) über Gl. (1)  $D_2$  ermittelt wird.  $D_2$  wird sodann benutzt, um aus den Meßdaten des 2. Teilsystems (Dotierungsglas/Grundglas) mittels der Gl. (2)  $D_3$  zu erhalten. Es zeigte sich, daß die Auswertung beim 2. Teilsystem vereinfacht werden kann, indem das 2-Phasensystem durch ein 1-Phasensystem mit den Eigenschaften der Phase 3 ersetzt wird. Der unter

dieser Annahme bestimmte  $D_3$ -Wert kann bei der vorhandenen Streuung der Meßwerte im untersuchten Glassystem nicht von jenem  $D_3$ -Wert unterschieden werden, der bei Annahme eines 2-Phasensystems berechnet wurde. Die vereinfachte Auswertung ist daher unabhängig von der Kenntnis des Diffusionskoeffizienten  $D_2$  und erlaubt auch eine  $D_3$ -Bestimmung, wenn  $D_2$  sich der Auswertung entziehen sollte (z. B. Beschädigung der Dotierungsglasoberfläche). In Abb. 5 sind für eine Probe ( $T = 325^\circ\text{C}$ ,  $t = 1,4 \cdot 10^7 \text{ s}$ ) die  $\text{O}^{18}$ -Konzentrationsmeßwerte und die be-

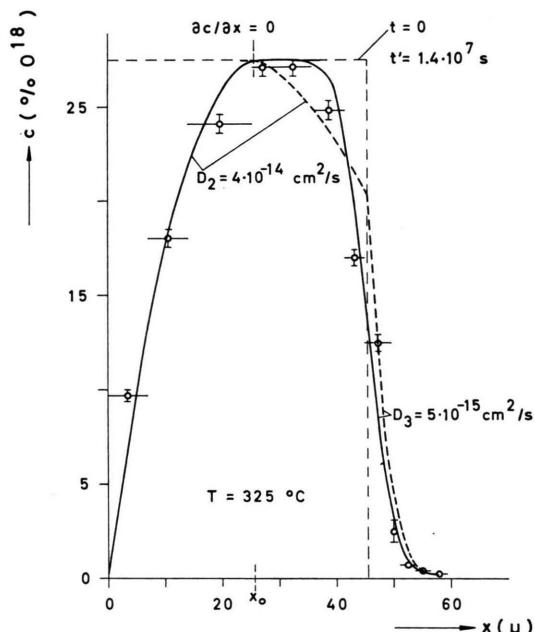


Abb. 5. Meßwerte und berechnete Konzentrationsprofile in Dotierungs- und Grundglas. Auswertung für  $x > x_0$ :  
 $D_2 \neq D_3$  ———,  $D_2 = D_3$  —.

rechneten Konzentrationsprofile eingetragen. Für  $x > x_0$  erfolgte die Auswertung nach den Gln. (2), einmal mit  $D_2 \neq D_3$  (2-Phasensystem), zum anderen mit der Vereinfachung  $D_2 = D_3$  (1-Phasensystem). Für die jeweils höchste und niedrigste Diffusions temperatur wurden folgende Diffusionskoeffizienten ermittelt:

$275^\circ\text{C}$                    $425^\circ\text{C}$

|                 |                            |  |
|-----------------|----------------------------|--|
| Dotierungsglas: | $D_2 = 3,7 \cdot 10^{-14}$ | $3,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| Grundglas:      | $D_3 = 2,0 \cdot 10^{-15}$ | $2,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ |

Bei der logarithmischen Auftragung der Diffusionskoeffizienten als Funktion der reziproken Temperatur (Arrhenius-Ansatz) wurden Geraden erhalten,

aus deren Steigung die Diffusions-Aktivierungsenergie bestimmt werden konnte: für das Dotierungsglas ( $11 \pm 1$ ) kcal/mol, für das Grundglas ( $12 \pm 1$ ) kcal/mol.

## Diskussion

Tracer-Messungen zur Ermittlung von Selbstdiffusionskoeffizienten werden üblicherweise in einem chemisch homogenen System durchgeführt. Bei dem untersuchten 3-Phasensystem liegen dagegen kompliziertere Verhältnisse vor, die zu einer Störung der  $\text{O}^{18}$ -Tracerdiffusion als Selbstdiffusionsvorgang führen könnten: im Teilsystem (Dotierungsglas/Grundglas) liegen unterschiedliche chemische Zusammensetzungen vor, im Teilsystem (Luft/Dotierungsglas) besteht eine Störungsmöglichkeit wegen des Luftsauerstoffs.

Zunächst soll erörtert werden, ob der Sauerstofftracer der Dotierungsschicht auf Grund eines Isotopenaustausches in das Grundglas gelangt oder auf Grund eines Materietransports. Die experimentellen Diffusionsdaten in der Dotierungsschicht des 2. Teilsystems weisen darauf hin, daß ein O-Transport gegenüber dem Isotopenaustausch vernachlässigbar ist; anderenfalls dürfte sich das Sauerstoffisotopenverhältnis in der Dotierungsschicht nicht ändern. Die  $\text{O}^{18}$ -Diffusion in diesem 2-Phasensystem wird daher eine Selbstdiffusion sein, zumal auch die berechneten Konzentrationsprofile, die von der Annahme eines Selbstdiffusionsvorganges ausgehen, gut mit den Meßdaten übereinstimmen.

Für das gemessene  $\text{O}^{18}$ -Konzentrationsprofil im System (Luft/Dotierungsglas) muß geprüft werden, ob hier eine  $\text{O}^{18}$ -Diffusion vorgetäuscht werden könnte, dadurch, daß das Isotopenverhältnis durch eindiffundierte Luftsauerstoff (beim Tempervorgang) abgeändert wird. Liegt dieser Fremdsauerstoff physikalisch gelöst in der Dotierungsschicht vor, so läßt sich beim Extraktionsverfahren, wie bereits erwähnt, die Isotopenverdünnung eliminieren. Ist darüber hinaus Luftsauerstoff chemisch gelöst worden, d. h. wird die Anzahl der oxidisch gebundenen Sauerstoffe erhöht, so kann bei der Sauerstoffextraktion die dadurch hervorgerufene Isotopenverdünnung nicht bestimmt werden. Die großen gemessenen  $\text{O}^{18}$ -Konzentrationsabnahmen in der Dotierungsschicht schließen jedoch eine chemische Löslichkeit von Fremdsauerstoff als Störungsfaktor aus. Das  $\text{O}^{18}$ -Konzentrationsprofil im System (Luft/Do-

tierungsglas) kann dann nur das Ergebnis eines Isotopenaustausches sein. Da weiterhin die O<sup>18</sup>-Verteilung in der gesamten Dotierungsschicht (also in beiden voneinander unabhängigen 2-Phasensystemen) relativ gut durch einen einzigen Diffusionskoeffizienten darstellbar ist, ist es berechtigt anzunehmen, daß der Isotopenaustausch auch im System (Luft/Dotierungsglas) durch eine Selbstdiffusion

verursacht wird. Der Isotopenaustausch mit dem Luftsauerstoff erfolgt dann lediglich an der Phasengrenze Luft/Dotierungsglas.

Über den Diffusionsmechanismus im einzelnen können aus solchen Messungen allein keine Folgerungen gezogen werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL für sein förderndes Interesse.

## Abscheidung der intermetallischen Verbindung Nb<sub>3</sub>Sn aus der Gas-Phase

KYONG-MIN KIM

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. 25 a, 64—69 [1970]; eingegangen am 22. Oktober 1969)

Thermochemical calculations and experimental investigations were made for the vapor deposition of the superconducting intermetallic compound Nb<sub>3</sub>Sn through the reduction of the component halides with hydrogen. The standard free enthalpy  $\Delta G_T^0$ , the equilibrium constant  $K_p$  and the yield  $\alpha$  were calculated. The influence of the gas composition and of the temperature on the stoichiometry and the yield of the deposited Nb<sub>3</sub>Sn were investigated.

Von HANAK<sup>1</sup> wurde die supraleitende intermetallische Verbindung Nb<sub>3</sub>Sn aus der Gas-Phase abgeschieden, wobei die Chloride durch Wasserstoff reduziert wurden. In dieser Arbeit wird an Hand der thermodynamischen Berechnungen und Modellversuche über den Chemismus des Verfahrens berichtet.

Das Hanaksche Verfahren besteht aus zwei Gruppen von chemischen Reaktionen:

- a) Bildung der Chloride durch direkte Chlorierung der Metalle Niob und Zinn mit Chlorgas,
- b) anschließende Reduktion der beiden Chloride mit Wasserstoff zur Nb<sub>3</sub>Sn-Bildung auf erhitztes Substrat.

In den folgenden Abschnitten werden die normalen freien Enthalpien der chemischen Reaktionen berechnet und die Modellversuche beschrieben. Die freien Enthalpien wurden mit Hilfe der Beziehung  $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$

$$= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT \quad (1)$$

und der thermischen Daten in Tab. 1 berechnet.

|                       | $-H_{298}^0$<br>Kcal/Mol | $S_{298}^0$<br>cal/grad Mol | $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T$<br>$- c \cdot 10^5 T^{-2}$<br>cal/grad Mol |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|--|
| H <sub>2</sub> (g)    | 0                        | 31,2                        | 6,52 0,78 0,12   |
| Cl <sub>2</sub> (g)   | 0                        | 53,3                        | 8,82 0,06 0,68   |
| HCl(g)                | 22,0                     | 44,7                        | 6,34 1,10 0,26   |
| Nb(f)                 | 0                        | 8,73                        | 5,66 0,96 0  |
| Sn(f)                 | 0                        | 12,3                        | 4,42 6,30 0  |
| NbCl <sub>5</sub> (g) | 169,9                    | 93,0                        | 31,6 0 3,7   |
| NbCl <sub>4</sub> (g) | 136,6                    | 85,0                        | 25,8 0 2,0   |
| NbCl <sub>3</sub> (f) | 139,0                    | 35,2                        | 23,0 3,9 1,7   |
| NbCl <sub>2</sub> (f) | 98,0                     | 28,0                        | 17,5 3,2 1,2   |
| SnCl <sub>4</sub> (g) | 117,9                    | 87,2                        | 25,57 0,20 1,87  |
| SnCl <sub>2</sub> (g) | 83,6                     | 32,0                        | 16,2 9,26 0  |

Tab. 1. Thermochemische Daten für die Berechnung von  $\Delta G^0$ .

Üblicherweise kann die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  bei einer isobaren Reaktion aus dem  $\Delta G_T^0$ -Wert mit Hilfe der Beziehung  $\Delta G_T^0 = -R T \ln K_p$  berechnet werden. Andererseits ist  $K_p$  eine Funktion der Partialdrücke  $p_i$  bzw. des Umsetzungsgrades oder der Ausbeute  $\alpha$  im Gleichgewichtszustand, und dadurch kann  $\alpha$  aus den  $\Delta G_T^0$ -Werten ermittelt werden. Alle Rechnungen der Ausbeute  $\alpha$  wurden mit dem Computer durchgeführt. Alle chemischen Reaktionen in dieser Arbeit wurden bei einem isobaren Gesamtdruck von einer Atmosphäre durchgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. KYONG-MIN KIM, 205 Walden St., Cambridge/Mass. 02140, USA.

\* Jetzt: Department of Metallurgy and Materials Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA.

<sup>1</sup> J. J. HANAK, K. STRATER u. G. W. CULLEN, RCA Rev. 25/3, 332 [1964].