

---

**Chemischer Transport  
intermetallischer Phasen  
einiger hochschmelzender Metalle**

**-Experimente**

**-Thermodynamische Betrachtung**

**-Einflußgrößen**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Ralf Neddermann

geboren am 22.05.1969 in Bremerhaven

Dezember 1997



*meinen Eltern*

---

# Übersicht

Mit Hilfe des Chemischen Transportes werden alle existierenden intermetallischen Phasen der binären Systeme (AB) **Ta/Co**, **Ta/Ni**, **Ta/Ge** und **Cr/Ge** aus der Gasphase als Kristalle abgeschieden. Transportiert wird exotherm, d.h. von kalt nach heiß (z.B. 800°C -> 950°C). Iod dient als Transportmittel. Die Phasenbestimmung erfolgt durch Einkristalldiffraktometer-Untersuchung, die der Zusammensetzung durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).

Im System Ta/Ni sind die Phasen **Ta<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>** und **Ta<sub>9</sub>Ni** entdeckt worden. Das System Ta/Co muß durch eine Modifikation der Phase Ta<sub>2</sub>Co im **TbFe<sub>2</sub>**-Typ und **Ta<sub>9</sub>Co** ergänzt werden. **Ta<sub>9</sub>Ge** existiert ebenfalls im System Ta/Ge.

Eine **Modellrechnung** (K<sub>p</sub>-Methode) für das System **Cr/Ge** zeigt unter Verwendung der berechneten Aktivitäten den theoretischen Zusammenhang zwischen dem Bodenkörper und den abgeschiedenen Kristallen.

## Stichwörter:

**Chemischer Transport, Intermetallische Verbindungen, Modellrechnung**

Die Untersuchungen zur vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von September 1995 bis Dezember 1997 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Binnewies im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

---

## Abstract

Chemical transport is used to grow crystals of **all stable intermetallic phases** existin in the binary systems (AB) **Ta/Co**, **Ta/Ni**, **Ta/Ge** and **Cr/Ge**. The transport is made from low to high temperature (e.g. 800°C -> 950°C). Iodine serves as transport agent. Phase determination is done by monocristal diffractometer, composition determination by energy dispersive X-ray analysis (EDX).

In the System Ta/Ni the phases **Ta<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>** and **Ta<sub>9</sub>Ni** were discovered. The System Ta/Co must be completed by a new modification of the phase Ta<sub>2</sub>Co existin in a **TbFe<sub>2</sub>** type and **Ta<sub>9</sub>Co**. **Ta<sub>9</sub>Ge** is also found in the system Ta/Ge.

A **model calculation** (*Kp*-method) in the system Cr/Ge applying the calculated activities shows theoretically this relation between the sample and the deposited crystals.

**Keywords: Chemical Transport, Intermetallics, Model calculation**

---

# Dank

Ich möchte *Herrn Prof. Dr. M. Binnewies* herzlich dafür danken, daß er mir ein interessantes Thema zur selbständigen Bearbeitung überlassen hat sowie mir mit fachlichen Diskussionen beratend zur Seite stand. Seine Fürsorge und sein Vertrauen sowie die Möglichkeit, jederzeit mit seiner vollen Unterstützung rechnen zu können, haben mir das Arbeiten sehr angenehm gemacht.

Mein besonderer Dank gilt meinen Freunden *Christian* und *Thorsten*, die mir mit "Kaffee und Kuchen" das Leben versüßten, tagtäglich mit mir den Weg zur Mensa antraten und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Danken möchte ich *Heike* und *Jörg*, mit denen mir das Arbeiten im Labor viel Spaß gemacht hat, und die mich stets nach Kräften unterstützt haben.

*Herrn Dr. Wartchow* danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und für seine freundliche Unterstützung.

*Allen anderen* aus meinem und den anderen Arbeitskreisen sowie der Werkstatt möchte ich herzlich für ihre Unterstützung, ihren Einsatz, die vielen Diskussionen, die angenehmen Unterhaltungen und die Kritik danken. Ohne Eure / Ihre Mithilfe wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich *Simone* aussprechen, die mir immer hilfreich zur Seite stand und durch Diskussionen, Kritik und Anregungen zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Allgemeine Einführung</b>	<b>4</b>
2.1 Chemischer Transport	4
2.1.1 Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtslage	4
2.1.2 Einfluß der Aktivität auf die Gleichgewichtspartialdruck	7
2.2 Intermetallische Verbindungen	8
2.2.1 Laves-Phasen	8
2.2.2 Hume-Rothery-Phasen	9
2.2.3 Zintl-Phasen	9
2.3 Literatur zur Einleitung und allgemeinen Einführung	10
<b>3 Untersuchungsmethoden und Experimentelle Durchführung</b>	<b>11</b>
3.1 Die Guinier-Methode	11
3.2 Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie	11
3.3 Aufbau und Funktion der Transportwaage	12
3.4 Experimentelle Durchführung	13
3.5 Literatur zu den Untersuchungsmethoden	15
<b>4 Einflußgrößen</b>	<b>16</b>
4.1 Literatur zu Einflußgrößen	18
<b>5 Chemischer Transport im System Chrom / Germanium</b>	<b>20</b>
5.1 Überblick	20
5.2 Einfluß der Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers auf den Senkenbodenkörper	21

5.3 Einfluß der Temperatur auf den Transport der intermetallischen Phasen $\text{Cr}_3\text{Ge}$ und $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	23
5.4 Einfluß der Transportmitteldichte auf den Transport der Phase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	25
5.5 Transportwaage-Untersuchungen	25
5.6 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einkristallen	29
5.7 Thermodynamische Betrachtung	30
5.7.1 Berechnung der Aktivitäten der homogenen Bodenkörper	31
5.7.2 Problem der Berechnung der Aktivität im System Cr/Ge	32
5.7.3 Berechnung der Partialdrücke im System Cr/Ge/I	35
5.7.4 Definition der Löslichkeit im System Cr/Ge/I	37
5.7.5 Berechnung der Löslichkeiten unter Berücksichtigung der Aktivitäten	38
5.7.6 Vergleich der Modellrechnung mit den experimentellen Ergebnissen	40
5.8 Kristallographische Daten	42
5.9 Diskussion der Ergebnisse	42
5.10 Literatur zum System Cr/Ge	45
<b>6 Chemischer Transport im System Tantal / Nickel</b>	<b>49</b>
6.1 Überblick	49
6.2 Experimente mit getemperten Bodenkörpern	50
6.3 Experimente mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern	52
6.4 Kristallographische Daten	54
6.5 Diskussion der Ergebnisse	55
6.6 Literatur zum System Ta/Ni	59
<b>7 Chemischer Transport im System Tantal / Cobalt</b>	<b>61</b>
7.1 Überblick	61
7.2 Experimente mit getemperten Bodenkörpern	62

7.3 Experimente mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern	65
7.4 Transportwaage-Untersuchung	67
7.5 Kristallographische Daten	68
7.6 Thermodynamische Daten	69
7.7 Diskussion der Ergebnisse	70
7.8 Literatur zum System Ta/Co	72

## **8 Chemischer Transport im System Tantal / Germanium** 74

8.1 Überblick	74
8.2 Experimente mit getemperten Bodenkörpern	74
8.3 Transportwaage-Untersuchung	77
8.4 Kristallographische Daten	78
8.5 Diskussion der Ergebnisse	79
8.6 Literatur zum System Ta/Ge	80

## **9 Zusammenfassung** 81

## **10 Anhang** 83

10.1 Strukturaufklärung der Phase Ta <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	83
10.2 Strukturaufklärung der Phase TaCo <sub>2</sub> im TbFe <sub>2</sub> -Typ	86
10.3 Röntgenpulverdiagramme der neuen Phasen Ta <sub>9</sub> Ni und Ta <sub>9</sub> Co und Ta <sub>9</sub> Ge	89
10.3 Literatur zum Anhang	95



# 1 Einleitung

## *Neue Synthesewege in der Festkörperchemie*

Die Festkörperchemie erfährt zur Zeit ein großes wissenschaftliches Interesse. Im Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten steht die Präparation neuer Werkstoffe und Verbindungen mit verbesserten und neuen Eigenschaften. Gezielte Präparationsanweisungen werden in der Literatur aber nur selten genannt: In der Festkörperchemie dominiert immer noch der explorative Charakter, d. h. man legt etwas vor und bringt es zur Reaktion, ohne das Ergebnis umfassend vorhersagen zu können.

Eines der noch großen ungelösten Probleme der Festkörperchemie ist folglich die **Vorhersagbarkeit** einer chemischen Reaktion, wie man sie beispielsweise bei der Anwendung der Retrosynthesen in der Organischen Chemie vorfindet. In der Organischen Chemie ist über die kinetische Kontrolle unter Erhalt des Molekülgerüsts und bei niedriger Temperatur im homogenen Gleichgewicht eine gezielte Synthese durch Knüpfung neuer kovalenter Bindungen möglich. Im Gegensatz hierzu wird in der Festkörperchemie bei hohen Temperaturen im heterogenen Gleichgewicht und unter thermodynamischer Kontrolle gearbeitet. Hierbei erfolgt die Zerstörung der Struktur der Ausgangsverbindung. Zudem führt die langsame Diffusion im Festkörper zu langen Reaktionszeiten. Ein gezielter präparativer Zugang zu den gewünschten Stoffen ist daher nur in seltenen Fällen möglich.

Außerdem ist es von Bedeutung zu wissen, ob die angestrebte Verbindung thermodynamisch stabil ist, oder ob der präparative Mißerfolg nicht nur ein Spiegelbild der thermodynamischen Verhältnisse im gewählten System ist.

Eine vielversprechende Modellrechnung, die als ein "erster Schritt zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie" gesehen werden kann, stellten SCHÖN und JANSEN (1996) vor. Sie entwickelten ein mathematisches Modell auf der Grundlage der Coulomb-Wechselwirkungen in Ionenkristallen, in das mehrere Parameter wie z. B. der Ionenradius (der Oxidationsstufe) und die Elektronenaffinität eingehen. Die mathematische Lösung stellt eine Art Energie/Abstandslandschaft dar. Um die Komplexität des mathematischen Problems auf ein sinnvolles Maß zu reduzieren,

wird die Berechnung für die Temperatur  $T = 0$  K durchgeführt und weder Druck noch Temperatur, die beide Einfluß auf die Freie Enthalpie haben, berücksichtigt. Eine durch Simulation mit diesem Modell erhaltene Endkonfiguration mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  lieferte tatsächlich NaCl im Kochsalztyp, sinnvolle mathematische Lösungen sind aber auch NaCl im NiAs-Typ im ionischen BN-Typ, im anti NiAs-, PtS- und Sphalerit-Typ.

Dieses einfache NaCl-Beispiel zeigt, daß aus thermodynamischer Sicht zahlreiche neue Strukturen und Verbindungen bei der Kombination (Reaktion) der chemischen Elemente möglich sind, die über neue oder ausgeprägtere Eigenschaften als die bekannten Verbindungen verfügen. Dieser sehr interessante theoretische Ansatz bedarf zu seiner Überprüfung präparativer Methoden, mit denen man **gezielt neue Verbindungen** synthetisieren kann, die eine gute Charakterisierung zulassen, was z. B. bei Einkristallen der Fall ist.

Eine wichtige, dazu geeignete Darstellungsmethode ist der Chemische Transport, der Gegenstand dieser Arbeit ist. Seit rund einhundertfünfzig Jahren kennt man das "Phänomen" des Chemischen Transportes durch vulkanische Exhalationen. Schon in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts wurde er großtechnisch zur Reinigung von Metallen (Mond-Langer-Verfahren) eingesetzt. Besonders intensiv erforschte SCHÄFER den Chemischen Transport und baute ihn als präparative Methode aus. Ein besonderen Schwerpunkt stellte hierbei die Entwicklung eines theoretischen Ansatzes, das Schäfersche Transportmodell, dar [SCHÄFER (1962)]. Sowohl die Thermodynamik als auch die Transportprozesse (Diffusion, Konvektion) fließen in diese Modellrechnung ein. Moderne Weiterentwicklungen seiner Ideen haben zu den Programmen TraGmin und CV-Trans [KRABBES et al. (1995), GLAUM et al. (1997)] geführt, die ein leistungsfähiges Mittel zur mathematischen Beschreibung und damit zur Vorhersage der zu erwartenden Abscheidungen aus der Gasphase sind.

Aber die Ergebnisse dieser Programme sind nur so gut wie die verwendeten Datensätze: Bereits kleine Fehler vermögen ein im Vergleich zum Experiment ganz anderes Ergebnis zu bewirken. Solange also keine große Datenbank über sehr genaue thermodynamische und physikalische Zahlenwerte verfügt, wird man diese Transport-Programme nicht zur Vorhersage für den aus der Gasphase

abgeschiedenen Bodenkörper nutzen können. Als eine Konsequenz (und zugleich Referenz zur Modellrechnung) bleibt daher die **Weiterentwicklung und Ausdehnung des Chemischen Transportes** auf Elemente und Verbindungen, die hiermit noch nicht intensiv untersucht worden sind und für die keine gesicherten thermodynamischen Daten vorliegen. Diese letzte Einschränkung trifft leider noch für die überwiegende Zahl von Verbindungen zu.

Vor diesem Hintergrund ist die Untersuchung des Chemischen Transportes intermetallischer binärer Verbindungen anhand ausgewählter Systeme Gegenstand dieser Arbeit. Folgende zwei Fragen stehen dabei im Vordergrund:

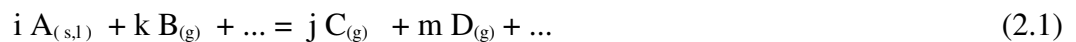
- 1.) Ist es möglich, alle im System bei der Abscheidungstemperatur stabilen intermetallischen Phasen aus der Gasphase abzuscheiden?**
- 2.) Welche Einflußgröße des Chemischen Transportes kann angewendet werden, um gezielt und reproduzierbar eine gewünschte intermetallische Phase zu präparieren?**

Diese Arbeit stellt einen Ansatz zur Klärung dieser Fragen dar. Systeme mit sehr hohen Schmelzpunkten sollen bevorzugt untersucht werden, da der Chemische Transport in diesen Fällen einen einfachen Zugang im Vergleich zum Aufschmelzen im Lichtbogen und ähnlichen Verfahren bietet. Erreicht werden soll dieses Ziel auf dem Weg der systematischen Untersuchung der Einflußgrößen, wie Transportmitteldruck, Temperatur und Bodenkörper, die den Transport eines binären Metall-Systems mit einem Transportmittel bestimmen. Eine qualitative thermodynamische Modellrechnung ( $K_p$ -Methode) des Transportgeschehens kann das Verständnis über die Einflußgrößen erweitern.

## 2 Allgemeine Einführung

### 2.1. Chemischer Transport

Chemische Transportreaktionen sind allgemein folgendermaßen zu charakterisieren: Es wird ein ein fester oder flüssiger Stoff A mit einer oder mehreren gasförmigen Komponenten (C und D) unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte umgesetzt. Dabei scheidet sich der Stoff A an einer anderen Stelle des Systems infolge geänderter Reaktionsparameter ( $p, T$ , usw.) in einer Rückreaktion aus der Gasphase wieder ab. Es handelt sich nicht um eine Sublimation oder Destillation, sondern um eine chemische Gleichgewichtsreaktion. Als allgemeine Reaktionsgleichung läßt sich hierfür formulieren:



Der Stoff A steht stellvertretend für eine ganze Reihe von Vertretern unterschiedlichster Stoffklassen: Metalle, Oxide, Phosphide, Phosphate, Sulfide, Sulfate, Selenide, Halogenide, Arsenide usw. [SCHÄFER (1962)]. Als Transportmittel, Stoff B, werden neben den Halogenen Brom, Chlor und Iod u. a. auch viele halogenierte Komplexbildner wie  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $GaI_3$  sowie  $InCl_3$  eingesetzt.

Die Durchführung solcher Transportexperimente erfolgt in der Praxis in geschlossenen Quarzglasampullen, so daß das Volumen konstant bleibt. Sie werden in einen Temperaturgradienten (z. B. Zwei-Temperaturzonen-Ofen) eingebracht. Damit wird die Temperaturabhängigkeit der Lage des chemischen Gleichgewichtes Gl.(2.1) für den Transport ausgenutzt.

#### 2.1.1 Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtslage

Die Gleichgewichtssituation der Gleichung (2.1) läßt sich durch das Massenwirkungsgesetz beschreiben:

$$K_p = \frac{p(C)^j \cdot p(D)^m}{p(B)^k \cdot a(A)} \quad (2.2)$$

Weil A ein reiner Stoff sein soll, geht er in Gl. (2.2) mit der Aktivität  $a(A) = 1$  ein. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  (für Partialdrücke betrachtet) von den thermodynamischen Größen  $\Delta H$  und  $\Delta S$ , also der molaren Freien Reaktionsenthalpie [ATKINS (1990), WEDLER (1987)], läßt sich durch Gleichung (2.3) beschreiben:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} \quad (2.3)$$

Leitet man Gl.(2.3) nach der Temperatur ab, so erhält man die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \left( \frac{1}{R} \right) \left( \frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT} \right) \quad (2.4)$$

Die oben genannten Differentiale sind exakt, denn  $K_p$  und  $\Delta_r G^\circ$  hängen nur von der Temperatur und nicht vom Druck ab. Setzt man nun die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (2.5)

$$\frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (2.5)$$

in Gl. (2.4) ein, wobei  $\Delta_r H^\circ$  die Reaktionsenthalpie bei der Temperatur  $T$  ist, so erhält man die van't Hoff'sche Reaktionsisochore Gl.(2.6)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (2.6)$$

Formt man die obige Gleichung noch weiter um, so verdeutlicht die neue Gl. (2.7),

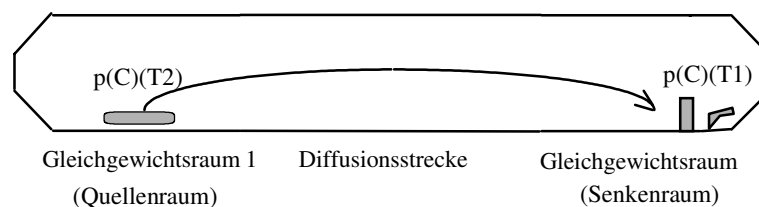
$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \quad (2.7)$$

daß die Änderung der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  mit der Temperatur nur vom Vorzeichen der Standard-Reaktionsenthalpie abhängt, nicht jedoch von der Entropie. Bei einer exothermen Reaktion ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ) begünstigt ein Temperaturanstieg die Bildung der Edukte ( $K_p$  wird kleiner), bei einer endothermen Reaktionen ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ) die Bildung der Produkte ( $K_p$  wird größer).

Auch wenn die Entropie auf die Richtung der Änderung der Gleichgewichtslage mit der Temperatur keinen Einfluß hat, so wird doch die Lage des Gleichgewichtes unter den gegebenen Bedingungen durch die Entropie bestimmt. Dieses wird deutlich, wenn man die Gibbs-Funktion in Gl. (2.8) einsetzt:

$$\ln K_p = \left( \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \quad (2.8)$$

Die Reaktionsentropie geht in den Exponenten in Form einer zu addierenden Konstanten ( $\Delta S/R$ ) ein und hat nur Einfluß auf die Größe der Gleichgewichtskonstante  $K_p$ . Für chemische Transportreaktionen ist besonders die Größe der Änderung von  $K_p$  mit der Temperatur entscheidend. Je stärker sich  $K_p$  mit steigender (sinkender) Temperatur ändert, umso größer ist auch der Unterschied der Partialdrücke zwischen diesen beiden Temperaturen. Gastransportreaktionen finden statt, weil der Bodenkörper  $A_f$  mit dem Transportmittel  $B_g$  zu einer flüchtigen Verbindung reagiert. Ihr Gleichgewichtspartialdruck in der Gasphase wird bei den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  über die Reaktionsgleichgewichtskonstante  $K_p$  bestimmt. Bilden sich bei  $T_1$  und  $T_2$  unterschiedliche Gleichgewichtsdrücke aus, so sind Transportreaktionen prinzipiell möglich. Gelangt nun durch Diffusion eine Volumeneinheit der Gleichgewichtsgasphase mit dem höheren Gleichgewichtspartialdruck  $p(C)(T_2)$  zu der Temperatur  $T_1$ , bei der ein geringer Partialdruck  $p(C)(T_1)$  mit der Gasphase im Gleichgewicht steht, so muß die Rückreaktion gemäß  $C_{(g)} = A_{(s)} + B_{(g)}$  solange stattfinden, bis sich der Partialdruck  $p(C)(T_1)$  eingestellt hat. Eine der Partialdruckdifferenz entsprechende Stoffmenge unterliegt also der Rückreaktion, bei der festes  $A_f$  abgeschieden wird. Abb. 2.1 gibt schematisch das Transportgeschehen wieder.



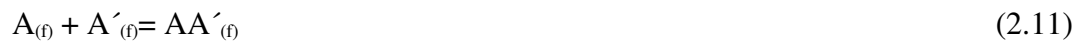
**Abb. 2.1** Schema des Chemischen Transport. Weil  $p(C)(T_2)$  größer als  $p(C)(T_1)$  ist, scheidet sich  $A_{(s)}$  bei  $T_1$  aus der Gasphase ab. Der Stofftransport erfolgt über Diffusion, deren treibende Kraft die Brownsche Molekularbewegung ist.

### 2.1.2 Einfluß der Aktivität auf die Gleichgewichtspartialdrücke

Wenn das betrachtete System nicht nur aus einem festen Element  $A_{(s)}$  und einem Transportmittel B besteht, sondern ein weiteres festes Element  $A'_{(s)}$  mit im System vorhanden ist, so erhalten wir im einfachsten Fall die Reaktionsgleichungen Gl. 2.9 und Gl. 2.10. Sowohl A als auch A' sollen Metalle sein.



Weil in der Regel die Metalle A und A' zu einer intermetallischen Phase  $AA'$  reagieren,



müssen im Massenwirkungsgesetz die Aktivitäten der Metalle zur Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke berücksichtigt werden. Der Massenwirkungsgesetz lautet dann:

$$K_p(T_1) = \frac{p(AB)}{p(B) \cdot a(A)} \quad \text{bzw.} \quad K'_p(T_1) = \frac{p(A'B)}{p(B) \cdot a(A')} \quad (2.12)$$

Da die Aktivitäten von A und A' in der intermetallischen Verbindung kleiner als eins sind, haben sie einen entscheidenden Einfluß auf die Gleichgewichtspartialdrücke.  $K_p$  hat für eine gegebene Reaktion bei der Temperatur  $T_1$  einen festen Wert. Wenn wir annehmen, daß  $p(B)$  trotz der Reaktion von A mit B zu AB als konstant angenommen werden kann, ergibt sich folgende Abhängigkeit des Partialdruckes  $p(AB)$  über festem  $AA'$

$$p(AB) = K_p(T_1) \cdot p(B) \cdot a(A) \quad (2.12)$$

Je größer also die Aktivität  $a(A)$  in  $AA'$  ist, umso größer ist auch der Gleichgewichtspartialdruck von  $p(AB)$  über dieser intermetallischen Verbindung. Wie die Aktivitäten von A und A' in einer intermetallischen Verbindung berechnet werden können und wie sie sich auf den Transport einer intermetallischen Verbindung auswirken, wird ausführlich am Beispiel Chrom und Germanium mit Iod als Transportmittel in Kap. 4.7 beschrieben.

## 2.2. Intermetallische Verbindungen

Als intermetallische Verbindungen oder intermetallische Phasen werden Verbindungen von Metallen untereinander bezeichnet, die ausschließlich aus Metall-Atomen bestehen und die durch metallische Bindung in meist nichtstöchiometrischen Verhältnissen geprägt sind. Bekannte Typen von intermetallische Verbindungen sind die Hume-Rothery-, Laves- und Zintl-Phasen, interstitielle Verbindungen (Einlagerungsverbindungen), Amalgame, dotierte Halbleiter etc., die man mit anderen Gruppen als nichtstöchiometrische Verbindungen zusammenfaßt oder als sogenannte Berthollide bezeichnet. Metalle derselben Untergruppe des Periodensystems (Ag und Au) bilden untereinander allerdings keine intermetallische Verbindungen (Tamman-Regel). Die drei wichtigsten Typen intermetallischer Verbindungen werden im folgenden näher betrachtet.

### 2.2.1 Laves-Phasen

Die Laves-Phasen stellen zahlenmäßig eine große Gruppe intermetallischer Verbindungen mit kubischer oder hexagonaler Symmetrie und der formalen Zusammensetzung  $AB_2$  dar, wobei B das Metall mit der höherem Elektronegativität ist (z. B.:  $MgCu_2$ ,  $MgNi_2$ ,  $MgZn_2$ ). Das Verhältnis der Atomradien der Verbindungspartner A und B muß ca. 1,225 betragen. Die A-Atome bilden ein kubisches Zinkblende-Gitter ( $MgCu_2$ ), ein hexagonales Wurtzit-Gitter ( $MgZn_2$ ), oder ein Kombinationsgitter ( $MgNi_2$ ).

Abweichungen von der Stöchiometrie (1:2) werden hauptsächlich durch das gegenseitige Ersetzen der A- gegen die B- Atome hervorgerufen: So hat z. B. die Phase  $TaCo_2$  ( $MgCu_2$ -Typ) eine Phasenbreite von 29,5 Atomprozent bis 36 Atomprozent Ta. Diese Veränderung der Zusammensetzung hat Einfluß auf die Valenzelektronen-Konzentration und kann einen Wechsel zu einer anderen Kristallstruktur bewirken. So geht  $TaCo_2$  bei einem Anteil von 29 Atomprozent Ta in den  $MgNi_2$ -Typ über. Eine Erhöhung des Ta-Anteils auf ca. 37 Atomprozent Ta läßt  $TaCo_2$  ( $MgCu_2$ -Typ) in den  $MgZn_2$ -Typ übergehen.

Die Energieunterschiede zwischen diesen drei Strukturen (C14, C15, C36) sind oftmals sehr gering [MASSALSKI et al. (1990)], denn sie unterscheiden sich nur durch die Stapel -



folge der gleichen zweischichtigen Struktureinheiten. Phasenübergänge und Verzwillingung durch Scherung treten daher häufig auf.

Einzelne Laves-Phasen haben Bedeutung als hochschmelzende Verbindungen und technisch interessante Legierungen (Wasserstoffspeicher, Supraleiter) erlangt.

### 2.2.2 Hume-Rothery-Phasen

Hume-Rothery-Phasen (oder messingartige Phasen) sind Legierungs-Systeme aus unterschiedlichen Elementen. Sie können dann intermetallische Verbindungen mit den drei definierten Phasen  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\epsilon$  bilden, wenn der Quotient aus der Anzahl der Valenzelektronen und der Anzahl der Atome einen für den Gittertyp charakteristischen Zahlenwert annimmt (Tab. 2.1). Sie sind somit klassische Beispiele für den strukturbestimmenden Einfluß der Valenzelektronenkonzentration bei Metallen.

$\text{Ag}_3\text{Al}$  [(3·1+3) : (3+1)] und  $\text{CuZn}$  haben z. B. jeweils  $\beta$ -Struktur,  $\text{Na}_{31}\text{Pb}_8$  [(31·1+8·4) : (31+8)] und  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  jeweils  $\gamma$ -Struktur. Diese Hume-Rothery-Regel wurde nicht nur von Hume-Rothery, sondern fast gleichzeitig auch von A. Westgren u. G. Phragmen erkannt.

Tab.2.1 Valenzelektronenkonzentrationen der Hume-Rothery-Regel.

Valenzelektronenkonz.	Gittertyp	Strukturtyp	Phase
21 : 14 (3 : 2)	kubisch raumzentriert	W	$\beta$
21 : 13	kompliziert kubisch	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	$\gamma$
21 : 12 (7 : 4)	hexagonal dichteste Kugelpackung	Mg	$\epsilon$

### 2.2.3 Zintl-Phasen

Die Bezeichnung "Zintl-Phasen" umfaßt eine zahlenmäßig große Gruppe von intermetallischen Verbindungen, deren Bindungszustände Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung darstellen. Zintl-Phasen weisen einen starken heteropolaren Bindungsanteil auf und befolgen im Einklang mit einer ionischen Formulierung in ihrem Anionenteilgitter, die (8-N)-Regel.  $\text{CaSi}_2$  z. B. kann die klassische Valenzvorstellung der stabilen Achterschale nicht erfüllen. Die Ausbildung kovalenter Bindungen durch den Aufbau

eines polyanionischen Si-Teilgitters in Form gewellter Schichten macht dennoch die Erfüllung der Oktett-Regel möglich. Zintl-Phasen werden hauptsächlich von Alkali- und Erdalkali-Metallen mit den Elementen der 3. bis 6. Hauptgruppe des Periodensystems sowie den Übergangsmetallen mit nahezu aufgefüllter d-Schale gebildet. Beispiele sind LiAl, Li<sub>3</sub>Al, NaTl und BaS<sub>3</sub>. Zintl-Phasen, die ein Element aus der 4. bis 6. Hauptgruppe enthalten, haben salzartige Koordinationsgitter und können in flüssigem Ammoniak und organischen Diaminen unter Bildung von Polyanionen, den sogenannten Zintl-Anionen, löslich sein. Die sogenannte Zintl-Linie oder Zintl-Grenze, die zwischen 3. und 4. Hauptgruppe gezogen werden kann, trennt diese salzartigen Phasen (aus Ionen aufgebaut) von solchen mit typischen Legierungsstrukturen, wie sie von Elementen der 3. Hauptgruppe und der 1. und 2. Nebengruppe gebildet werden.

### 2.3. Literatur zur Einleitung und allgemeinen Einführung

ATKINS (1990)	P. W. ATKINS: "Physikalische Chemie", VCH Weinheim, 1.Aufl. (1990)
GLAUM (1997)	R. GLAUM, R. GRUEHN, O. TRAPPE: "Programm CV-Trans", Universität Gießen (1997)
KRABBES (1995)	G. KRABBES, W. BIEGER, K.-H. SOMMER, T. SÖHNEL: "Programm GMIN 4.01," IFW und TU Dresden (1995)
SCHÄFER (1962)	H. SCHÄFER: "Chemische Transportreaktionen", VCH Weinheim (1962)
SCHÖN (1996)	J. C. SCHÖN, M. JANSEN: "Auf dem Wege zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie: Vorhersage existenzfähiger Strukturkandidaten mit Verfahren zur globalen Strukturoptimierung", <i>Angew. Chem.</i> <b>108</b> (1996) 1358
WEDLER (1987)	G. WEDLER, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie," VCH Weinheim, 3. Aufl. (1987)

### 3 Untersuchungsmethoden und experimentelle Durchführung

#### 3.1. Guinier-Methode

In der Regel wurden die durch Festkörperpräparation angefallenen festen Phasen durch ihre Röntgendiagramme charakterisiert und identifiziert. Besonders gut eignet sich hierzu die Guinier-Methode. Dabei werden die Proben pulverisiert und auf einem speziellen Träger ("Guinier-Fenster") präpariert. Das Probenmaterial befindet sich auf einer Folie (Haushaltsfolie), die mit Fett bestrichen wurde, damit das Pulver anhaftet. Als Standardsubstanz wurde Germanium verwendet. Diese Methode hat den Vorteil, daß selbst kleine Mengen aufgrund ihres typischen "Fingerprints", dem Guinier-Diagramm, durch Vergleich mit berechneten Diagrammen identifiziert werden können.

Bei bekannter Kristallstruktur kann das Guinier-Diagramm ( $1^\circ$  in  $4\theta$  entspricht 1 mm auf dem Film) mit Hilfe des Programms LAZY-PULVERIX [YVON (1977)] berechnet werden. Die maßstabsgetreue Ausgabe der Reflexlagen- und Intensitäten dient dann als direkter Vergleich mit der Guinier-Aufnahme.

#### 3.2. Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDX)

Die Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDX) ist ein Verfahren der Röntgen-Spektroskopie, bei dem – ebenso wie bei der Elektronenstrahl-Mikroanalyse – die für die chemischen Elemente charakteristische Röntgenstrahlung als Folge der Anregung durch Elektronenstrahlen emittiert wird. Die Geräte sind häufig mit Rasterelektronenmikroskopen kombiniert und liefern daher sowohl ein Bild von der Oberflächenstruktur als auch von der chemischen Zusammensetzung der untersuchten (meist metallischen) Werkstoffe.

Bei dem auf dem Moseleyschen Gesetz basierenden Verfahren läßt man einen genau fokussierten Elektronenstrahl auf diejenige Stelle der Probenoberfläche auftreffen, deren Zusammensetzung bestimmt werden soll. Die von den Elektronen getroffene Probe sendet ein Röntgenspektrum aus, das die charakteristischen Linien der in der Probe vorliegenden Elemente enthält. Ihre Konzentration kann mit Hilfe einer Kalibrierung mit einer

definierten Probe mit einer Genauigkeit von ca. 1 Atomprozent ermittelt werden. Zur Oberflächenanalyse wird ein fokussierter Primärelektronenstrahl im Rasterverfahren über die Probenfläche gelenkt.

### 3.3. Aufbau und Funktionsweise der Transportwaage

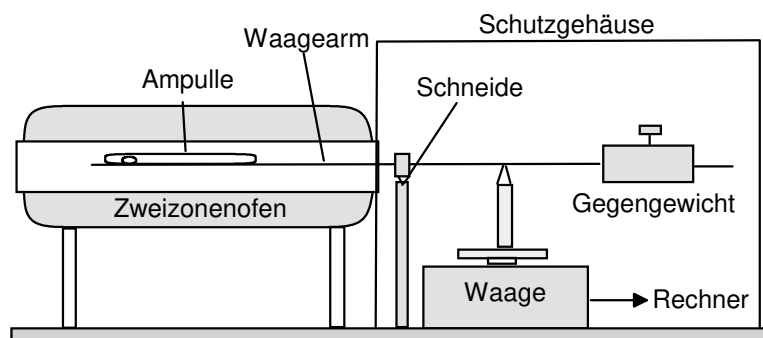
Die Transportwaage [PLIES (1989)] ist eine Meßanordnung (Abb. 2.2), die es erlaubt, während eines Transportexperimentes die Massewanderung im Temperaturgradienten als Gewichtsänderung zu messen. Somit wird die Transportrate während einer chemischen Transportreaktion als Funktion der Zeit erfaßbar. Ein solches Transport-Protokoll (Masseänderung vs. Zeit) gibt Aufschluß über die Dauer der Gleichgewichtseinstellung, über die Transportrate während der Abscheidung und das Ende der Abscheidung. Insbesondere konnte auf diese Weise die Transporthemmungen von Wolfram mit  $\text{HgBr}_2$  als Transportmittel unterhalb von  $890\text{ }^\circ\text{C}$  [LENZ (1995)] untersucht werden. Beim Transport von Molybdän und Wolfram mit  $\text{HgBr}_2$  zeigte sich eine zeitliche Abfolge des Transportes, zuerst wird Mo und anschließend W abgeschieden [NEDDERMANN (1996)]. Besondere Bedeutung hat die genaue Bestimmung der Transportraten in einem System mit noch unbekanntem oder nicht quantifizierbaren gasförmigen Verbindungen (z.B.:  $\text{H}_2\text{O}$ ): Über den Vergleich der experimentellen Transportraten mit den aus der thermodynamischen Modellrechnung berechneten Werte läßt sich oftmals die Güte des vorhandenen Datensatzes abschätzen, korrigieren und ggf. die Bildungsenthalpie neuer, noch nicht vermessener Substanzen abschätzen.

Der Aufbau einer solchen Apparatur (Abb. 2.2) läßt sich wie folgt beschreiben: Die Transportampulle befindet sich auf einem Waagebalken, der auf der einen Seite aus zwei Korundstäben und auf der anderen Seite aus einem Messingstab mit verschiebbarem Gegengewicht (zum Variieren der Auflagemasse von ca. 2 g auf die Waage) besteht. Wandert nun der Quellenbodenkörper in den Senkenraum, so verlagert sich der Massenschwerpunkt in der Ampulle; diese Verlagerung bewirkt über den auf einer Messingschneide gelagerten Waagebalken eine Änderung der einwirkenden Kraft auf den Wägeteller einer oberhalbigen Feinwaage. Mißt man die Strecke, um die die Masse transportiert wurde ( $\Delta s$ ), und den Abstand der

Schneide zur Waage ( $\Delta l$ ), so läßt sich mit Hilfe der Hebelgesetze die genaue Masse ( $m_2$ ) der abgeschiedenen Kristalle aus der gemessenen Masseänderung ( $m_1$ ) bestimmen:

$$m_2 = m_1 * \Delta s / l \quad (2.9)$$

In der Regel betrug  $\Delta s$  15 cm bis 17 cm in der Quarzglasampulle,  $\Delta l$  blieb bei einem Wert von 15 cm konstant. Es lassen sich also bei einer Empfindlichkeit der verwendeten Waage von 1 mg noch Massetransporte, die geringer als 1mg sind, messen. Um den Einfluß der Luftströmung möglichst gering zu halten, wurde die Apparatur mit einer allseitigen Abschirmung versehen.



**Abb. 2.2** Aufbau einer Transportwaage

### 3.4. Experimentelle Durchführung

Alle Experimente wurden materialbedingt in zylindrischen Quarzglasampullen (Länge ca. 150 mm bis 170 mm, Innendurchmesser 6 mm bis 8 mm) durchgeführt. Die Metalle Tantal (Pulver: Fluka > 99,7 %), Cobalt (Pulver: Merck 99,5%), Nickel (Pulver: Merck 99,5%), Chrom (Grießform: Merck 99,5 %) und Germanium (Halbleiterqualität) wurden als Pulver, Iod (99,8 % Riedel de Haen) als Grieß eingesetzt.

Zur Entfernung von möglichen Verunreinigungen wurde das Tantal-Pulver im Wasserstoffstrom eine Stunde auf 800 °C erhitzt und anschließend zur Entfernung des

gebundenen Wasserstoffes im Hochvakuum bei  $10^{-5}$  atm und  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  vier Stunden ausgeheizt. Die Cobalt- und das Nickel-Pulver sinterten bei diesem Versuch zu nicht voneinander trennbaren Klumpen zusammen und wurden deshalb ohne weiteren Reinigungsschritt eingesetzt. Vor der Durchführung des Transportes wurden die binären Metallgemische Ta/Ge, Ta/Co, Ta/Ni und Cr/Ge ca. 2 Wochen isotherm bei Temperaturen zwischen  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $840\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Iod als Mineralisator getempert. Anschließend wurde die Ampulle aufgebrochen und zur Entfernung des z. T. anhaftenden Transportmittels der Bodenkörper mit Aceton und verdünnter Natronlauge gewaschen, mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank getrocknet. Die Entfernung des verbliebenen Wassers erfolgte während des Ausheizens der mit den getemperten Metallgemischen befüllten Ampulle mit einem Gebläsebrenner im Hochvakuum ( $10^{-5}$  atm). Der geringe Durchmesser der Ampullen (8 mm bis 10 mm) machte es möglich, bis zu 10 Ampullen gleichzeitig in einen Zwei-Temperaturzonen-Ofen zu bringen (Innendurchmesser des Ofens: 46 mm).

Neben der Temperung kam als zweite Methode der Homogenisierung das Aufschmelzen des Bodenkörpers zum Einsatz. Hierzu wurden die Ta/Co- und Ta/Ni-Metallgemische in einem Korundtiegel im Mo/Si-Ofen in einer Argon-Wasserstoff (2 Vol.%) Schutzgasatmosphäre bei  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeschmolzen. Zur Vermeidung der Bildung von Verunreinigungen während des Aufschmelzens wurde mit sehr reinen Gasen (5.0) und einer reduzierenden Wasserstoff-Atmosphäre gearbeitet. Anschließend erfolgte ein schnelles Abkühlen der Metallperle außerhalb des Ofens, indem der mit einer Korund-Platte abgedeckte glühende Tiegel auf eine Metallplatte gestellt wurde. Ziel war es, die oberflächliche Oxidbildung zu reduzieren und einer möglichen Entmischung der Schmelze entgegenzuwirken.

Analysiert wurden die transportierten Kristalle durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) Phillips PSEM 500; Leica Link System AN 10/53 CSI und Stereoscan 420i, Leica) sowie über Guinier-Pulver-Aufnahmen. Einkristall-Untersuchungen (Einkristalldiffraktometer, AED 2, Stoe, Mo, Ka) waren wegen der schon bei sehr kleinen Kristallen ( $< 0,1\text{ mm}$ ) auftretenden polykristallinen Verwachsungen (besonders in den Systemen Ta/Co und Ta/Ni) nicht immer erfolgreich (siehe Kap. 6 und 7).

### 3.5. Literatur zu den Untersuchungsmethoden

- |                   |  |
|-------------------|--|
| LENZ (1994)       | M. LENZ, R. GRUEHN: "Zum Chemischen Transport von Wolfram mit $\text{HgBr}_2$ - Experimente und Modellrechnung ",<br><i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>620</b> (1994) 867-878  |
| NEDDERMANN (1996) | R. NEDDERMANN, S. GERIGHAUSEN, M. BINNEWIES: " Der Chemische Transport von Mischkristallen im System Mo/W",<br><i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>622</b> (1996) 21-23  |
| PLIES (1989)      | V. PLIES, T. KOHLMANN, R. GRUEHN: "Eine Methode zur kontinuierlichen Bestimmung der Transportraten: Experimente im System $\text{GeO}_2 / \text{WO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NiSO}_4 / \text{PbSO}_4 / \text{PbCl}_2$ ",<br><i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>568</b> (1989) 62-72 |
| K. Yvon (1977)    | K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHÉ, " LAZY-PULVERIX, a computer programm for calculating X-Ray and Neutron-Diffraction Powder Patterns," Genf (1977)   |

## 4 Einflußgrößen

**Ziel** der Untersuchungen war es herauszufinden, ob es möglich ist, **alle bei der Abscheidungstemperatur stabilen intermetallischen Phasen abzuscheiden**. Bekannte binäre Systeme mit zahlreichen intermetallischen Verbindungen boten sich als Systeme an. Vier Systeme mit Verbindungen von unterschiedlichem Schmelzverhalten sollten hierzu untersucht werden: Das System Cr/Ge verfügt ausschließlich über peritektische intermetallische Phasen. Die Systeme Ta/Ni und Ta/Co weisen neben Dystektika auch Peritektika auf. Das Phasendiagramm des System Ta/Ge ist nicht bekannt. Viele der intermetallischen Phase dieser Systeme haben sehr nahe beieinander liegende Zusammensetzungen ( $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ). Zusätzlich zeichnen sie sich durch die hohen Schmelzpunkte der Metalle Tantal ( $\text{Smp.}_{\text{Ta}} = 3020 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Chrom ( $\text{Smp.}_{\text{Cr}} = 1863 \text{ }^\circ\text{C}$ ) aus. Mit den herkömmlichen Präparationsverfahren (Hochtemperaturöfen, Lichtbogenschmelzen) sind die in diesen Systemen auftretenden Verbindungen nur mit hohem technischen Aufwand darstellbar. Peritektisch sich bildende intermetallische Phasen stellen zudem hohe Ansprüche an die Kristallzucht. Der chemische Transport kann daher neben der einfacheren Arbeitstechnik zu gut charakterisierbaren Einkristalle der intermetallischen Phasen führen. Die besondere Stärke liegt aber in der Abscheidung der Phasen weit unterhalb der Schmelzpunkte dieser Verbindungen. Tieftemperaturmodifikationen und bisher unbekannte intermetallische Phasen in den hochschmelzenden Bereichen des Phasendiagramme können so erhalten werden. Voraussetzung für den Transport der intermetallischen Phasen ist der gleichzeitige Transport beider Metalle in dem jeweiligen System mit demselben Transportmittel und in demselben Temperaturgradienten. Als geeignetes Transportmittel erweist sich Iod [SCHÄFER (1962), JONA (1964)]. Alle Transportreaktion sind exotherm, d. h. der Transport erfolgt von einer niedrigeren Temperatur  $T_1$  zu einer höheren Temperatur  $T_2$ .

Als **Einflußgrößen** des chemischen Transportes stehen der **Transportmitteldruck**, die **Temperatur** und die Zusammensetzung des **Bodenkörpers** zur Verfügung. Sie sind prinzipiell geeignet, um die verschiedenen intermetallischen Verbindungen aus der Gasphase abzuscheiden. Des weiteren kann der Wechsel zu einem anderen Transportmittel Einfluß auf den aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörper nehmen. KRAUZE (1989) hat dieses anhand des Transportes von  $\text{CrSi}_2$  mit Iod, Chlor und Brom untersucht. Es zeigte sich aber nur ein geringer Einfluß. Auf die Untersuchung des



Transportmitteleinflusses wird deshalb verzichtet. Im folgenden wird der von den einzelnen Einflußgrößen zu erwartende Einfluß auf den Transport vorgestellt.

Die Lage des Gleichgewichts für jede Reaktion mit dem Transportmittel Iod ist von der **Temperatur** abhängig. Hohe Gleichgewichtspartialdrücke werden bei hohen Transporttemperaturen für endothermen Bildungsreaktionen und niedrige Partialdrücke für exotherme Reaktionen erwartet. Bei niedrigen Temperaturen kehrt sich dieses um. Die gasförmigen Verbindungen wie  $\text{TaI}_{5,g}$  oder  $\text{GeI}_{4,g}$  bilden sich exotherm, Verbindungen wie  $\text{GeI}_{2,g}$ ,  $\text{TaI}_{4,g}$ ,  $\text{TaI}_{3,g}$  und  $\text{TaI}_{2,g}$  bilden sich endotherm. Je nach verwendeter Transporttemperatur sind die einzelnen Gasphasenspezies in unterschiedlichem Maß an der eigentlichen Transportreaktion beteiligt. Bei einer niedrigen Transporttemperatur ist daher ein anderer aus der Gasphase abgeschiedener Senkenbodenkörper zu erwarten als bei einer hohen Transporttemperatur.

Ein höherer **Transportmitteldruck** des Iods  $p(\text{I}_2)$  kann bei konstanter Temperatur besonders die Lage des Gleichgewichts zugunsten der Verbindungen  $\text{TaI}_{4,g}$  und  $\text{TaI}_{5,g}$  sowie  $\text{GeI}_{4,g}$  verschieben. Im Massenwirkungsgesetz wird der stöchiometrische Faktor des Ioddrucks  $p(\text{I}_2)$  für die Bildung der Metalliodide aus den Elementen [z.B.:  $\text{Me} + 2 p(\text{I}_2) = p(\text{MeI}_4)$ ] im Exponenten (hier 2) berücksichtigt (siehe Gl. 2.2). Mit steigendem Ioddruck werden daher die Partialdrücke der hochoxidierten Gasspezies besonders stark zunehmen. In Abhängigkeit des Transportmitteldruckes kann somit bei sonst konstant gehaltenen Einflußgrößen ein anders zusammengesetzter Senkenbodenkörper vom Quellenbodenkörper abgeschieden werden.

Der **Bodenkörper** hat durch die Aktivitäten seiner Elemente einen direkten Einfluß auf die Gleichgewichtspartialdrücke. Das Massenwirkungsgesetz Gl. 4.1 macht dieses stellvertretend anhand der Bildungsreaktion von  $\text{CrI}_{2,g}$  durch Reaktion von Iod mit  $\text{Cr}_x\text{Ge}_y$ , einer intermetallischen Verbindung, deutlich (siehe auch Kap. 2.2):

$$p(\text{CrI}_{2,g}) = K_p(T) \cdot p(\text{I}_2) \cdot a(\text{Cr}) \quad (4.1)$$

Aus einer kleinen Chrom-Aktivität resultiert ein geringer Chromdiiodid-Gleichgewichtspartialdruck, aus einer großen Aktivität (nahe 1) ein großer Chromdiiodid-Gleichgewichtspartialdruck. Die Aktivitäten der Elemente von zwei unterschiedlichen intermetallischen

Verbindungen können beträchtlich voneinander abweichen. Eine hohe Chrom-Aktivität bei gleichzeitig geringer Germanium-Aktivität läßt einen Cr-reicheren Senkenbodenkörper erwarten als für den umgekehrten Fall. Bodenkörper mit einem definierten Aktivitäten-Paar können durch Temperung oder Aufschmelzen von Metallpulvern erhalten werden. Die Zusammensetzungen des Bodenkörpers (0 bis 100 at.% Cr) können dann sowohl einer Phase als auch einer Mischungslücke (Zweiphasengebiet) entsprechen. Einen besonderen Vorteil bietet das Verwenden von Bodenkörpern, deren Zusammensetzung sich innerhalb einer Mischungslücke befindet. Hier, im Zweiphasengebiet, sind die Aktivitäten keine Funktion der Zusammensetzung. Trotz möglicher transportbedingter An- oder Abreicherung eines Elementes im Bodenkörper können so die Aktivitäten während des Experiments konstant gehalten werden.

Nachfolgend wird die Untersuchung der Systeme Cr/Ge, Ta/Ni, Ta/Co und TaGe mit getemperten und aufgeschmolzenen Bodenkörpern wiedergegeben. Im System Cr/Ge wurde darüber hinaus der Einfluß der Temperatur sowie des Transportmitteldruckes auf den Transport untersucht.

#### 4.1. Literatur zu Einflußgrößen

JONA (1964)

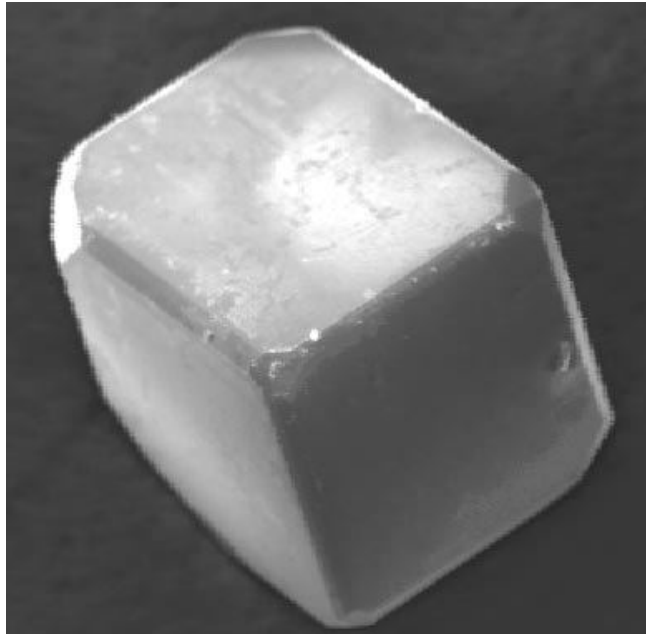
F. JONA, "Diffusion Versus Surface Limitations in Vapor-Solvent Growth of Germanium",  
*J. Phys. Chem.* **42**(3) (1965) 1025-1027

KRAUZE (1989)

R. KRAUZE, M. KHRISTOV, P. PESHEV, G. KRABBES, "Crystal Growth of Chromium Silicides by Chemical Vapour Transport with Halogens: 1. Growth of Chromium Disilicide Single Crystals",  
*Z. anorg. allg. Chem.* **579** (1989) 321-239

SCHÄFER (1962)

H. Schäfer, "Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie Weinheim / Bergstraße (1962)



Transportexperimente im binären  
System Chrom / Germanium  
mit Iod als Transportmittel

## 5 Chemischer Transport im System Cr / Ge

### 5.1. Überblick

Im System Cr/Ge sind die 5 intermetallischen Phasen  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ,  $\text{CrGe}$  sowie  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  bekannt, die sich peritektisch aus der Schmelze bilden. Des weiteren existiert ein Cr-reicher Mischkristall mit maximal 11 at.% Ge bei 1564 °C und ein Ge-reicher Mischkristall mit sehr geringem Cr-Anteil (ca. 0,3 at.% Cr). Alle bekannten intermetallischen Phasen zeigen ein inkongruentes Schmelzverhalten.  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  hat einen Existenzbereich von 20,5 at.% Ge bis 25 at.%.  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$  hat eine Phasenbreite von 37,4 at.% bis 38,2 at.% Ge und durchläuft bei 1002 °C eine allotrope Umwandlung. Die drei Phasen  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ,  $\text{CrGe}$  und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  sind stöchiometrisch, weisen also keine Phasenbreite auf. Die Löslichkeit von Ge in Cr variiert von 4 at.% Ge bei 800 °C bis 11 at.% Ge bei 1564 °C, während die Löslichkeit von Cr in Ge im gesamten Temperaturbereich mit ca. 0,3 at.% Cr vernachlässigbar gering ist. Das Phasendiagramm (Abb. 5.1) gibt diesen Zusammenhang wieder [GOKHALE et al. (1986)].

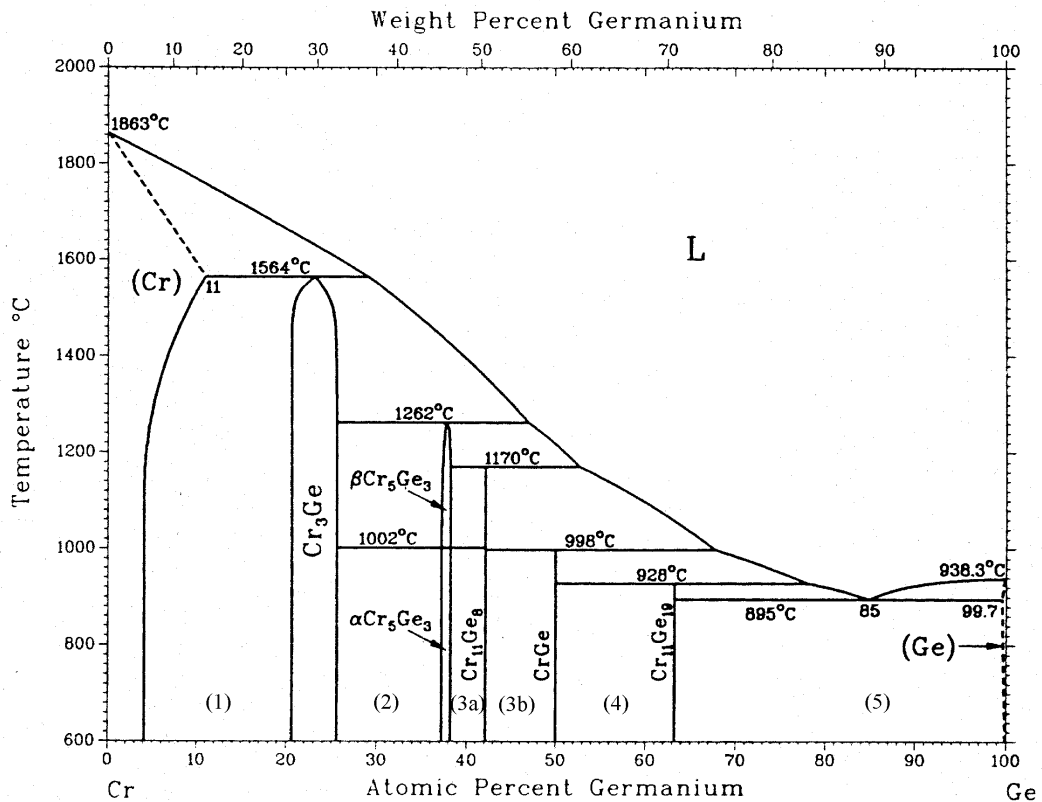


Abb. 5.1 Phasendiagramm des Systems Cr/Ge

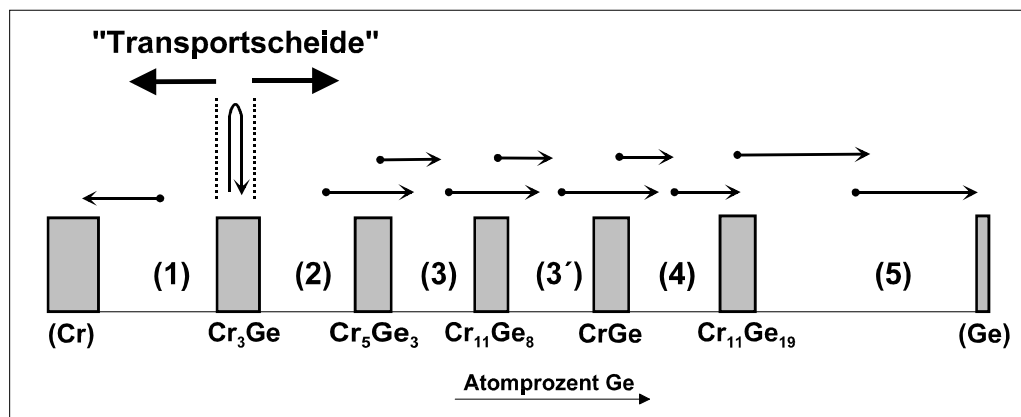
## 5.2. Einfluß der Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers auf den Senkenbodenkörper

Als Bodenkörper wurden Cr/Ge-Zusammensetzungen, die sowohl den intermetallischen Phasen als auch den Mischungslücken entsprechen, verwendet. Den Bodenkörpern, deren Zusammensetzung einer Mischungslücke entspricht, werden im folgenden die Zahlen (1) bis (5) (siehe Abb. 5.1) zugeordnet. Die anschließend zur Homogenisierung durchgeführte Temperung erfolgte bei 700 °C und dauerte zwei Wochen. Der Erfolg der Temperung wurde durch Guinier-Pulver-Aufnahmen und EDX-Analysen überprüft. Es bildeten sich jeweils die den Zusammensetzungen entsprechenden Phasen bzw. im Zweiphasengebiet (Mischungslücke) die Randphasen. In Tab. 5.1 sind die experimentellen Bedingungen der Transportexperimente von 780 °C nach 880 °C mit den Bodenkörpern zusammengestellt.

**Tab. 5.1** Transportexperimente mit getemperten Bodenkörpern unterschiedlicher Zusammensetzung von 780 °C nach 880 °C

Quellenbodenkörper	Mischungslücke bzw. Phase	Einwaage [mg]	Senkenbodenkörper (Phase)	Transportmitteldichte [mg/cm <sup>3</sup> ]	Transportrate [mg/h]
Cr <sub>0,89</sub> Ge <sub>0,11</sub>	(1)	508	Cr(Ge)	0,31	0,45
Cr <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub>	(Cr <sub>3</sub> Ge)	125	Cr <sub>3</sub> Ge	0,5	0,38
Cr <sub>0,68</sub> Ge <sub>0,32</sub>	(2)	585	Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	0,36	0,1
Cr <sub>0,625</sub> Ge <sub>0,375</sub>	(Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> )	25,3	Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub>	0,32	0,015
Cr <sub>0,6</sub> Ge <sub>0,4</sub>	(3a)	602	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub> CrGe	0,37	0,09
Cr <sub>0,58</sub> Ge <sub>0,32</sub>	(Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub> )	95,5	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>8</sub> CrGe	0,36	0,175
Cr <sub>0,54</sub> Ge <sub>0,46</sub>	(3b)	614	CrGe Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	0,37	0,04
Cr <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub>	(CrGe)	250	CrGe Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	0,3	0,1
Cr <sub>0,44</sub> Ge <sub>0,56</sub>	(4)	630	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	0,4	0,025
Cr <sub>0,36</sub> Ge <sub>0,64</sub>	(Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub> )	347	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub> Ge(Cr)	0,28	0,25
Cr <sub>0,3</sub> Ge <sub>0,7</sub>	(5)	664	Ge(Cr)	0,43	0,055

Der Vergleich der Zusammensetzung der eingesetzten Bodenkörper mit denen der aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörper macht deutlich, daß ein Cr-reicher Quellenbodenkörper zu einem Cr-reichen Senkenbodenkörper und ein Ge-reicher Quellenbodenkörper zu einem Ge-reichen Senkenbodenkörper führt. Um die Anschaulichkeit der Experimente mit unterschiedlichen Bodenkörpern zu erhöhen, werden die Ergebnisse in Abb. 5.2 schematisch zusammengefaßt. Der Punkt (Pfeilanzfang) markiert den verwendeten Bodenkörper, die Pfeilspitze die Zusammensetzung des abgeschiedenen Bodenkörpers. Wurden zwei Phasen transportiert, so endet der Pfeil in einer Mischungslücke [Zahlen von (1) bis (5), siehe Phasendiagramm Cr/Ge Abb. 5.1], da sich im Zweiphasengebiet über die thermodynamisch geforderte Entmischung die beiden Randphasen der Mischungslücke bilden, z. B. CrGe und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  für einen Transport nach (4).



**Abb. 5.2** Schematische Darstellung des Einflusses des Bodenkörpers auf die Zusammensetzung des abgeschiedenen Senkenbodenkörpers im System Cr/Ge. Dargestellt sind die Transportexperimente mit Iod von 780 °C nach 880 °C aus Tab. 5.1.

Der Abb. 5.2 läßt sich entnehmen, daß Bodenkörpern mit mehr als 25 at.% Ge mehr Germanium transportieren, als es dem stöchiometrischen Anteil entspricht. Bodenkörper mit weniger als 20,5 at.% Ge transportieren mehr Chrom. Die Phase  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  wird kongruent transportiert. In Analogie zu der in der Hydrologie bekannten "Wasserscheide", die entgegengesetzte Wasserfließrichtungen beschreibt, soll hier der Begriff der "Transportscheide" eingeführt werden. Der Transport führt also mit mehr als 25 at.% Ge am Bodenkörper zur Bildung an Germanium reicheren Phasen. Auffällig waren relativ große Transportraten

von Cr<sub>3</sub>Ge und (2), während für alle anderen Bodenkörper deutlich geringere Transportraten erhalten wurden.

### 5.3. Einfluß der Temperatur auf den Transport der intermetallischen Phasen Cr<sub>3</sub>Ge und Cr<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub>

Neben der Untersuchung des Einflusses des Bodenkörpers wurde auch der Einfluß der mittleren Temperatur  $((T_1+T_2))/2$  auf den Transport untersucht. Hierzu wurden Experimente von 600 °C bis 1050 °C mit einem  $\Delta T$  von 80 °C bis 100 °C durchgeführt. Ein direkter Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Transportes mit den Ergebnissen der Modellrechnung kann dann Aufschluß über deren Güte zulassen. Als Bodenkörper wurden einzelne, zuvor analysierte Kristalle aus Transportexperimenten oder getemperte Phasen verwendet. Besonders gut für diese Untersuchungen eigneten sich die Phasen Cr<sub>3</sub>Ge und Cr<sub>11</sub>Ge<sub>8</sub>, weil sie präparativ in größeren Mengen zur Verfügung standen und hohe Schmelzpunkte haben.

Die Bedingungen und Ergebnisse der Transportexperimente zum Einfluß der Temperatur auf den Transport der Phase Cr<sub>3</sub>Ge bei verschiedenen Temperaturen und vergleichbaren Transportmitteldichten sind in Tab. 5.2 zusammengefaßt. Der Transport erfolgte immer von der niedrigeren ( $T_1$ ) zur höheren Temperatur ( $T_2$ ).

**Tab. 5.2** Transportexperimente der Phase Cr<sub>3</sub>Ge als Funktion der Temperatur

Einwaage (Cr <sub>3</sub> Ge) [mg]	Transportierte Phase EDX-Analyse	$T_1 / T_2$ [°C]	Transportmitteldichte [mg/cm <sup>3</sup> ]	Transportrate [mg/h]
24,8	Cr <sub>3</sub> Ge	950/1050	0,41	0,34
25,5	Cr <sub>3</sub> Ge	880/980	0,5	>0,38 <sup>a)</sup>
185	Cr <sub>3</sub> Ge	800/865	0,38	0,25
25,5	Cr <sub>3</sub> Ge Cr <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub>	700/800	0,5	0,23
24,8	kein Transport	600/700	0,41	0
25,5	kein Transport	500/600	0,5	0

<sup>a)</sup> vollständiger Transport

Die Kristalle der Phase  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  schieden sich in der Regel wohlkristallin aus der Gasphase ab und einige erreichten Größen von 2 mm nach 3 Tagen. Die Tab. 5.2 zeigt, daß der Transport erst von 700 °C nach 800 °C einsetzt und in diesem Temperaturbereich inkongruent verläuft. Bei höheren Temperaturen zeigt sich ein kongruentes Transportverhalten.

Die Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  zeigt überwiegend ein inkongruentes Transportverhalten als Funktion der Temperatur, wobei niedrigere Transporttemperaturen die Abscheidung eines noch an Germanium reicheren Senkbodenkörpers verstärken (Tab. 5.3). Im Vergleich zur Phase  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  ist schon bei sehr niedriger Temperatur (600 °C nach 700 °C) ein Transport mit sehr geringer Transportrate möglich.

**Tab. 5.3** Transportexperimente der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  als Funktion der Temperatur

Einwaage ( $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ) [mg]	Transportierte Phasen <sup>a)</sup>	$T_1 / T_2$ [°C]	Transportmittel- dichte [mg/cm <sup>3</sup> ]	Transportrate [mg/h]
91	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	880/980	0,23	0,25
95,5	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ $\text{CrGe}$	780/880	0,36	0,175
240	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ $\text{CrGe}$	800/865	0,3	0,085
176	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	800/865	0,38	0,1
44	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ $\text{CrGe}$	700/800	0,35	0,015
36,3	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ <sup>b)</sup> $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	600/700	0,32	0,005

<sup>a)</sup>EDX-Analysen

<sup>b)</sup>Auffällig ist, daß die Phase  $\text{CrGe}$ , die sich stöchiometrisch zwischen den Phasen  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  befindet, beim Transport nicht abgeschieden wurde. Möglicherweise ist die Phase  $\text{CrGe}$  thermodynamisch weniger stabil als  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  bei 700 °C



## 5.4. Einfluß der Transportmitteldichte auf den Transport

Zur Untersuchung des Einflusses der Transportmitteldichte des Iods wurde ca. 300 mg der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  von 780 °C nach 880 °C transportiert. Die Transportmitteldichte variiert dabei von 0,31 mg/cm<sup>3</sup> bis 6,2 mg/cm<sup>3</sup>. Tab. 5.4 faßt die Ergebnisse zusammen.

### 5.4.1

**Tab. 5.4** Einfluß der Transportmitteldichte auf den Transport der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$

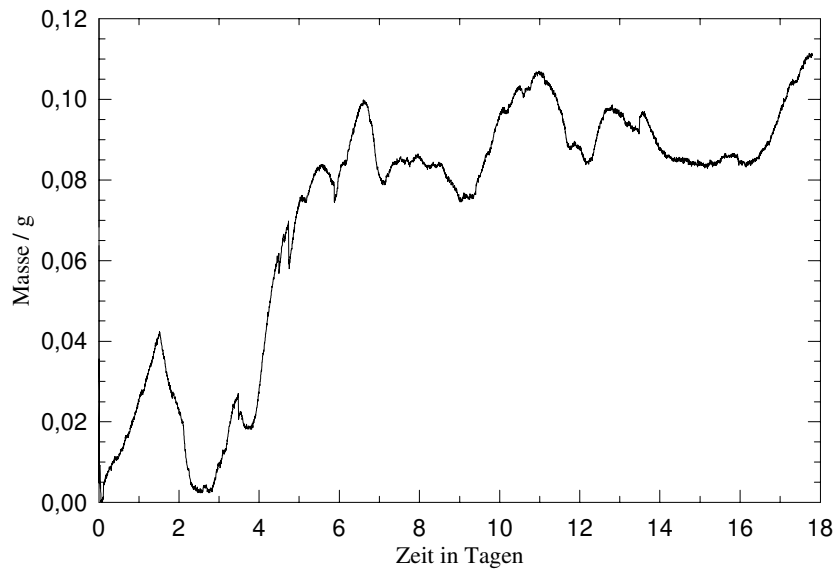
Einwaage ( $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ) [mg]	transportierte Phase <sup>a)</sup>	$T_1 / T_2$ [°C]	Transportmittel- dichte [mg/cm <sup>3</sup> ]	Transportrate [mg/h]
350	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	780/880	0,31	0,18
320	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	780/880	1,16	0,125
345	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	780/880	3,5	0,1
355	$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	780/880	6,2	0,08

<sup>a)</sup> aufgrund der EDX-Analyse zugeordnet

Es zeigte sich kein Einfluß der Transportmitteldichte auf die Zusammensetzung des aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörpers. Höhere Transportmitteldichten verringern aber die Transportrate in einem erheblichen Umfang. Deshalb wurden die meisten Experimente mit ca. 0,35 mg/cm<sup>3</sup> Iod durchgeführt (vgl. 5.1 und 5.2).

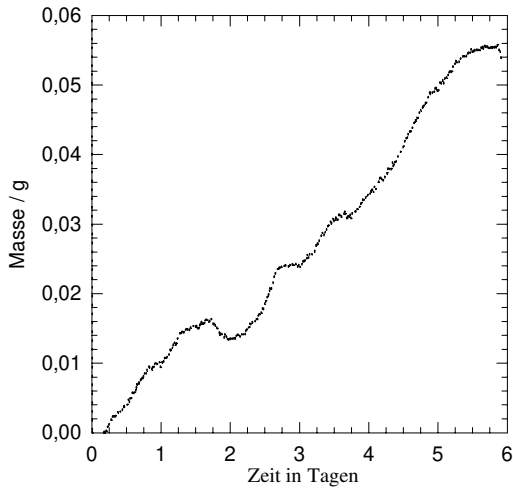
## 5.5. Transportwaage-Untersuchungen

Zur Untersuchung des zeitlichen Ablaufes des Transportes wurde die Transportwaage [PLIES (1989)] herangezogen. Zentrale Fragestellung sollte die Transportraten-Bestimmung sein. Die Transportwaage (siehe Kap. 2) bietet die Möglichkeit, in situ, also während des Transportexperimentes, den Verlauf des Transportes vom Quellen- in den Senkenraum zu verfolgen. Das so erhaltene Masse-Zeit-Protokoll zeigt dann Gleichgewichtseinstellung, Transportbeginn, Transportende, reale Transportrate, Transporthemmungen, Übersättigungen sowie gegebenenfalls "andere Phänomene" an. Abb. 5.3 zeigt ein **typisches** Masse-Zeit-Protokoll des Transportes eines Cr/Ge-Bodenkörpers, dessen Zusammensetzung einer Phase oder Mischungslücke entspricht, mit Iod als Transportmittel.

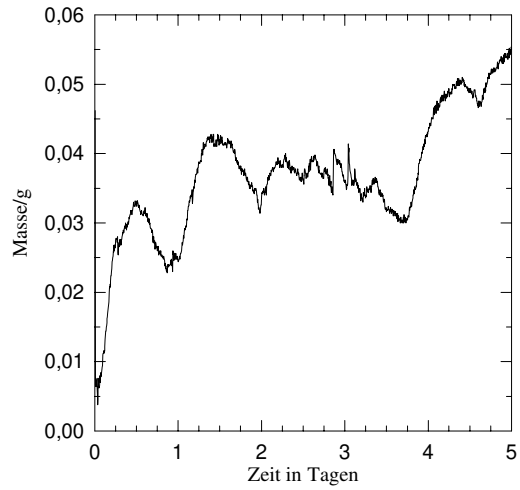


**Abb. 5.3** Transportwaage-Protokoll des Transportes eines Bodenkörpers mit 68 at.% Cr von 750 °C nach 870 °C

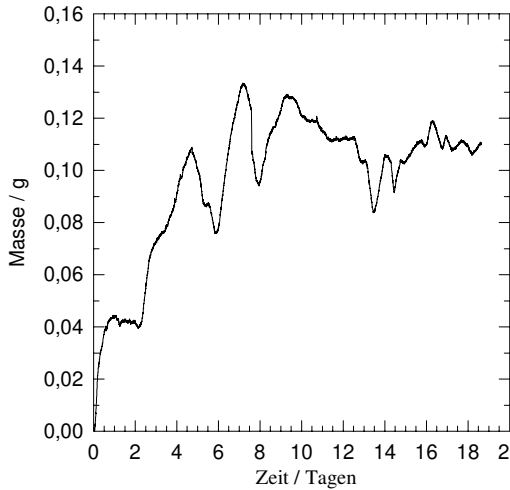
Entgegen bisher bekannten Transportwaage-Protokollen [z. B. LENZ (1995), NOCKER (1993, 1994)] ist allen gemessenen Protokollen (s. Abb. 5.6 bis 5.13) im System Cr/Ge/I ein unregelmäßig oszillierendes Transportverhalten gemeinsam. Nach Ablauf einer mehrstündigen bis dreitägigen Gleichgewichtseinstellung tritt ein Transport ein, der mehrere Tage anhält. Erstaunlicherweise tritt jetzt aber eine Umkehr der Transportrichtung, also ein Rücktransport statt, erkennbar am Einbruch der Massekurve nach unten. Nach dem Durchlaufen eines Minimums erfolgt erneuter Transport, der durch ein Maximum geht, um anschließend wieder in einen Rücktransport zu münden. Dieses Oszillieren zeigte sich bei allen aufgezeichneten Transportwaage-Protokollen, sowohl bei Verwendung definierter Phasen als auch getemperter Bodenkörper unterschiedlicher Zusammensetzung. In den Abbildungen 5.6 bis 5.13 werden weitere Transport-Protokolle mit verschiedenen Bodenkörper zusammengefaßt. Die Iod-Transportmitteldichte bei allen Experimenten betrug ca. 0,35 mg/cm<sup>3</sup>. Pro Minute wurde mit der Transportwaage ein Meßwert aufgezeichnet. Eine Glättung der Meßwerte erfolgt durch die Datenreduktion von je fünf Meßdaten zu einem Mittelwert. Die Temperaturabhängigkeit dieses "Phänomens" wurde nicht untersucht.



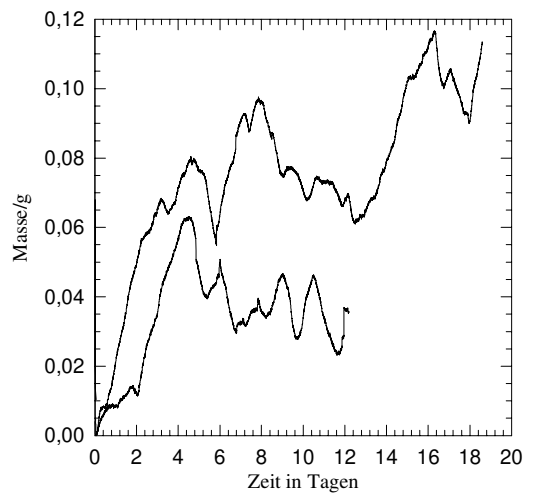
**Abb. 5.6** Transportwaage-Protokoll der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}$  von  $780^\circ\text{C}$  nach  $880^\circ\text{C}$



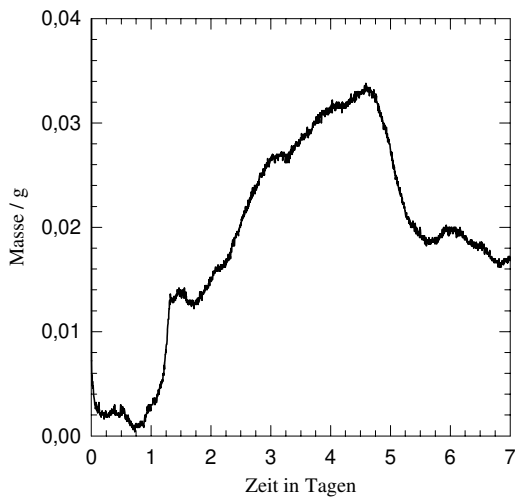
**Abb. 5.7** Transportwaage-Protokoll der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  von  $780^\circ\text{C}$  nach  $880^\circ\text{C}$



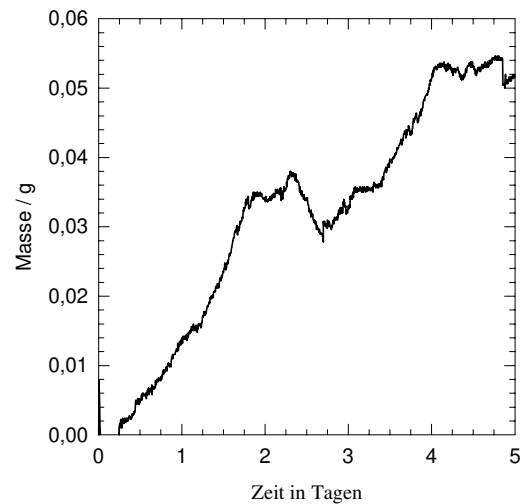
**Abb. 5.8** Transportwaage-Protokoll der Phase  $\text{CrGe}$  von  $780^\circ\text{C}$  nach  $880^\circ\text{C}$



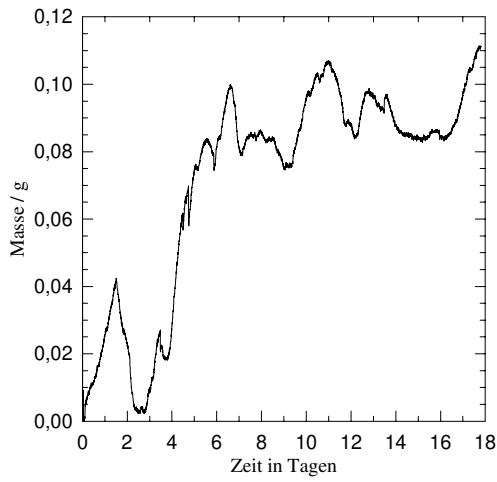
**Abb. 5.9** Zwei Transportwaage-Protokolle der Phase  $\text{CrGe}$  von  $780^\circ\text{C}$  nach  $880^\circ\text{C}$ ; unten Wiederholung des Experimentes



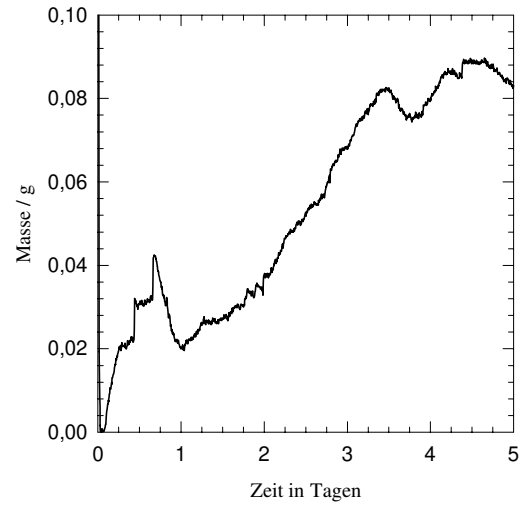
**Abb. 5.10** Transportwaage-Protokoll der Phase  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$  von  $780^\circ\text{C}$  nach  $880^\circ\text{C}$



**Abb. 5.11** Transportwaage-Protokoll der Phase  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$  von  $780^\circ\text{C}$  nach  $880^\circ\text{C}$



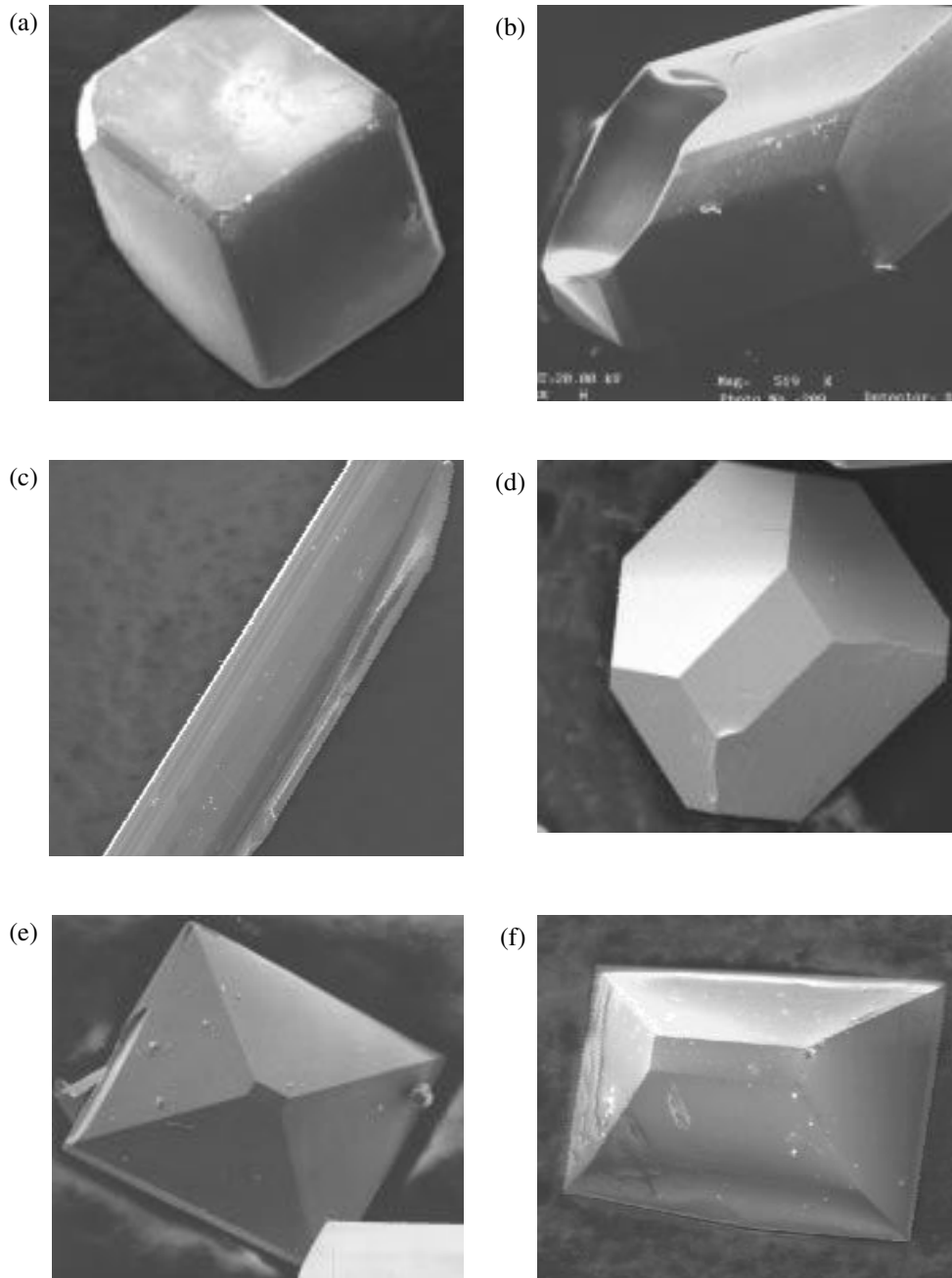
**Abb. 5.12** Transportwaage-Protokoll des Bodenkörpers  $\text{Cr}_{0,68}\text{Ge}_{0,32}$  von  $750\text{ }^\circ\text{C}$  nach  $870\text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 5.13** Transportwaage-Protokoll der Phase  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  von  $780\text{ }^\circ\text{C}$  nach  $880\text{ }^\circ\text{C}$

## 5.6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einkristallen

Abb. 5.14 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Einkristallen der intermetallischen Phasen, wie sie in vielen Experimenten erhalten wurden.



**Abb. 5.14** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einkristallen der intermetallischen Phasen: (a) kubische Phase  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ ; (b) tetragonale Phase  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$ ; (c) orthorhombische Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ ; (d) kubische Phase  $\text{CrGe}$ ; (e) und (f) tetragonale Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ . Die Kantenlängen der abgebildeten Kristalle betragen zwischen 0,3 und 1,5 mm.

## 5.7. Thermodynamische Betrachtung

Die experimentellen Ergebnisse sollen im folgenden mit den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen einer Modellrechnung verglichen werden. Hierzu wurde die Berechnung der Gleichgewichtspartialdrücke und der Löslichkeiten mit Hilfe der  $K_p$ -Methode [BINNEWIES (1996)] durchgeführt. Diese Methode bietet insbesondere im Vergleich zu den Rechenverfahren der Minimierung der Freien Enthalpie [KRABBES (1995); GLAUM (1997)] die Möglichkeit, die Aktivitäten als konkrete Zahlenpaare einzusetzen. Beide oben genannten Rechenverfahren ("TraGmin", "CV-Trans") sind wesentlich leistungsfähiger und bieten z. B. die Möglichkeit, Transportabläufe zu simulieren und die Transportraten zu berechnen.

Dennoch läßt sich mit der  $K_p$ -Methode ein qualitativ gleichwertiges Ergebnis hinsichtlich der zu erwartenden Senkenbodenkörper erzielen und bietet darüber hinaus den didaktischen Vorteil, mit Hilfe eines einfachen Gleichungssystems und durch Verwenden der Aktivitäten der Elemente im Quellenbodenkörper sehr anschaulich zu sein.

Im System Cr/Ge treten in Gegenwart von Iod als Transportmittel feste und gasförmige Verbindungen auf, die für die anschließende Modellrechnung benötigt wurden: Cr(Ge) Mischkristall,  $\text{Cr}_3\text{Ge}_s$ ,  $\text{Cr}_5\text{Ge}_{3,s}$ ,  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{8,s}$ ,  $\text{CrGe}_s$ ,  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19,s}$ , Ge(Cr)<sub>s</sub> Mischkristall,  $\text{I}_{1,g}$ ,  $\text{I}_{2,g}$ ,  $\text{GeI}_{2,g}$ ,  $\text{GeI}_{4,g}$ ,  $\text{CrI}_{2,g}$ ,  $\text{CrI}_{3,g}$ ,  $\text{CrI}_{4,g}$  und  $\text{Cr}_2\text{I}_{4,g}$ . Die zugehörigen thermodynamischen Daten sind - soweit vorhanden - in Tab. 5.5 zusammengestellt.

Alle genannten Transportexperimente im Cr/Ge-System haben deutlich gemacht, daß es durch die Wahl des Bodenkörpers möglich ist, einen direkten Einfluß auf den aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörper zu nehmen. Mit der Zusammensetzung des Bodenkörpers ändern sich die Aktivitäten seiner Elemente. Deshalb verfügt jede Phase über ein anderes Aktivitäten-Paar, das eine Funktion der Zusammensetzung innerhalb der Phasenbreite ist. Wie schon von GERIGHAUSEN (1996 und 1997) gezeigt wurde, können schon geringe Änderungen der Aktivitäten im Quellenbodenkörper die Lagen der Gleichgewichte und damit die Löslichkeiten der beteiligten Metallspezies in der Gasphase erheblich verändern und so den Transport lenken. Daher sollen zunächst die Aktivitäten und anschließend mit diesen Zahlen die Löslichkeiten von Cr und Ge als Funktion der Temperatur berechnet werden.

**Tab. 5.5** *Thermodynamische Daten der festen und gasförmigen Verbindungen im System Cr/Ge/I*

Substanz	Phase	$\Delta_B H^\circ_{298}$ [kJ/mol]	$S^\circ_{298}$ [J/(mol K)]	$c_{p,298}^a$ [J/mol K]	Literatur
I <sub>2,g</sub>		62,4	260,7	36,87	BARIN (1989)
I <sub>g</sub>		106,8	180,8	20,78	BARIN (1989)
GeI <sub>2,g</sub>		51,0	334	58,1 <sup>b)</sup>	OPPERMANN (1983)
GeI <sub>4,g</sub>		-67,8	428,9	107,8 <sup>b)</sup>	OPPERMANN (1983)
CrI <sub>2,g</sub>		107,2	353,4	60,7	NOCKER (1994)
CrI <sub>3,g</sub>		44,4	401,6	68,8	NOCKER (1994)
CrI <sub>4,g</sub>		5,6	465,6	107,9	NOCKER (1994)
Cr <sub>2</sub> I <sub>4,g</sub>		10,1	577,9	129,7 <sup>c)</sup>	NOCKER (1994)
Cr <sub>s</sub>		0	23,64	23,34	BARIN (1989)
Cr <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub>	Cr <sub>3</sub> Ge	-4,32	29 <sup>d)</sup>	24,07	GOKHALE (1986)
Cr <sub>0,625</sub> Ge <sub>0,375</sub>	Cr <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	-4,72	29,6	25,16	GOKHALE (1986)
Cr <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub>	CrGe	-4,81	30,6	25,16	GOKHALE (1986)
Cr <sub>0,36</sub> Ge <sub>0,64</sub>	Cr <sub>11</sub> Ge <sub>19</sub>	-4,88	31,7	25,16	GOKHALE (1986)
Ge <sub>s</sub>		0	31,1	23,35	BARIN (1989)

<sup>a)</sup> nur A-Term der  $c_p$ -Fkt. wird berücksichtigt

<sup>b)</sup>  $c_p$ -Werte aus HILLEL (1987) entnommen

<sup>c)</sup> geschätzt unter der Annahme  $\Delta_{RCp,298} = c_p(\text{Dim}) - 2c_p(\text{Mono}) = 8,3 \text{ kJ/mol K}$  [SCHÄFER (1974)]

<sup>d)</sup> Entropie für Modellrechnung von 26 J/mol K [SURIKOV (1975)] auf 29 J/mol K korrigiert (siehe Text)

### 5.7.1 Berechnung der Aktivitäten der homogenen Bodenkörper

Die Aktivitäten von Cr und Ge in den verschiedenen intermetallischen Verbindungen lassen sich über die Beziehung:

$$a(\text{Me}) = \exp - (\overline{\Delta G_{Me}}/RT) \quad (\text{Me} = \text{Cr, Ge}) \quad (5.1)$$

berechnen, wobei  $\overline{\Delta G}_{Me}$  die partielle freie Enthalpie des jeweiligen Elementes in der Intermetallischen Verbindung ist. In der Regel sind nur freie molare Enthalpien der intermetallischen Phasen für *eine* Zusammensetzung innerhalb der Phasenbreite bekannt. Der Aktivitätenverlauf innerhalb der Phasenbreite ist somit nicht zugänglich. Aber die Aktivitäten der Phasenränder, die über die Mischungslücke zur Nachbarphase im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, können in guter Näherung berechnet werden.

Hierzu wendet man die Methode der Achsenabschnitte [KUBASCHEWSKI (1983)] an: Die molaren freien Exzessenthalpien der intermetallischen Phasen (Tab. 5.5) werden gegen den Stoffmengenanteil (x-Achse) graphisch aufgetragen (Abb. 5.15) und anschließend eine Sekante durch jeweils zwei benachbarte Punkte gelegt. Die Schnittpunkte der Extrapolation mit der y-Achse von 100 at.% Cr sowie 100 at.% Ge sind dann die partiellen freien Enthalpien der Elemente in den Phasenrändern der an die Mischungslücke angrenzenden intermetallischen Phasen. Mit der partiellen freien Enthalpie von Cr und Ge wird nun gemäß Gl. 5.1 ein Aktivitäten-Paar für die betrachtete Mischungslücke berechnet.

### 5.7.2 Problem der Berechnung der Aktivität im System Cr/Ge

Für die Berechnung der Aktivitäten im System Cr/Ge ist kein vollständiger und konsistenter Datensatz vorhanden. Annahmen und Korrekturen der thermodynamische Daten sind daher notwendig.

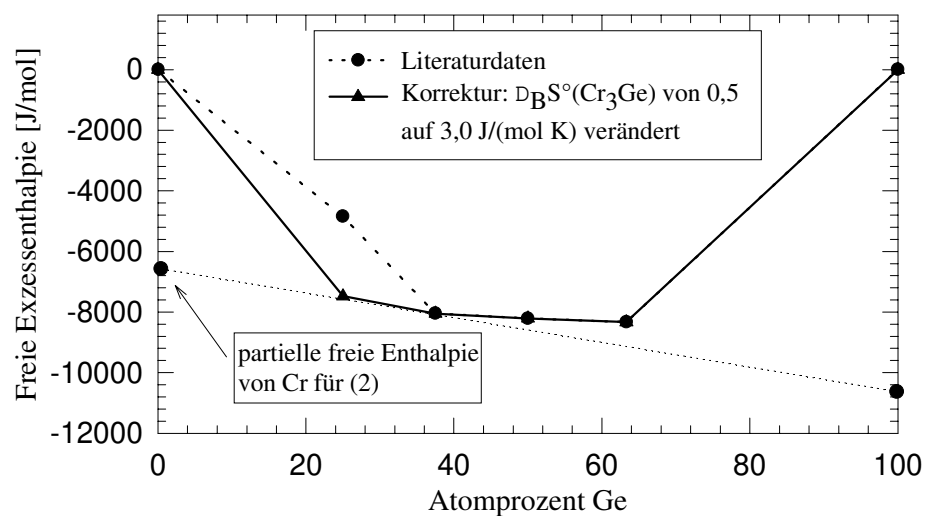
So fehlen im System Cr/Ge die thermodynamischen Daten der intermetallischen Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  sowie die der Mischkristalle  $\text{Cr}(\text{Ge})$  und  $\text{Ge}(\text{Cr})$ . Ebenfalls unbekannt sind die freien Enthalpien als Funktion ihrer Zusammensetzung innerhalb der Phasenbreiten, so daß der Aktivitätsverlauf innerhalb der Phasenbreite nicht berechnet werden kann. Um dennoch eine sinnvolle Berechnung durchführen zu können, werden als Näherung für die Mischkristall-Bildungsdaten die thermodynamischen Daten der Reinstoffe Cr und Ge verwendet. Dies hat zur Folge, daß für die Mischungslücken (1) für Cr und (5) für Ge sich aus der Extrapolation der partielle freie Enthalpie der Wert Null (0 kJ/mol) ergibt und damit ein Aktivitätswert  $a = 1$  berechnet wird, der real aber wegen des Anteil des anderen Metalles am Mischkristall kleiner als 1 sein muß (siehe Phasenbreiten der Mischkristalle in Abb. 5.1). Als weitere Näherung wird wegen fehlender  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ -Daten eine Koexistenz



von  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$  und  $\text{CrGe}$  für die Berechnung angenommen, aus der sich eine *mittlere* Aktivität zwischen denen für die Mischungslücken (3a) und (3b) ergibt (siehe Abb. 5.1).

Die Berechnung der Aktivitäten-Paare mit diesen Näherungen zeigte aber ein unbefriedigendes Ergebnis: Wegen der großen Abweichung der freien molaren Bildungsenthalpie von  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  (siehe Abb. 5.15) von dem zu erwartenden Verlauf der partiellen molaren Enthalpien als Funktion des Stoffmengenanteils ergibt sich ein unlogischer Aktivitätenverlauf, denn eine Aktivität größer als 1 gibt es nicht. Ein Vergleich der Literaturstellen, aus denen die thermodynamischen Daten der intermetallischen Phasen stammen, zeigte, daß die Werte für  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  6 Jahre später in einer anderen Versuchsreihe erhalten wurden, und deshalb wohl unter "anderen Bedingungen" gemessen und ausgewertet wurde. Aus diesem Grunde wurde eine Korrektur der Standardbildungsentropie von  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  von  $26 \text{ J}/(\text{mol K})$  [SURIKOV (1975)] auf  $29 \text{ J}/(\text{mol K})$  vorgenommen, so daß jetzt der neue Entropiewert von  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  im Einklang mit den anderen Entropie-Daten ( $\Delta_B S^\circ_{298}$ ) von [KALISHEVICH (1969)] steht.

Um den Verlauf der Literaturdaten sowie den des korrigierten Datensatzes graphisch deutlich zu machen, sind in Abb. 5.15 die partiellen molaren Enthalpien gegen den Stoffmengenanteil von Ge aufgetragen. Zur besseren Unterscheidung sind die Punkte jedes Datensatzes miteinander verbunden. Eingezeichnet ist ebenfalls eine Sekante, wie sie zur graphischen Extrapolation der partiellen freien Enthalpie verwendet wurde.



**Abb. 5.15** Auftragung der molaren freien Exzessenthalpien der intermetallischen Phasen im System Cr/Ge (Literatur- sowie korrigierte Daten) gegen den Stoffmengenanteil von Ge.

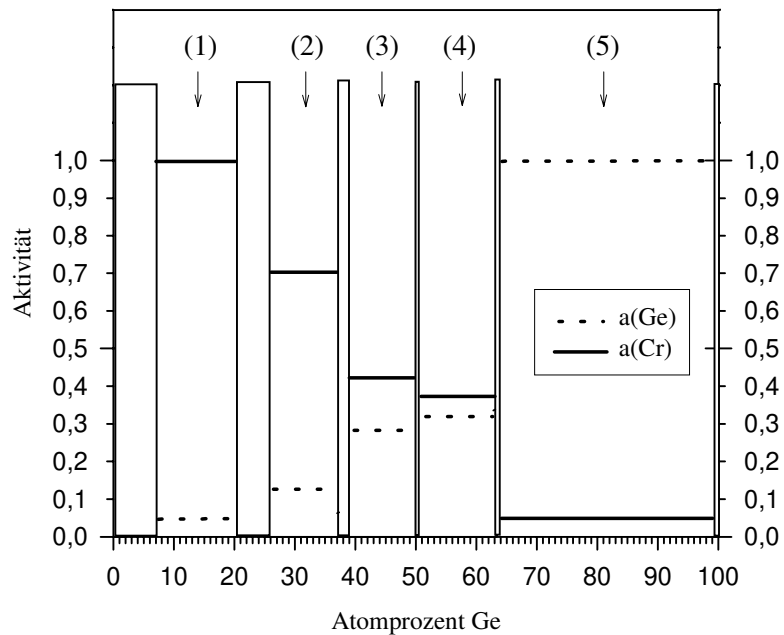
Sowohl die mit den Literaturdaten als auch mit den korrigierten Daten berechneten Aktivitäten-Paare werden in Tab. 5.6 aufgelistet. Die durch die Korrektur bedingten Abweichungen sind grau hervorgehoben.

**Tab. 5.6** Gegenüberstellung der mit veränderten und Literatur-Daten [GOKHALE (1986)] berechneten Aktivitäten-Paare der Mischungslücken. Grau hervorgehoben ist die durch die Korrektur bedingte Änderung der Aktivitäten.

Mischungslücke	Literaturdaten		Korrigierte Daten <sup>a)</sup>	
	a(Cr) <sub>1053 K</sub>	a(Ge) <sub>1053 K</sub>	a(Cr) <sub>1053 K</sub>	a(Ge) <sub>1053 K</sub>
(1)	1	0,117	1	0,027
(2)	1,5	0,0343	0,5	0,2
(3)	0,38	0,32	0,38	0,32
(4)	0,39	0,327	0,39	0,32
(5)	0,056	1	0,056	1

<sup>a)</sup>  $\Delta_{\text{tr}}S^\circ(\text{Cr}_3\text{Ge})$  von 0,5 J/(mol K) auf 3,0 J/(mol K) verändert

In die Modellrechnung soll der korrigierte Datensatz einfließen. In Abb. 5.16 ist der Verlauf der verwendeten Aktivitäten von Cr und Ge innerhalb der Mischungslücken wiedergegeben. Die Aktivitäten wurden, wie oben ausgeführt, für zwei koexistierende, also sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindende Phasen berechnet. Deshalb muß das Aktivitäten-Paar von Cr und Ge am jeweils linken Phasenrand der Ge-reicheren und des rechten Phasenrandes der Ge-ärmeren Phase identisch sein. Der lineare Verlauf innerhalb der Mischungslücke ergibt sich aus der Koexistenz der Randphasen.



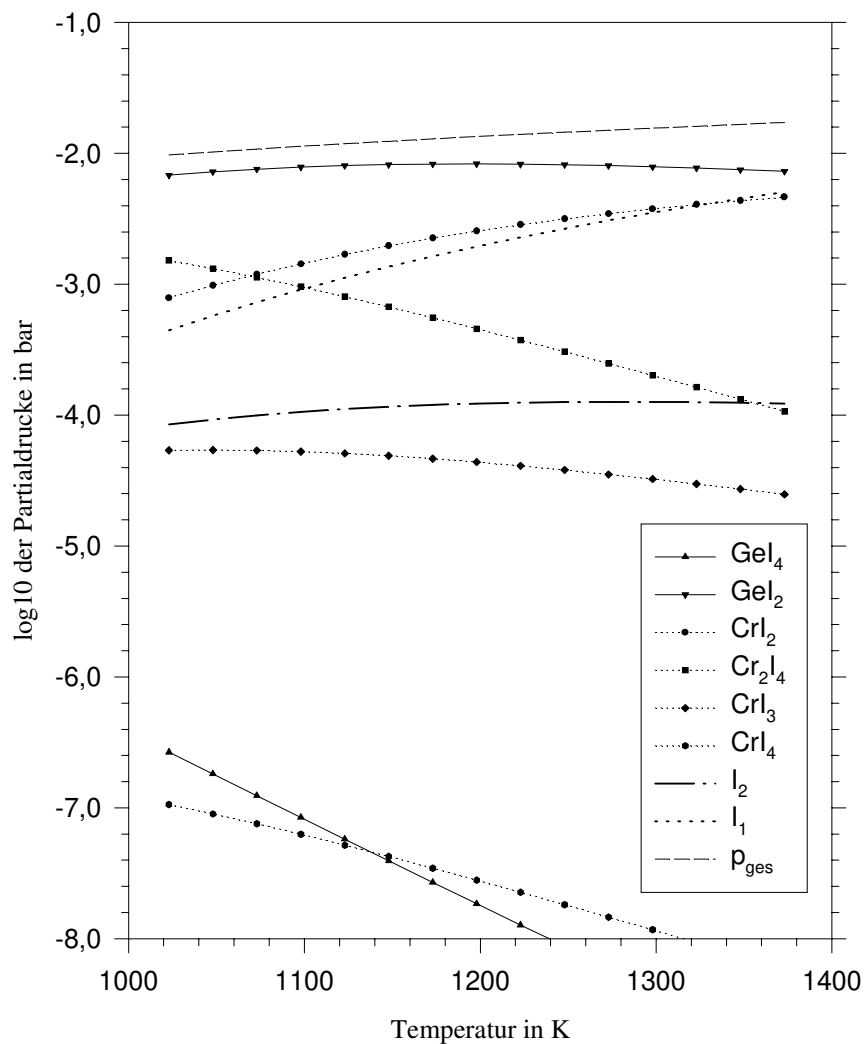
**Abb. 5.16** Verlauf der Aktivitäten innerhalb der Mischungslücken als Funktion der Zusammensetzung des Bodenkörpers bei 830 °C. Die Blöcke symbolisieren die Phasen und geben die Phasenbreiten wieder. Der Aktivitätenverlauf innerhalb der Phasenbreiten ist unbekannt.

### 5.7.3 Berechnung der Partialdrücke im System Cr/Ge/I

Mit Iod als Transportmittel treten über Cr/Ge-Bodenkörpern  $\text{I}_{1,\text{g}}$ ,  $\text{I}_{2,\text{g}}$ ,  $\text{GeI}_{2,\text{g}}$ ,  $\text{GeI}_{4,\text{g}}$ ,  $\text{CrI}_{2,\text{g}}$ ,  $\text{CrI}_{3,\text{g}}$ ,  $\text{CrI}_{4,\text{g}}$  und  $\text{Cr}_2\text{I}_{4,\text{g}}$  als gasförmige Spezies auf. Aus den thermodynamischen Daten<sup>1</sup>, die in Tab. 5.5 aufgelistet sind, wurden über die jeweiligen Bildungsenthalpien, -entropien und -Wärmekapazitäten die freien Enthalpien berechnet. Anschließend wurde ein Gleichungssystem ( $K_p$ -Methode) aus  $n$  Unbekannten und  $n$  Gleichungen aufgestellt, dessen mathematische Lösung, die Partialdrücke, nach Vorgabe eines Startwertes iterativ erfolgt. Das Ergebnis einer solchen Berechnung zeigt Abb. 5.17. Aufgetragen ist der Verlauf der Partialdrücke über dem Bodenkörper (3) [ $a(\text{Ge}) = 0,32$  und  $a(\text{Cr}) = 0,38$ ]

<sup>1</sup> HILLEL et al. (1987) hat für die ramanspektroskopisch nachgewiesenen Gasspezies  $\text{GeI}_g$  thermodynamische Daten angegeben. OPPERMANN (1983) konnte diese Daten mit Hilfe des Membrannullmanometers nicht erhalten, weil diese instabile Verbindung erst oberhalb von 800 °C über Ge einen meßbaren Anteil am Gesamtdruck hat. Die von HILLEL bestimmten thermodynamischen Daten von  $\text{GeI}_{4,\text{g}}$  und  $\text{GeI}_{2,\text{g}}$ , die in der Modellrechnung nicht verwendet wurden, wichen z. T. erheblich von den von OPPERMANN bestimmten und in der Modellrechnung verwendeten Werten ab. Es zeigte sich nämlich nur eine gute Beschreibbarkeit der Experimente mit den von OPPERMANN publizierten Daten. Aus diesem Grund sind die Daten von  $\text{GeI}_{1,\text{g}}$  auch nicht in der Modellrechnung benutzt worden. Der A-Term der  $c_p$ -Funktion für die thermodynamischen Daten von OPPERMANN stammt von HILLEL.

gegen die Temperatur. Die Berechnung erfolgte für ein Ampullenvolumen von 6 cm<sup>3</sup> und eine Iod-Einwaage von 2 mg. Die Graphik macht deutlich, daß GeI<sub>2,g</sub>, CrI<sub>2,g</sub>, CrI<sub>3,g</sub> und Cr<sub>2</sub>I<sub>4,g</sub> wesentlich höhere Gleichgewichts-Partialdrücke bilden, als GeI<sub>4,g</sub> und CrI<sub>4,g</sub>, die 1000- bis 10.000-fach geringere Drücke haben. Der berechnete Gesamtdruck ( $p_{\text{ges}}$ ) betrug während des Experimentes ca. 10<sup>-2</sup> bar.



**Abb. 5.17** berechnete Partialdrücke im System Cr/Ge/I über dem Bodenkörper (3) mit den Aktivitäten  $a(\text{Cr}) = 0,38$  und  $a(\text{Ge}) = 0,32$

Mit dem Auftreten von flüssigem CrI<sub>2,l</sub> ist wegen des geringen Dampfdruckes über CrI<sub>2,l</sub> im Transportexperiment zu rechnen. Dieses führt real sowohl zu einer Verringerung der freien Iodmenge im System als auch zu einer Limitierung der Summe der Partialdrücke der Cr-haltigen Gasspezies auf den CrI<sub>2</sub>-Dampfdruck über flüssigem CrI<sub>2,l</sub>. Sollten daher die

Experimente nicht mit der Modellrechnung beschreibbar sein, so wird das Auftreten von  $\text{CrI}_{2,l}$  hieran maßgeblichen Einfluß haben. Der Vergleich der realen Dampfdrücke über  $\text{CrI}_{2,l}$  [KUBASCHEWSKI (1983)] mit der Summe der berechneten Cr-haltigen Partialdrücke zeigt, daß mit dem Auftreten der kondensierten Phase  $\text{CrI}_{2,l}$  zu rechnen ist: In Abhängigkeit vom Bodenkörper sollte unterhalb von 825 °C über (1) und (2), unterhalb 800 °C über (3), unterhalb 775 °C über (4) und unterhalb 650 °C über (5) flüssiges Chromdiiodid auftreten.

#### 5.7.4 Definition der Löslichkeit im System Cr/Ge/I

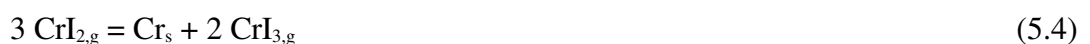
Zentrales Problem der Modellrechnung ist die Bestimmung der Löslichkeiten  $\lambda$ . SCHÄFER (1973) favorisiert für den Transport von Silicium mit Iod die Verwendung der reversiblen Löslichkeit. Analog hierzu sollte auch der Transport von Ge mit Iod betrachtet werden können. Ihr liegt die Annahme zugrunde, daß bei hinreichend niedrigen Temperaturen ( $T_1$ ) neben festem  $\text{Ge}_s$  nur  $\text{GeI}_{4,g}$ , bei hohen Temperaturen ( $T_2$ ) zusätzlich  $\text{GeI}_{2,g}$ ,  $\text{I}_{1,g}$  und  $\text{I}_{2,g}$  vorliegen. Entscheidend für die bei  $T_1$  von der Gasphase aufgenommenen und bei der höheren Temperatur  $T_2$  wieder abscheidbaren Ge-Menge ist der Gehalt der Gasphase an  $\text{I}_{1,g}$  und  $\text{I}_{2,g}$ .  $\text{GeI}_{2,g}$  reagiert beim Übergang von  $T_2$  zu  $T_1$  mit  $\text{I}_{1,g}$  und  $\text{I}_{2,g}$  zu  $\text{GeI}_{4,g}$ , bis das freie Iod verbraucht ist. Der noch verbleibende Rest von  $\text{GeI}_{2,g}$  kann nun unter Abscheidung von Ge nach Gl. 3.2 disproportionieren:



Wegen der Stöchiometrie der Disproportionierung-Reaktion (Gl. 5.2) (nur die Hälfte  $\text{GeI}_{2,g}$  wird zu  $\text{Ge}_s$ ) und des oben genannten Zusammenhanges ergibt sich folgende reversible Löslichkeit  $\lambda_{\text{rev}}$ :

$$\lambda_{\text{rev}}(\text{Ge}) = \frac{1/2 \cdot (p(\text{GeI}_2) - p(\text{I}_2) - 0,5 \cdot p(\text{I}_1))}{2 \cdot p(\text{GeI}_2) + 4 \cdot p(\text{GeI}_4) + 2 \cdot p(\text{CrI}_2) + 3 \cdot p(\text{CrI}_3) + 4 \cdot p(\text{Cr}_2\text{I}_4) + 2 \cdot p(\text{I}_2) + p(\text{I}_1)} \quad (5.3)$$

Analog zum Ge wird auch die Löslichkeit von Cr behandelt. Folgende Disproportionierungs-Reaktionen werden verwendet:



Höhere Oxidationsstufen des Cr als  $\text{Cr}^{\text{II}}$  können nicht mehr  $\text{Cr}_s$  durch Disproportionierung bilden und fließen nicht mit in den Zähler ein. Somit ergibt sich die reversible Löslichkeit von Cr:

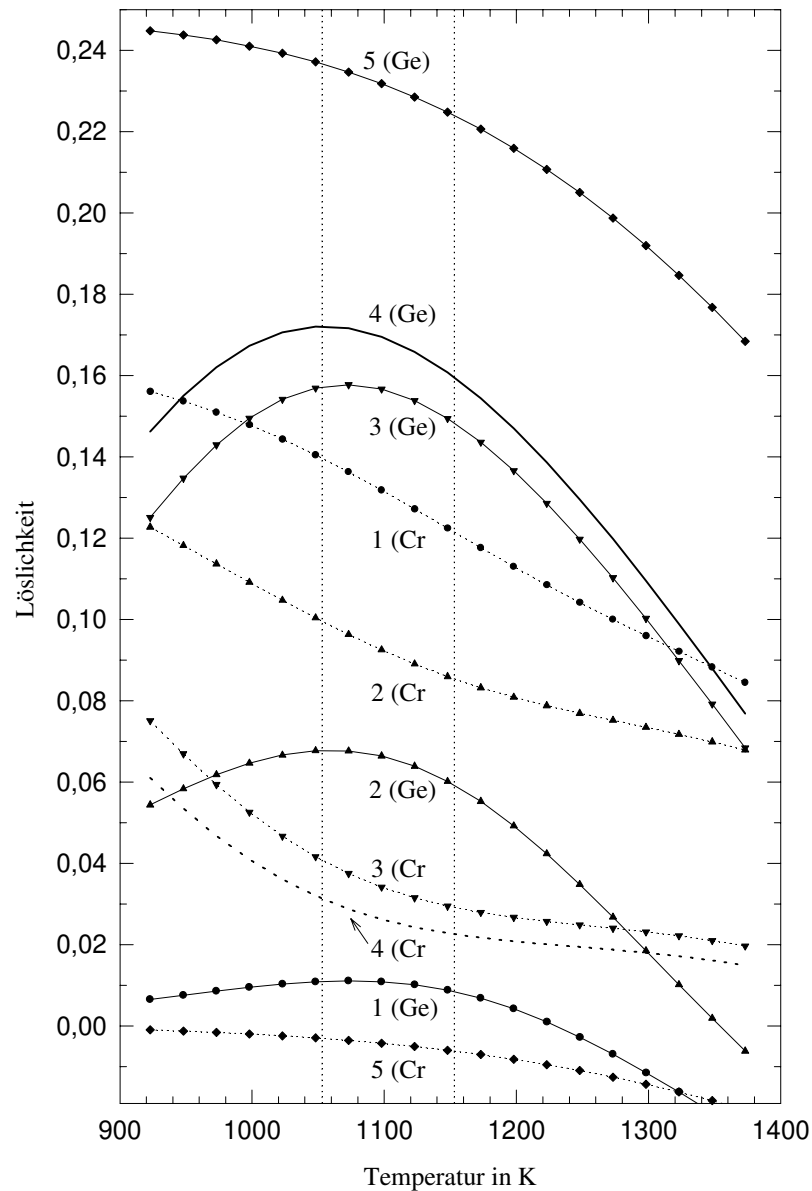
$$\lambda_{\text{rev}}(\text{Cr}) = \frac{1/3 \cdot (p(\text{CrI}_2) + 2 \cdot p(\text{Cr}_2\text{I}_{4,g}) - p(\text{I}_2) - 0,5 \cdot p(\text{I}_1))}{2 \cdot p(\text{GeI}_2) + 4 \cdot p(\text{GeI}_4) + 2 \cdot p(\text{CrI}_2) + 3 \cdot p(\text{CrI}_3) + 4 \cdot p(\text{Cr}_2\text{I}_4) + 2 \cdot p(\text{I}_2) + p(\text{I}_1)} \quad (5.6)$$

Mit Hilfe dieser Definition der Löslichkeiten werden im nachfolgenden Abschnitt die Löslichkeiten über den unterschiedlichen Bodenkörpern (1)...(5) berechnet.

### 5.7.5 Berechnung der Löslichkeiten unter Berücksichtigung der Aktivitäten

In der Modellrechnung ist die Löslichkeit eines Metalls abhängig von der Aktivität des jeweiligen Metalls im Bodenkörper. Die Transportexperimente haben dieses ja schon deutlich gemacht. Je größer die Cr-Aktivität ist, um so mehr Cr geht in Form seiner Iodide in die Gasphase. Dem Verlauf der Aktivitäten (Abb. 5.16) entsprechend ist mit zunehmendem Ge-Stoffmengenanteil eine ansteigende Gasphasenlöslichkeit von Ge und eine abfallende von Cr zu erwarten.

Unter Berücksichtigung der in Tab. 5.5 genannten Verbindungen und thermodynamischen Daten wurden unter Einbeziehung der temperaturabhängigen Aktivitäten in den zweiphasigen Bodenkörpern (1)...(5) die Löslichkeiten von Cr und Ge für einen Iod-Anfangsdruck von 0,15 bar berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die Löslichkeiten von Cr über den verschiedenen Bodenkörpern (1)...(5) nimmt mit steigender Temperatur ab. Somit ist ein exothermer Transport zu erwarten. Die Löslichkeiten von Ge durchlaufen ein Maximum, das sich mit sinkendem Ge-Gehalt des Bodenkörpers [(5) nach (1)] zu immer höheren Temperaturen verschiebt. Bei niedrigen Temperaturen sollte Ge von heiß nach kalt (endothemer Transport), bei höheren Temperaturen von kalt nach heiß (exothermer Transport) transportiert werden. Diese  $\lambda$ -Maxima schränken den möglichen Temperaturbereich für eine gemeinsame Abscheidung der Metalle als intermetallische Phasen ein. Nur bei Temperaturen oberhalb des Ge- $\lambda$ -Maximums kann ein gemeinsamer Transport beider Metalle erfolgen.



**Abb. 5.18** Berechnete Gasphasenlöslichkeiten als Funktion der Temperatur über verschiedenen Bodenkörpern (1)...(5)

Quantitative Voraussagen über den zu erwartenden Senkenbodenkörper sind aufgrund der Berechnung mit der  $K_p$ -Methode nicht zu machen. Dennoch läßt die Berechnung eine Voraussage über den Transport zu. Ein grobes Maß für die Zusammensetzung des zu erwartenden Bodenkörpers ist das Verhältnis  $\Delta\lambda(\text{Ge})/\Delta\lambda(\text{Cr})$  für ein gegebenes  $\Delta T$ . Ist der Löslichkeits-Quotient groß ( $\gg 1$ ), so ist mit der Abscheidung eines Ge-reichen Senkenbodenkörpers zu rechnen. Im umgekehrten Fall (mit  $\Delta\lambda(\text{Ge})/\Delta\lambda(\text{Cr}) \ll 1$ ) sollte ein an Cr-reicher Bodenkörper abgeschieden werden.

### 5.7.6 Vergleich der Modellrechnung mit den experimentellen Ergebnissen

Betrachten wir den Verlauf der Löslichkeiten im Bereich von 1053 K bis 1153 K in der Abb. 5.16. Die eingezeichneten vertikalen Hilfslinien markieren diesen Temperaturbereich. Dieses Temperaturintervall entspricht dem der Experimente aus Tab. 5.2. Für Löslichkeits-Quotienten  $\Delta\lambda(\text{Ge})/\Delta\lambda(\text{Cr})$ , deren Verhältnis größer als das Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten der Bodenkörper ist (z. B.  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3 : 5/3$ ), ist mit einer Abscheidung eines an Ge reicheren Senkenbodenkörpers zu rechnen, bei einem kleinen Verhältnis mit einer Anreicherung von Cr im Senkenraum. In Tab. 5.7 sind die Löslichkeits-Quotienten, in at.% umgerechnet, für die Mischungslücken (1) bis (5) aufgelistet. Im rechten Teil der Tabelle sind die experimentellen Ergebnisse der jeweiligen Bodenkörper angegeben.

**Tab. 5.7** Vergleich der berechneten Löslichkeitsdifferenzen (in at.% umgerechnet) mit dem experimentellen Ergebnis  $\Delta\lambda/\Delta T$  (780 °C nach 880 °C)

Mischungslücke	berechnet <sup>a)</sup>		experimentell	
	Anteil (Ge) [at.%]	Anteil (Cr) [at.%]	Anteil (Ge) [at.%]	Anteil (Cr) [at.%]
(1)	0	100	4-6	100-96
(2)	40	60	37-42	63-58
(3)	59	41	42-50	58-50
(4)	59	41	50-63	50-37
(5)	100	0	100	0

<sup>a)</sup> Anteil der Löslichkeit eines Metalles an der Gesamtlöslichkeit:

$\Delta\lambda_{(\text{Me})}/(\Delta\lambda_{(\text{Cr})} * \Delta\lambda_{(\text{Ge})})$  in at.% umgerechnet

Der Tab. 5.7 ist zu entnehmen, daß durch die Verwendung der Aktivitäten in der Modellrechnung der im Experiment beobachtete Einfluß des Bodenkörpers auf den aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörper von 780 °C nach 880 °C qualitativ erklärbar ist. Die gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell erhaltenen Löslichkeitsdifferenzen aus Tab. 5.7 ist aber eher zufällig, denn die verwendete Modellrechnung ist prinzipiell nicht zu einer quantitativen Vorhersage geeignet. Nicht mit der Modellrechnung beschreibbar sind einige Experimente mit  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  als Funktion der



Temperatur (Tab. 5.2 und Tab. 5.3). Weil die Löslichkeiten über Bodenkörpern mit Zusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke berechnet wurden, muß für den temperaturabhängigen Verlauf der Löslichkeiten über der Phase  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  ein Mittelwert von  $\lambda(1)$  und  $\lambda(2)$  angenommen werden. Für  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  stellt bereits  $\lambda(3)$  einen Mittelwert dar (siehe Kap. 5.7.2). Aus Sicht der Modellrechnung sollte für keine der Phasen  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  ein Transport von Ge weder von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  nach  $700\text{ }^\circ\text{C}$  noch von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  nach  $800\text{ }^\circ\text{C}$  zu erwarten sein. Dennoch wurden bei drei Experimenten im Vergleich zum verwendeten Bodenkörper an Germanium reichere Kristalle abgeschieden. Möglicherweise ist hierfür das zu erwartende Auftreten von flüssigem  $\text{CrI}_{2,1}$  verantwortlich. Die Möglichkeit der Berücksichtigung einer flüssigen Phase bietet die  $K_p$ -Methode nicht. Der kongruente Transport von  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  scheint im Bereich von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  nach  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  als möglich, für  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  erwartet man einen an Germanium wesentlich reicheren Senkenbodenkörper.

Der Vergleich der berechneten Ergebnisse mit den experimentellen verdeutlicht, daß durch die Berücksichtigung der temperaturabhängigen Aktivitäten der steuernde Einfluß des Bodenkörpers erklärt werden kann. Das Maximum der Ge-Löslichkeit limitiert jedoch die Beschreibbarkeit [für  $T < \lambda_{\text{max}}(\text{Ge})$ ] des exothermen Transportes.

## 5.8. Kristallographische Daten

Die bereits publizierten kristallographischen Daten können anhand von Einkristall-Untersuchungen (IPDS) bis auf die von  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  bestätigt werden. Tab. 5.8 gibt die gemessenen und darunter kursiv die aus der Literatur bekannten kristallographischen Daten wieder.

**Tab. 5.8** Kristallographische Daten der intermetallischen Cr/Ge-Phasen und Mischkristalle

Substanz	Zusammensetzung [at.% Ge]	Bravais-Typ	kristallographische Achsen [nm]			Literatur
			a	b	c	
Cr(Ge)	0-4	kub. I	0.28885(16) <i>0.28839<sup>a)</sup></i>	...	...	... GOKHALE (1986)
$\text{Cr}_3\text{Ge}$	20.5 - 25.1	kub. P	0.4627(1) <i>0.4631</i>	...	...	... GOKHALE (1986)
$\text{Cr}_5\text{Ge}_3$	37.41 - 38.2	tetr. I	0.938(1) <i>0.9410(7)</i>	...	0.478(1) <i>0.4785(5)</i>	... GOKHALE (1986)
$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$	42,1	ortho. P	0.4940(1) <i>0.4939</i>	1.3166(2) <i>1.3171</i>	1.5827(2) <i>1.5775</i>	... GOKHALE (1986)
CrGe	50	kub. P	0.4777(6) <i>0.4796(9)</i>	...	...	... GOKHALE (1986)
$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$	63,34	tetr. I	0.5808(1) <i>0.579(1)</i>	...	3.3086(5) <i>5.187(30)</i>	... GOKHALE (1986)
Ge(Cr)	99.7-100	kub.I	0.5659(1) <i>0.56574<sup>b)</sup></i>	...	...	... GOKHALE (1986)

<sup>a)</sup> Literaturwert für 100 at.% Cr ; <sup>b)</sup> Literaturwert für 100 at.% Ge

## 5.9. Diskussion der Ergebnisse

Die Transportexperimente mit getemperten Bodenkörpern haben deutlich gemacht, daß es durch die **Veränderung der Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers gezielt** möglich war, alle bekannten intermetallischen Phasen -  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$ , CrGe,  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  sowie der Mischkristalle Cr(Ge) und Ge(Cr) - aus der Gasphase abzuscheiden. Bei einigen Experimenten bildete sich nur eine Phase, häufig schieden sich zwei koexistierende Phasen ab. Iod diente als Transportmittel in einer exothermen Transportreaktion. Der Einfluß der Temperatur auf den Transport der intermetallischen Phasen  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  und  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  war nur minimal. Besonders bei geringen Bodenkörpermengen (25,5 mg und 36,3

mg sowie 44 mg) muß bezweifelt werden, ob sich der Quellenbodenkörper nicht schon durch die Bildung der gasförmigen Iodide so verändert hat, daß die Aktivitäten nicht mehr denen des eingesetzten Bodenkörpers entsprachen. Ein inkongruenter Transport wurde daher z. T. beobachtet. Durch Verwendung von Bodenkörpern, deren Zusammensetzung sich innerhalb einer Mischungslücke befand, hätte dieses Problem umgangen werden können. Dennoch kann im Vergleich zum Einfluß des Bodenkörpers festgestellt werden, daß der Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers bei gleichem Bodenkörper nur gering ist. Der Einfluß der Transportmitteldichte auf den aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörper wurde anhand der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  von 780 °C nach 880 °C untersucht. Es zeigte sich ein kongruenter Transport, d.h. kein Einfluß der Transportmitteldichte auf den aus der Gasphase abgeschiedenen Senkenbodenkörper. Diese Experimente machen zugleich deutlich, daß die Transportraten der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  mit größeren Transportmitteldichten stark von 0,18 mg/h bei 0,31 mg/cm<sup>3</sup> auf 0,08 mg/h bei 6,2 mg/cm<sup>3</sup> abnehmen. Geringe Transportmitteldichten sind daher günstig für eine hohe Transportrate. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Transportes der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  (Tab. 5.3) zeigt, daß die Transportrate ebenso eine Funktion der Temperatur ist. Für den Transport von 880 °C nach 980 °C betrug die Transportrate 0,25 mg/h und nahm dann sukzessive auf 0,005 mg/h von 600 °C nach 700 °C ab. Cr-reichere Bodenkörper werden schneller transportiert als Ge-reichere. Tab. 5.1 zeigt die größten Transportraten für die Bodenkörper (2) und  $\text{Cr}_3\text{Ge}$ .

Die beschriebenen Experimente decken sich gut mit den Erwartungen der thermodynamischen Modellrechnung. Im wesentlichen steuern die Aktivitäten von Cr und Ge im Bodenkörper die Gasphasenlöslichkeit. Dieses konnte durch die Modellrechnung qualitativ gezeigt werden. Durch die Verwendung der reversiblen Löslichkeit als Maß für die zu erwartende Abscheidung der Elemente Cr und Ge aus der Gasphase ergab sich für den Transport von 780 °C nach 880 °C eine gute Beschreibbarkeit der Transportexperimente. Für Temperaturen unterhalb von 780 °C läßt sich der beobachtete Transport nicht mit Hilfe der Modellrechnung erklären. Ein Grund hierfür kann die unzureichende Genauigkeit der thermodynamischen Daten der Gasphasenspezies sein. Ebenso denkbar ist, daß flüssiges  $\text{CrI}_{2,1}$  bei niedrigen Temperaturen als weiterer Bodenkörper im Experiment auftritt (siehe Kap. 5.7.3).

Ungeklärt bleibt die Beziehung des unregelmäßig oszillierenden Transportverhaltens, wie es die Transportwaage aufzeichnet, zur Thermodynamik des Transportes. Aufgrund der Modellrechnung läßt sich ein Umkehren der Transportrichtung nicht erklären: Egal wie sich der Quellen- oder Senkenbodenkörper im Verlauf eines Transportexperimentes verändern, eine Umkehrung der Transportrichtung von einem exothermen zu einem endothermen Transport läßt sich nicht erklären. Selbst die Transport-Protokolle des kongruenten Transportes der Phase  $\text{Cr}_3\text{Ge}$  zeigen dieses Oszillieren. Weder der Quellen- noch der Senkenbodenkörper sollten transportbedingt eine Aktivitätsänderung erfahren, dennoch zeigt sich dieses unerwartete Transportverhalten. Naheliegender könnte eine "räumliche Wanderung" der kleinen Kristalle in der 5 cm breiten Abscheidungszone im Senkenraum durch Auflösung in der Gasphase und Abscheidung auf den großen Kristallen, die sich näher am Quellenraum befinden, sein. Aber eine solche Wanderung kann keine Masse-Änderung von 30 mg und mehr erklären, denn dieses würde aufgrund der geometrischen Beziehungen (siehe Aufbau und Funktion der Transportwaage im Kap. 2) ein "Wandern" von mindestens 100 mg bedeuten, eine Masse, die insgesamt während der Transporte aber nicht transportiert wurde. Trotz der nicht erklärbaren Masse-Änderung als Funktion der Zeit hatte bei allen Transportwaage-Experimenten die in Abb. 5.2 dargestellte Beziehung zwischen Quellen- und Senkenbodenkörper bestanden. Die Untersuchung der Senkenbodenkörper zeigten dies.

Die aus der Literatur bekannten kristallographischen Daten der intermetallischen Phasen konnten bis auf die der Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  durch Einkristall-Röntgen-Untersuchungen bestätigt werden. Für die Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$  wurde, abweichend vom Literaturwert  $c = 5.187$ , immer eine kürzere  $c$ -Achse (3.309 nm) indiziert. Weitere kristallographische Untersuchungen werden zur Klärung des Befundes noch durchgeführt. Möglicherweise handelt es sich um eine fehlgeordnete Struktur.

Beobachtet wurde das Abweichen einiger EDX-Analysen von den bekannten Phasenbreiten entsprechenden Werten. Zur weiteren Analyse wurden Kristalle, die diese Abweichungen (53 at.% Cr, 40 at.% und 30 at.% Cr) zeigten, von verschiedenen modernen EDX-Geräten vermessen (Fehler ca. 1 at.%). Die Frage, ob es sich um die stöchiometrische Phase  $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$  handelt oder um eine Verbindung mit Phasenbreite, konnte nicht geklärt werden. Zu unterschiedlich waren aber die Meßergebnisse, um eine eindeutige Aussage zu machen.

## 5.10. Literatur zum System Cr/Ge

- BARIN (1989) I. BARIN: "Thermochemical Data of pure Substances", 1. Auf., VCH, Weinheim (1989)
- BINNEWIES (1996) M. BINNEWIES: "Chemische Gleichgewichte", VCH Weinheim (1996)
- GERIGHAUSEN (1996) S. GERIGHAUSEN, E. MILKE, M. BINNEWIES: "Der chemische Transport von  $\text{Co}_5\text{Ge}_3$  und  $\text{CoGe}$ ", *Z. anorg. allg. Chem.* **622** (1996) 1542-1548
- GERIGHAUSEN (1997) S. GERIGHAUSEN, R. WARTCHOW, M. BINNEWIES: "Der chemische Transport von  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  und  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ", *Z. anorg. allg. Chem.* **623** (1997) 1361-1366
- GLAUM (1997) R. GLAUM, R. GRUEHN, O. TRAPPE: "Programm CV-Trans", Universität Gießen (1997)
- GOKHALE (1986) A.B. GOKHALE, G.J. ABBASCHIAN: "The Cr-Ge System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 7 (1986) No. 5
- HILLEL (1987) R.HILLEL, J. BOUIX: "Germanium-Iodine System: Thermodynamic Study Assessment and Complementary Experiments", *Z. anorg. allg. Chem.* **552** (1987) 221
- KALISHECICH (1969) G. I. KALISHECICH, V.L. ZAGRYAZHSKI, L.V. SHCHIPANOVA, N.N. SEREBRENNIKOV, P.V. GEL'D: "Heat Capacities of Chromium Germanides at Low Temperatures", *Russ. J. Phys. Chem.*, **43** (1) (1969) 132-133
- KOLENDA (1980) M. KOLENDA, J. STOCH, A. SZYTULA: "ESCA and Magnetic Studies of the Cr-Ge System", *J. Magn. Magn. Mater* **20** (1980) 99-106
- KRABBES (1995) G. KRABBES, W. BIEGER, K.-H. SOMMER, T. SÖHNEL: "Programm GMIN 4.01", IFW und TU Dresden (1995)

KRAUS (1989)	R. KRAUS, M. KHRISTOV, P. PESHEV, G. KRABBES: "Crystal Growth of Chromium Silicides by Chemical Vapour Transport with Halogens", <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>579</b> (1989) 321-329
KUBASCHEWSKI (1983)	O. KUBASCHEWSKI, C.B. ALCOCK: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, Oxford (1983)
LENZ (1995)	M. LENZ: "Der chemische Transport von W, WO <sub>2</sub> und den Phosphiden und Phosphaten des Molybdäns mit dem Transportmittel HgBr <sub>2</sub> sowie Gleichgewichtsuntersuchungen im Dreistoffsystem Mo/P/O", Dissertation, Universität Gießen (1995)
MASSALSKI (1990)	MASSALSKI: "Binary Alloy Phase Diagrams", ASM International (1990)
NOCKER (1993)	K. NOCKER, R. GRUEHN: "Zum Chemischen Transport von CrOCl und Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Experimente und Modellrechnung zur Beteiligung von CrOCl <sub>2,g</sub> ", <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>619</b> (1993) 699-710
NOCKER (1994)	K. NOCKER, R. GRUEHN: "Chemischer Transport von Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit CrI <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> - Experimente und Modellrechnung zur Beteiligung von CrOI <sub>2,g</sub> ", <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>620</b> (1994) 1953-1964
OPPERMANN (1983)	H. OPPERMANN: "Untersuchungen zum System Germanium/Iod", <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>504</b> (1983) 95
PLIES (1989)	V. PLIES, T. KOHLMANN, R. GRUEHN: "Eine Methode zur kontinuierlichen Bestimmung der Transportraten: Experimente im System GeO <sub>2</sub> /WO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O und NiSO <sub>4</sub> /PbSO <sub>4</sub> /PbCl <sub>2</sub> ", <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>568</b> (1989) 62-72
SCHÄFER (1962)	H. SCHÄFER: "Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie Weinheim / Bergstraße (1962)
SCHÄFER (1973)	H. SCHÄFER: "Der Chemische Transport und die "Löslichkeit des Bodenkörpers in der Gasphase"", <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> <b>400</b> (1973) 242-252

SCHÄFER (1974)

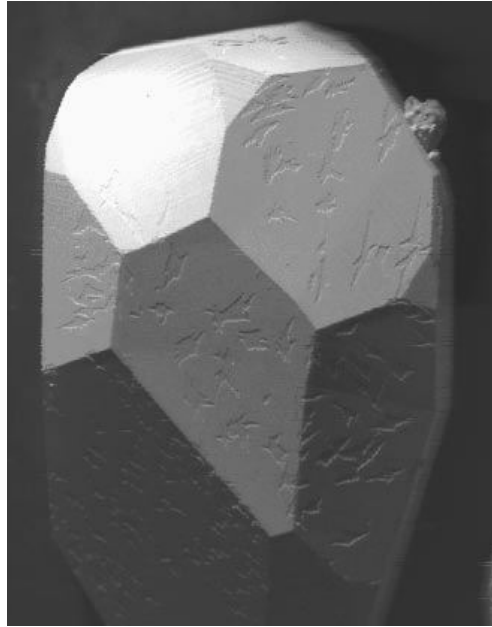
H.SCHÄFER, M. BINNEWIES: "Die Stabilität gasförmiger dimerer Chloridmolekeln",

*Z. anorg. allg. Chem.* **410** (1974) 251

SURIKOV (1975)

V.I. SURIKOV, G.I. KALISHEVICH, P.V. GEL'D: "Thermodynamic Characteristics of Trichromium Silicide, Trichromium Germanide, Trivanadium Silicide and Trivanadium Germanide",

*Russ. J. Phys. Chem.*, **49** (2) (1975) 326-327



Transportexperimente im binären  
System Tantal / Nickel  
mit Iod als Transportmittel



## 6 Chemischer Transport im System Ta/Ni

### 6.1 Überblick

Im System Ta/Ni sind bisher die fünf intermetallischen Phasen  $\text{TaNi}_8$ ,  $\text{TaNi}_3$ ,  $\text{TaNi}_2$ ,  $\text{TaNi}$  und  $\text{Ta}_2\text{Ni}$ , die alle über eine Phasenbreite verfügen, sowie ein Ni-reicher und einen Ta-reicher Mischkristall bekannt. Uneinigkeit besteht über die Bildungsreaktion von  $\text{TaNi}_8$ . Ebenso ist die Löslichkeit von Ta in Ni(Ta) noch unsicher, erkennbar an der gepunkteten Linie. Die Phase  $\text{TaNi}_3$  schmilzt kongruent, alle andere intermetallischen Phasen zeigen ein peritektisches Schmelzverhalten. Abb. 6.1 zeigt das Phasendiagramm des Systems Ta/Ni [MAS-SALSKI (1990)].

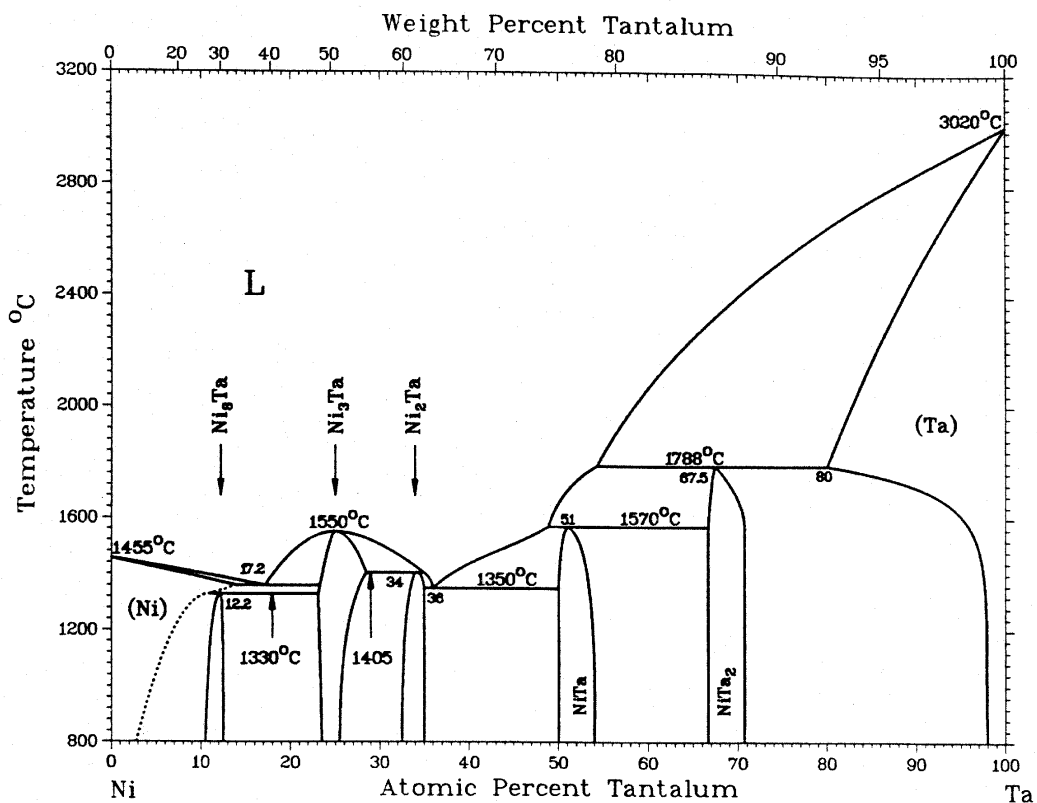
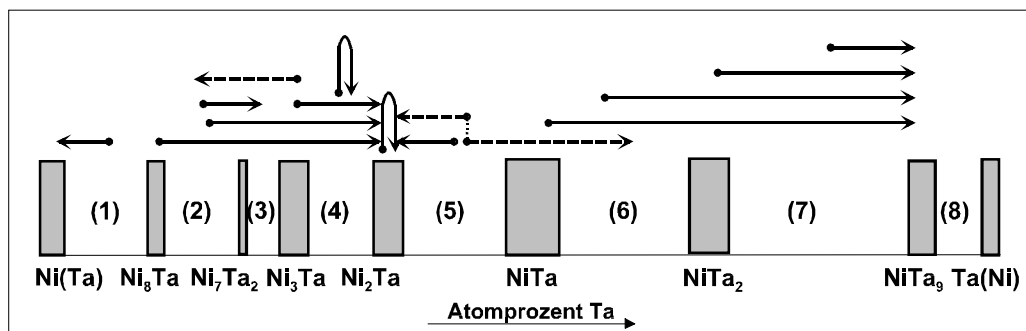


Abb. 6.1 Phasendiagramm des Systems Ta/Ni

## 6.2 Experimente mit getemperten Bodenkörpern

Bodenkörper mit Zusammensetzungen, die den bekannten Phasen sowie den Mischungslücken [(1) bis (8), s. Abb. 6.2] entsprechen, wurden in Gegenwart von Iod zwei Wochen isotherm bei 840 °C getempert. Den Transportexperimenten vorangestellt war die Untersuchung der Wirksamkeit der Temperung. Dieses war besonders wegen des unerwartet "staubartigen" Habitus nach der Temperung angezeigt, weil optisch keine Veränderung durch die Temperung eingetreten zu sein schien. Analysiert (EDX) wurden deshalb sehr kleine Partikel, um nicht eine statistische Elementverteilung zu messen, die der eingesetzten Stöchiometrie entsprechen muß. Einige Guinier-Pulver-Aufnahmen wurden ebenfalls angefertigt. Die Ergebnisse machten deutlich, daß die Temperung zur erwünschten Verbindungsbildung, einer Homogenisierung des Bodenkörpers, führte. Anschließend erfolgte ein Transport dieser Bodenkörper von 800 °C nach 950 °C mit Iod als Transportmittel. In Tab. 6.1 sind alle Bedingungen und Ergebnisse zusammengefaßt.

Die schematische Wiedergabe der Transportexperimente (Abb. 6.2) aus Tab. 6.1 soll die Anschaulichkeit des Einflusses des Bodenkörpers auf den Senkenbodenkörper erhöhen, sowie der Vergleichbarkeit mit den anderen Experimenten dienen. Der Pfeilanzfang (Punkt) markiert die Zusammensetzung des eingesetzten Bodenkörpers, die Pfeilspitze die Zusammensetzung der abgeschiedenen Kristalle. Endet der Pfeil in einer Mischungslücke, so haben sich die zugehörigen (koexistierenden) Randphasen gebildet. Die Abbildung zeigt, daß der sehr Ni-reiche Bodenkörper (1) noch zur Abscheidung von Ni(Ta) führt, während von den Bodenkörpern  $\text{TaNi}_8$  bis  $\text{TaNi}_2$  überwiegend  $\text{TaNi}_2$  gebildet wird.



**Abb. 6.2** Schematische Darstellung des Einflusses des Bodenkörpers auf den Senkenbodenkörper. Gezeigt werden die Experimente von 800 °C nach 950 °C mit getemperten Ta/Ni-Bodenkörpern aus Tab. 6.1.

**Tab. 6.1** Transport getemperter Bodenkörper, deren Zusammensetzungen sowohl den Mischungslücken als auch den Phasenbreiten entsprechen. Alle Experimente erfolgten von 800 °C nach 950 °C mit einer Transportmitteldichte von 1,7 mg/cm<sup>3</sup> bis 2,3 mg/cm<sup>3</sup>; Dauer 152 h

Bodenkörper (ca. 300 mg)	Phase bzw. Mischungslücke	Transportrate [mg/h]	abgeschiedene Kristalle [at.% Ta]	abgeschiedene Phasen <sup>a)</sup>
Ta <sub>0,07</sub> Ni <sub>0,93</sub>	(1)	0,1	0-1	Ni(Ta)
Ta <sub>0,125</sub> Ni <sub>0,875</sub>	TaNi <sub>8</sub>	0,31	30 33	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,83</sub>	(2)	0,158	30 33	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,17</sub> Ni <sub>0,83</sub>	(2)	0,1	21 26	Ta <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> TaNi <sub>3</sub>
Ta <sub>0,18</sub> Ni <sub>0,82</sub>	(2)	0,34	34 33	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,245</sub> Ni <sub>0,755</sub>	TaNi <sub>3</sub>	0,1	32 33	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,245</sub> Ni <sub>0,755</sub>	TaNi <sub>3</sub>	0,15	13 19;23	TaNi <sub>8</sub> Ta <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
Ta <sub>0,29</sub> Ni <sub>0,71</sub>	(4)	0,06	27 34	TaNi <sub>3</sub> TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,35</sub> Ni <sub>0,65</sub>	TaNi <sub>2</sub>	0,035	36 37	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,42</sub> Ni <sub>0,58</sub>	(5)	0,035	34 39	TaNi <sub>2</sub> ?
Ta <sub>0,42</sub> Ni <sub>0,58</sub>	(5)	0,033	34;55 60;68	mehrere Phasen
Ta <sub>0,52</sub> Ni <sub>0,48</sub>	TaNi	0,3	78 98	? Ta
Ta <sub>0,58</sub> Ni <sub>0,42</sub>	(6)	0,31	98	Ta <sub>9</sub> Ni
Ta <sub>0,66</sub> Ni <sub>0,34</sub>	Ta <sub>2</sub> Ni	0,24	92	Ta <sub>9</sub> Ni
Ta <sub>0,685</sub> Ni <sub>0,325</sub>	Ta <sub>2</sub> Ni	0,44	Ta-Phase	Ta <sub>9</sub> Ni
Ta <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,25</sub>	(7)	0,26	98	Ta <sub>9</sub> Ni
Ta <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,25</sub>	(7)	0,47	93 92	Ta <sub>9</sub> Ni

<sup>a)</sup> Zuordnung der EDX-Analysen zu den Phasen aufgrund ihrer Phasenbreiten

Ta-reichere Bodenkörper als (5) scheiden Ta-reichere Senkenbodenkörper als TaNi<sub>2</sub> ab. Vornehmlich wird eine neue Phase mit der analytischen Zusammensetzung von ca. 90 at.%

Ta gebildet. Mit gestrichelten Linien sind zwei Experimente hervorgehoben, die den Erwartungen widersprechen. Das eine verläuft entgegen der üblicherweise beobachteten Richtung. Beim zweiten Experiment haben sich drei Phasen im Senkenraum gebildet. Während der Dauer dieses Experimentes hat somit kein thermodynamisches Gleichgewicht vorgeherrscht.

### 6.3 Experimente mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern

Um beurteilen zu können, inwieweit das Aufschmelzen von Metallgemischen aus Ta und Ni im Hochtemperatur-Ofen als weitere Methode zur Herstellung eines homogenen Ausgangsbodenkörpers verwendet werden kann, wurden die Schmelzperlen nach dem Erkalten in mehrere Stücke zerbrochen und röntgenspektrometrisch untersucht (EDX).

Ta-reichere Bodenkörper als TaNi konnten wegen ihres zu hohen Schmelzpunktes (> 1680 °C) mit dem verwendeten Ofen nicht aufgeschmolzen werden. In der Tab. 6.2 sind jeweils zwei Experimente, stellvertretend für den jeweiligen Bodenkörper, aufgeführt.

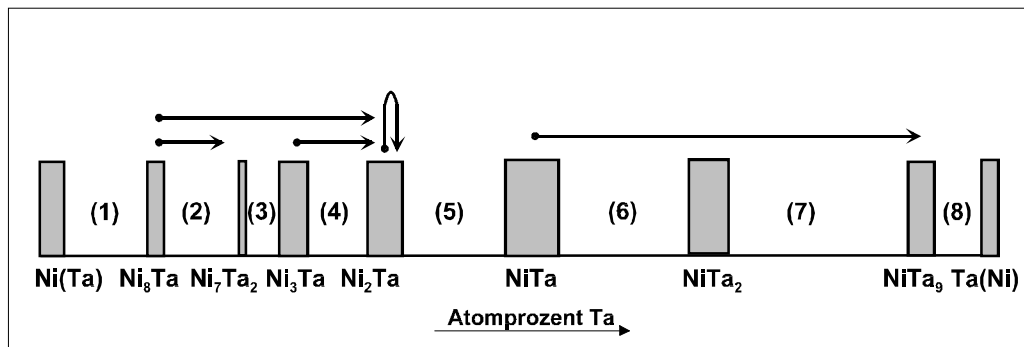
**Tab. 6.2** Experimente mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern, die von 800 °C nach 950 °C transportiert wurden

Bodenkörper (verwendete Stöchiometrie)	entspricht Phase	EDX-Analyse der Schmelz- perle [at.% Ta]	Transport- rate [mg/h]	Transportmittel- dichte [mg/cm <sup>3</sup> ]	EDX -Analyse der abgeschie- dene Kristalle [at.% Ta]	abgeschiedene Phase <sup>a)</sup>
Ta <sub>0,125</sub> Ni <sub>0,875</sub>	TaNi <sub>8</sub>	20	0,026	1,4	14 <sup>a)</sup> 24	TaNi <sub>8</sub> ? TaNi <sub>3</sub>
Ta <sub>0,125</sub> Ni <sub>0,875</sub>	TaNi <sub>8</sub>	20	0,027	2,0	28 34	TaNi <sub>3</sub> TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub>	TaNi <sub>3</sub>	33	0,226	1,8	32 33	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub>	TaNi <sub>3</sub>	33	0,15	2,0	33 34	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,333</sub> Ni <sub>0,666</sub>	TaNi <sub>2</sub>	34	0,1	1,4	33 37	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,333</sub> Ni <sub>0,666</sub>	TaNi <sub>2</sub>	40	0,08	1,3	34 33	TaNi <sub>2</sub>
Ta <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>	TaNi	60	0,14	1,5	90	Ta <sub>9</sub> Ni
Ta <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub>	TaNi	60	0,195	1,55	92	Ta <sub>9</sub> Ni

<sup>a)</sup> Zuordnung der EXD-Analysen zu den Phasen aufgrund ihrer Phasenbreiten

Der Vergleich der eingesetzten Bodenkörper-Einwaage mit den Analysewerten der Schmelzperlen-Oberflächen deutet auf eine Entmischung hin.

Auch diese Experimente lassen einen Trend erkennen: Ta-ärmere Bodenkörper als  $\text{TaNi}_2$  bewirken eine weitere Ta-Anreicherung im Senkenraum bzw. scheiden Phase  $\text{TaNi}_2$  ab. Der Bodenkörper  $\text{TaNi}$  führt zur Bildung eines sehr Ta-reichen Senkenbodenkörpers. Die schematische Wiedergabe von Tab. 6.2 in Abb. 6.3 soll diesen Trend hervorheben.



**Abb. 6.3** Schematische Darstellung des Einflusses des Bodenkörpers auf den Senkenbodenkörper. Aufgetragen sind die Transportexperimente von  $800^\circ\text{C}$  nach  $950^\circ\text{C}$  mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern aus Tab. 6.2.

## 6.4 Kristallographische Daten

Die mit Hilfe von IPDS und Vierkreisdiffraktometer sowie Pulver-Röntgenbeugung (Ta<sub>9</sub>Ni) erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tab. 6.3 zusammengefaßt. Eigene bestätigende Messungen werden in normaler Schrift, neue Phasen fett und die Literaturdaten kursiv in verkleinerter Schriftgröße wiedergegeben.

**Tab. 6.3** *Kristallographische Daten der neuen, neu bestimmten und bekannten (kursive Schrift) intermetallischen Phasen und Mischkristalle im System Ta/Ni*

Phase	Existenzbereich [at.% Ta]	Kristallographische Angaben für [at.% Ta]	Strukturtyp	Achsen [nm]			Literatur
				a	b	c	
Ni	0-14	0	Cu	0,348 0,3526(13) 0,3524 <sup>a)</sup>	- - -	- -	NASH (1991)
TaNi <sub>8</sub>	11,1	11,1	NbNi <sub>8</sub>	1,0754		>0,3585	LARSON(1970)
Ta <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	?	22,2	<b>Yb<sub>2</sub>Ag<sub>7</sub></b>	<b>0,95</b>	<b>0,55</b>	<b>1,41</b>	CORDIER (1991)
TaNi <sub>3</sub>	22,5-28,5	25	β-Pt <sub>3</sub> Ta	0,509 0,518 0,5126	0,453 0,455 0,4523	2,546 0,424 2,537	NASH (1991)
TaNi <sub>2</sub>	32,5-35	33,3	MoSi <sub>2</sub>	0,3154	-	0,7905	NASH (1991)
TaNi	50-54	50	W <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub>	0,4921	-	2,6905	NASH (1991)
Ta <sub>2</sub> Ni	66,7-71	67	CuAl <sub>2</sub>	0,6216	-	-	NASH (1991)
Ta <sub>9</sub> Ni <sup>c)</sup>	<b>neu</b>	<b>90</b>	kub. P ?	<b>0,871(3)</b>	-	-	
Ta	97-100 <sup>b)</sup>	100	W	0,33029	-	-	NASH (1991)

a) für reines Nickel

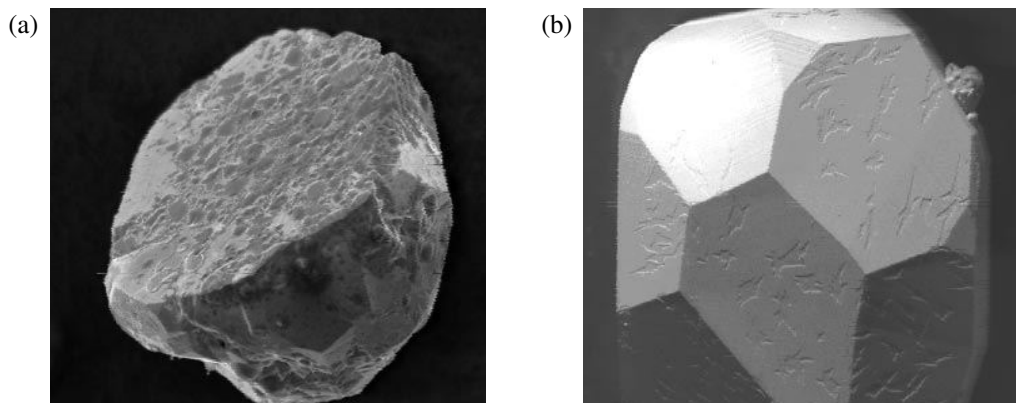
b) Angabe aus NASH (1991) mit 80-100 at.% Ta als Phasenbreite ist wegen der neuen Phase Ta<sub>9</sub>Ni falsch. Ein unterer Wert von ca. 97 at.% Ta erscheint aufgrund eigener Messungen als realistisch.

c) Genaue Struktur konnte noch nicht bestimmt werden

## 6.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Experimente mit getemperten und aufgeschmolzenen Bodenkörpern verschiedener Zusammensetzungen haben deutlich gemacht, daß es möglich ist, mit Iod als Transportmittel in einer exothermen Transportreaktion von 800 °C nach 950 °C eine Vielzahl an bekannten und unbekanntem Phasen aus der Gasphase abzuscheiden. Möglich wird dies durch den steuernden Einfluß des Bodenkörpers: Über seine freie Bildungsenthalpie sind die Aktivitäten der Elemente in der Verbindung (intermetallischen Phase) definiert, die direkt die Gasphasenlöslichkeit von Ta und Ni beeinflussen (vgl. Kap. 5.7).

So wurden zwei neue Phasen im System Ta/Ni charakterisiert, die Phase  $\text{Ta}_9\text{Ni}$  und die Phase  $\text{Ta}_2\text{Ni}_7$ . Weiterhin konnten Einkristall-Daten von Ni(Ta)-Mischkristallen vermessen sowie die kristallographischen Daten von  $\text{TaNi}_3$  bestätigt werden. Es ist hierüber hinaus nicht gelungen, Einkristalle der Phasen  $\text{TaNi}_8$ ,  $\text{TaNi}_2$ ,  $\text{TaNi}$  und  $\text{Ta}_2\text{Ni}$  zu erhalten, so daß ihr Transport nur anhand von EDX-Analysen nachweisbar bleibt. Auffällig war das Verwachsen vieler kleiner Kristalle zu Schichten (Blättern) bei den Phasen  $\text{TaNi}$ ,  $\text{Ta}_2\text{Ni}$  und  $\text{Ta}_9\text{Ni}$ . Die Phasen  $\text{TaNi}_8$  und  $\text{TaNi}_2$  traten hingegen immer als Mehrlinge (Vielflächner) im Senkenraum auf. Zwei typische Kristalle zeigt Abb. 6.4.

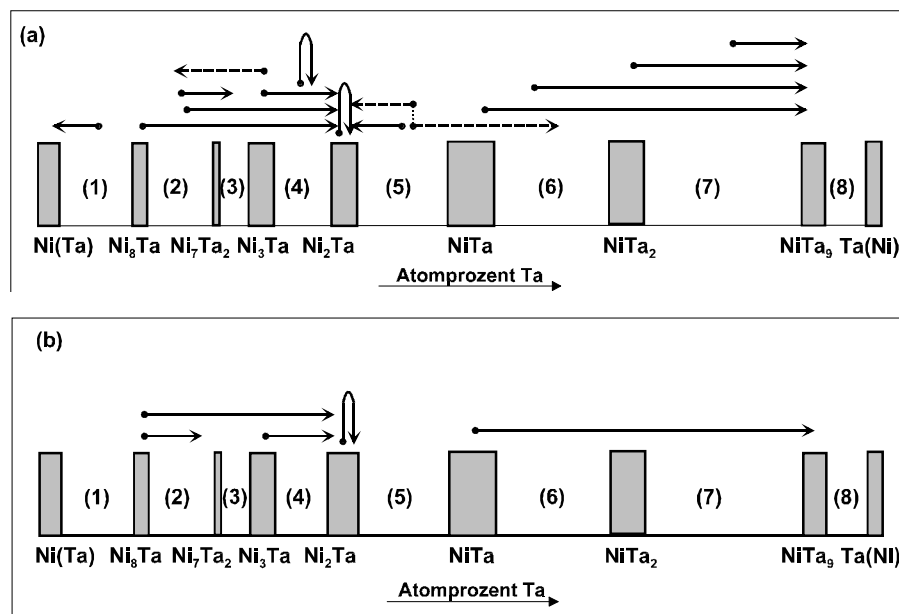


**Abb. 6.4** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen: (a) zeigt einen typischen Kristall der sehr Ni-reichen Phase (14 at.% bis 19 at.% Ta; möglicherweise  $\text{TaNi}_8$ ), (b) einen Mehrling der Phase  $\text{TaNi}_2$ . Beide Kristalle haben ca. 1,5 mm Durchmesser.

Eine röntgenographische Charakterisierung mit Hilfe von Guinier-Diagrammen war wegen der sehr großen Härte der Kristalle nicht möglich. Ein eindeutiger Nachweis für die Existenz und eine Bestätigung der kristallographischen Daten bleibt daher aus.

Die Experimente mit aufgeschmolzenen und getemperten Bodenkörpern machen deutlich, daß es reproduzierbar und gezielt möglich ist, weit unterhalb des Schmelzpunktes intermetallische Phasen zu präparieren. Sowohl aufgeschmolzene als auch getemperte Bodenkörper können hierzu verwendet werden, wobei die Temperung mit Iod als Mineralisator insbesondere bei hochschmelzenden Bodenkörpern (>50 at.% Ta) von Vorteil ist. Der direkte Vergleich (Abb. 6.5) zeigt, daß es eine Transportvorzugsrichtung gibt, die es je nach gewünschter Phase erlaubt, mit wenigen Experimenten, oder sogar nur einem, die gewünschte(n) Phase(n) zu erhalten. Thermodynamisch besonders stabil scheint die von Ni-reichen Bodenkörpern bevorzugt abgeschiedene Phase  $\text{TaNi}_2$  zu sein, deren Stabilität sich nicht zuletzt auch im kongruenten Transport der Phase selbst zeigt.

Nicht untersucht wurde der Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}$  auf den Transport und die mit der Anwesenheit von Sauerstoff im System verbundene Bildung des sehr stabilen festen  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Vermutlich habe gerade diese Einflußgrößen zu den Ergebnissen, wie den mit gestrichelten Pfeilen aufgetragenen, geführt (Abb. 6.5).

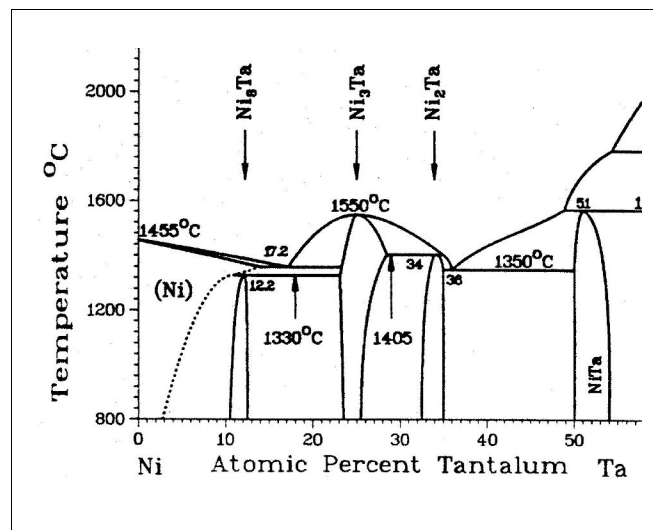


**Abb. 6.5** Vergleich der Versuchsergebnisse mit getemperten (a) und aufgeschmolzenen Bodenkörpern (b). Erkennbar ist eine gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse hinsichtlich der Transportrichtung und der abgeschiedenen Bodenkörper.



Beim Vergleich der EDX-Analysen der Schmelzperlen-Oberfläche mit der Bodenkörper-Einwaage ist auffällig, daß die Oberflächen-Analyse der TaNi<sub>3</sub>-Schmelzperle als einzige in den Bereich der anderen Phase TaNi<sub>2</sub> fällt. Dieses spricht für eine eingetretene Entmischung in TaNi<sub>3</sub> und TaNi<sub>2</sub>. Der Ausschnitt aus dem Phasendiagramm (Abb. 6.6) zeigt, daß diese Entmischung eigentlich nicht auftreten sollte. Zur Klärung dieses Befundes wären daher noch weitere Untersuchungen notwendig. Ziel war es, eine homogene unterkühlte Schmelze zu erzeugen.

**Abb. 6.6** Ausschnitt aus den Ta/Ni-Phasendiagramm. Nur die Phase TaNi<sub>3</sub> läßt sich direkt aus der Schmelze erhalten. Die anderen Phasen bilden sich peritektisch und können nicht rein aus der Schmelze beim Abkühlen der gesamten Schmelze erhalten werden. Durch schnelles Abkühlen kann aber eine homogene unterkühlte Schmelze erhalten werden (feste Lösung).

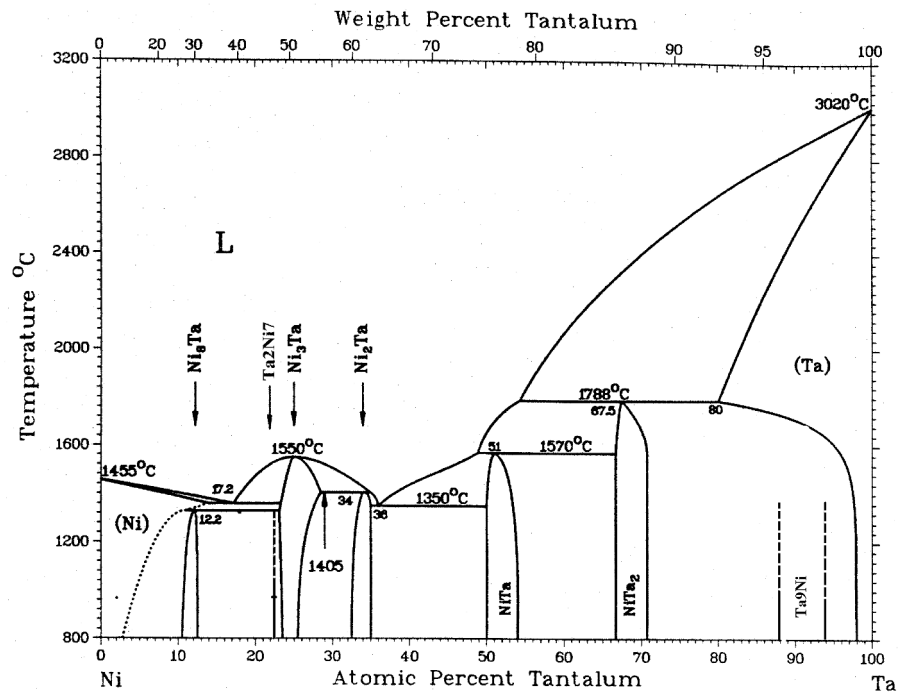


Die mit den aufgeschmolzenen Bodenkörpern anschließend erhaltenen Transportergebnisse (Tab. 6.2) wurden jeweils einmal reproduziert und zeigen eine gute Übereinstimmung für den Transport gleicher Bodenkörper. Lediglich die Transportexperimente der Phase TaNi<sub>8</sub> zeigen eine Abweichung voneinander, es ist aber zu beachten, daß sich die Mischungslücken (2) und (4) in "unmittelbarer" Nachbarschaft befinden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern scheint daher möglich zu sein.

Mit den bisher bekannten thermodynamischen Daten der Tantaliodide [GARVRILOV et al. (1983), DITTMER et al. (1985)] konnte eine Modellrechnung des Transportgeschehens im System Ta/Ni nicht durchgeführt werden. Zu dominant wären die Partialdrücke der Ta-haltigen Gasphasenspezies. Der Transport von Ni fände somit nicht statt. Insbesondere die Datensätze der Tantalmono-, -di-, -tri- und -tetraiodide basieren auf Abschätzungen und

Extrapolationen und sind aller Voraussicht nach falsch. In Kap. 7 (Ta/Co) wird eine Übersicht der thermodynamischen Daten mit Literaturangaben gegeben.

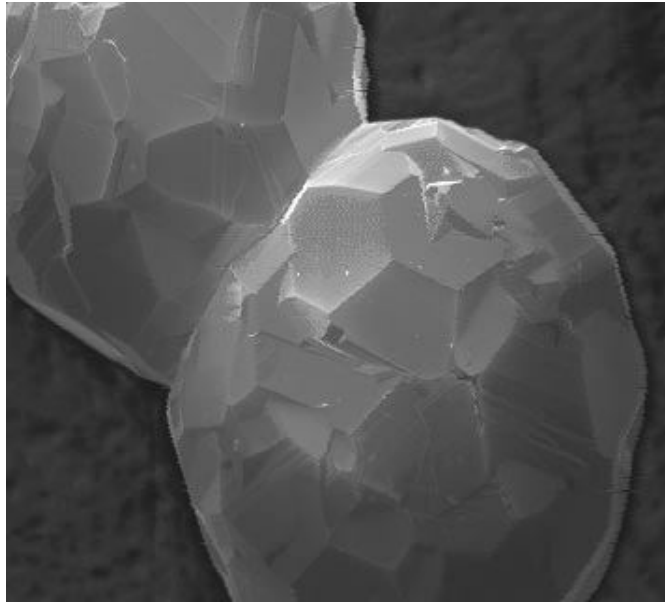
Aufgrund der neuen, bisher noch nicht bekannten Phasen  $Ta_9Ni$  und  $Ta_2Ni_7$  lässt sich das Phasendiagramm **nur schematisch** erweitern (Abb. 6.6), weil weder Schmelz- oder Entmischungstemperatur, noch die Phasenbreiten bekannt sind.



**Abb. 6.6** "Neues" Phasendiagramm im System Ta/Ni. Hierzu wurde das alte [Massalski (1990)] um die bisher unbekannt Phasen  $Ta_2Ni_7$  und  $Ta_9Ni$  schematisch erweitert.

## 6.6 Literatur zum System Ta/Ni

- BARIN (1989) I. BARIN, "Thermodynamical Data of pure Substances," 1. Aufl., VCH, Weinheim (1989)
- CORDIER (1991) G. CORDIER, R. HENSELEIT, "Crystal Structure of Ytterbium silver ( $2/7$ ),  $\text{Yb}_2\text{Ag}_7$ ," *Z. Krist.* **194** (1991) 146-147
- DITTMER (1985) G. DITTMER, U. NIEMANN, "Heterogeneous Reactions and Chemical Transport of Tantalum with Chlorine and Bromine," *Philips J. Res.* **40** (1985) 55-71
- GARVRILOV (1983) I.I. GARVRILOV, A.I. EVSTYUKHIN, V.A. SHULOV, M.M. KOZLOV, "Thermodynamics and Kinetics of the Chemical Transport of Tantalum in the Tantalum- Iodine System," *Russian J. of Physical Chemistry*, **57** (6), (1983) 1347-1350
- LARSON (1970) J. M. LARSON, R. TAGGART, D. H. POLONIS, "  $\text{Ni}_8\text{Ta}$  in Nickel-Rich Ni-Ta Alloys," *Metall. Trans.*, **1** (1970) 485-489
- LARSON (1972) J. M. LARSON, R. TAGGART, D. H. POLONIS, "Structural Processes of  $\text{Ni}_8\text{Ta}$  Formation," *Mater. Sci. Eng.*, **9** (1) (1972) 31-36
- MASSALSKI (1990) MASSALSKI, "Binary Alloy Phase Diagrams," ASM International (1990)
- NASH (1991) A. NASH, P. NASH, "Nickel-Tantalum," Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, AMS International (1991)



Transportexperimente im binären  
System Tantal /Cobalt  
mit Iod als Transportmittel

## 7 Chemischer Transport im System Ta/Co

### 7.1 Überblick

Im System Ta/Co sind die sechs intermetallischen Phasen  $Ta_2Co_7$ ,  $\lambda_3$ ,  $TaCo_2$  ( $\lambda_2$ ),  $\lambda_1$ ,  $Ta_7Co_6$  und  $Ta_2Co$  bekannt [BARABAS (1986)]. Daneben existiert ein Ta-reicher sowie ein Co-reicher Mischkristall mit einer temperaturabhängigen Löslichkeit des jeweils anderen Metalls. Außer  $TaCo_2$  ( $\lambda_2$ ) und  $Ta_7Co_6$  zeigen alle Phasen ein inkongruentes (peritiktisches) Schmelzverhalten. Die Phasen  $Ta_2Co_7$  (22,2 at.% Ta),  $\lambda_1$  (ca. 37 at.% Ta) sowie  $Ta_2Co$  (66,7 at.% Ta) werden als stöchiometrisch beschrieben, die Phasen  $\lambda_3$  (27,5 at.% bis 29 at.% Ta),  $\lambda_2$  (29,5 at.% bis 36 at.% Ta) sowie  $Ta_7Co_6$  (44 at.% bis 56 at.% Ta) treten mit z. T. erheblichen Phasenbreiten auf. Das Phasendiagramm des Systems Ta/Co zeigt Abb. 7.1 [MASSALSKI (1990)].

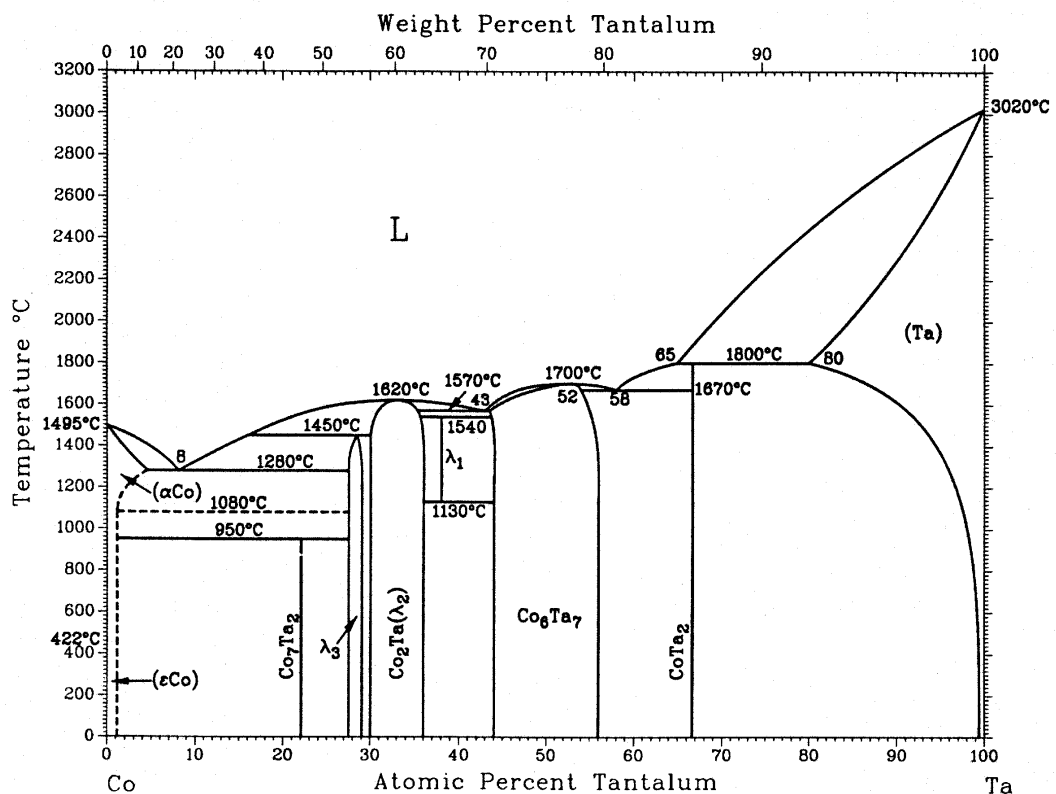


Abb. 7.1 Phasendiagramm des Systems Ta/Co

Die im nachfolgenden ausgeführten Untersuchungen zeigen, daß das bestehende Phasendiagramm um die neue intermetallische Phase  $Ta_3Co$  erweitert werden muß. Des weiteren ist die intermetallische Phase  $\lambda_1$  (ca. 37 at.% Ta) auch noch bei 950 °C stabil (vgl. Abb. 7.1). Es sei hier schon darauf verwiesen, daß diese Erkenntnisse in die schematische Wiedergabe der Ergebnisse der Transportexperimente (Kap. 7.2 und 7.3) mit einfließen.

## 7.2 Experimente mit getemperten Bodenkörpern

Homogene Bodenkörper sollten durch Temperung der Ta/Co-Metallpulver-Gemische in Gegenwart des Mineralisators Iod herstellbar sein. Deshalb wurden Zusammensetzungen, die sowohl einer Mischungslücke als auch einer Phasenbreite entsprechen, eingewogen und 18 Tage isotherm bei 700 °C getempert. Bei höheren Temperaturen ( $T > 800$  °C) war ein z.T. sehr starker Angriff des Quarzglases zu beobachten. Neben wohlgeformten und zu Schichten verwachsenen Kristallen wurden auch nichtkristalline dunkle Pulver von steinkohleartigem Glanz als Ergebnis der Temperung erhalten.

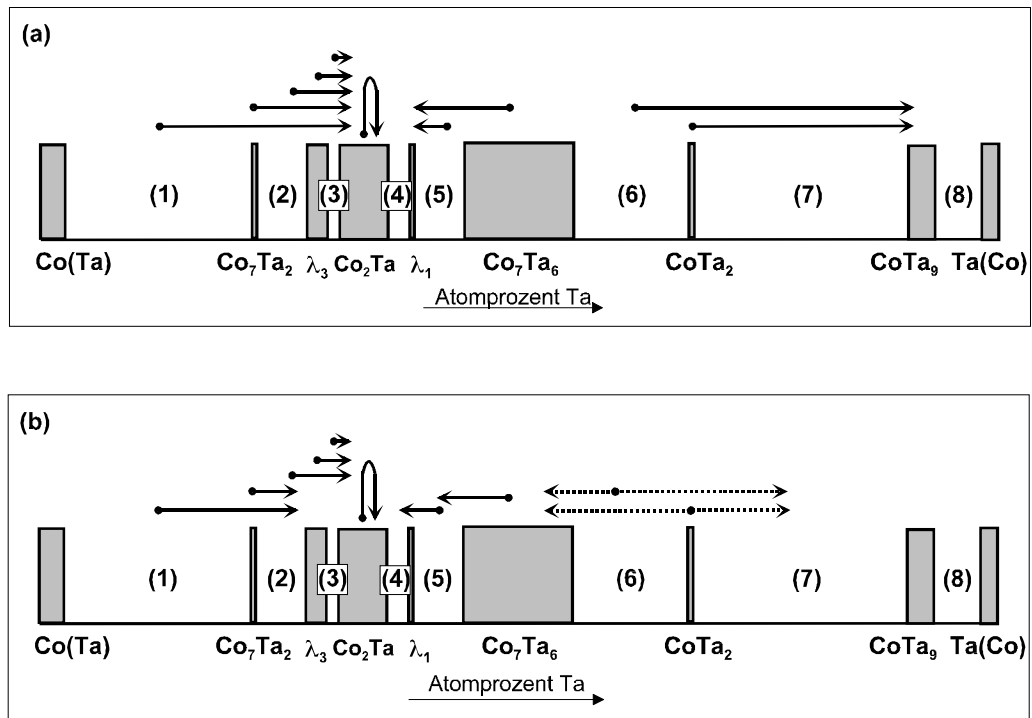
Anschließend erfolgte ein chemischer Transport der getemperten Bodenkörper von 800 °C nach 950 °C mit Iod als Transportmittel. Die erhaltenen Senkenbodenkörper wurden sowohl auf ihre Zusammensetzung (EDX) als auch mit Guinier-Pulver-Aufnahmen untersucht. Wegen der Härte und des Verschmierens der intermetallischen Phasen ergab sich eine schlechte Mörserbarkeit der Ta/Co-Kristalle. Lange Belichtungszeiten (Dauer 10 h bis 24 h) waren erforderlich, und häufig war die gestreute Linienintensität gering, so daß nur der Hauptanteil sichtbar wurde. Alle Analysen-Ergebnisse und die Bedingungen der Transportexperimente werden in Tab. 7.1 zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß Bodenkörper mit weniger als 36 at.% Ta vornehmlich die Phasen  $\lambda_3$  und  $TaCo_2$  aus der Gasphase abscheiden. Ta-reichere Senkenbodenkörper als  $TaCo_2$  werden dann von Quellenbodenkörpern mit einem größeren Ta-Anteil gebildet. Besonders anschaulich wird der Einfluß des Bodenkörpers durch die schematische Wiedergabe der Transportexperimente aus Tab. 7.1 in der Abb. 7.2. Weil die verschiedenen Analysen-Ergebnisse nicht einheitlich sind, wird in (a) die Guinier-Pulver-Aufnahme, in (b) die EDX-Analyse zur Charakterisierung der abgeschiedenen Kristalle verwendet. Der Punkt markiert die Bodenkörper-Zusammensetzung, die Pfeilspitze die der abgeschiedenen Kristalle. Die Größe der Kästen gibt schematisch die Proportionen (Phasenbreite und -lage) des Phasendiagramms wieder. Gepunktete Pfeile zeigen die Experimente, bei denen sich

**Tab. 7.1** Transportexperimente mit getemperten Bodenkörpern von 800 °C nach 950°C; Transportmitteldichte 1,5 bis 2,2 mg/cm<sup>3</sup>; Dauer: 150 h

Bodenkörper Einwaage ca. 300 mg	Phase bzw. Mischungslücke	EDX-Analyse der transportierten Phasen [at.% Ta]	Guinier- Pulver- Aufnahme (Phase)	Transportrate [mg/h]
Ta <sub>0,1</sub> Co <sub>0,9</sub>	(1)	16 25; 30	TaCo <sub>2</sub> (λ <sub>2</sub> )	0,54
Ta <sub>0,22</sub> Co <sub>0,78</sub>	Ta <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	21 25	TaCo <sub>2</sub> (λ <sub>2</sub> )	0,48
Ta <sub>0,25</sub> Co <sub>0,75</sub>	(2)	34 36	TaCo <sub>2</sub> (λ <sub>2</sub> )	0,61
Ta <sub>0,28</sub> Co <sub>0,72</sub>	λ <sub>3</sub>	35 35	TaCo <sub>2</sub> (λ <sub>2</sub> )	0,48
Ta <sub>0,295</sub> Co <sub>0,705</sub>	(3)	36 34	TaCo <sub>2</sub> (λ <sub>2</sub> )	0,52
Ta <sub>0,34</sub> Co <sub>0,66</sub>	λ <sub>2</sub>	37 39	TaCo <sub>2</sub> (λ <sub>2</sub> )	0,55
Ta <sub>0,4</sub> Co <sub>0,6</sub>	(5)	33 37	λ <sub>1</sub>	0,5
Ta <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub>	Ta <sub>7</sub> Co <sub>6</sub>	29 39; 44	λ <sub>1</sub>	0,3
Ta <sub>0,62</sub> Co <sub>0,38</sub>	(6)	47; 67 83; 88	Ta <sub>9</sub> Co	0,25
Ta <sub>0,66</sub> Co <sub>0,34</sub>	Ta <sub>2</sub> Co	50; 65 85	Ta <sub>9</sub> Co	0,25

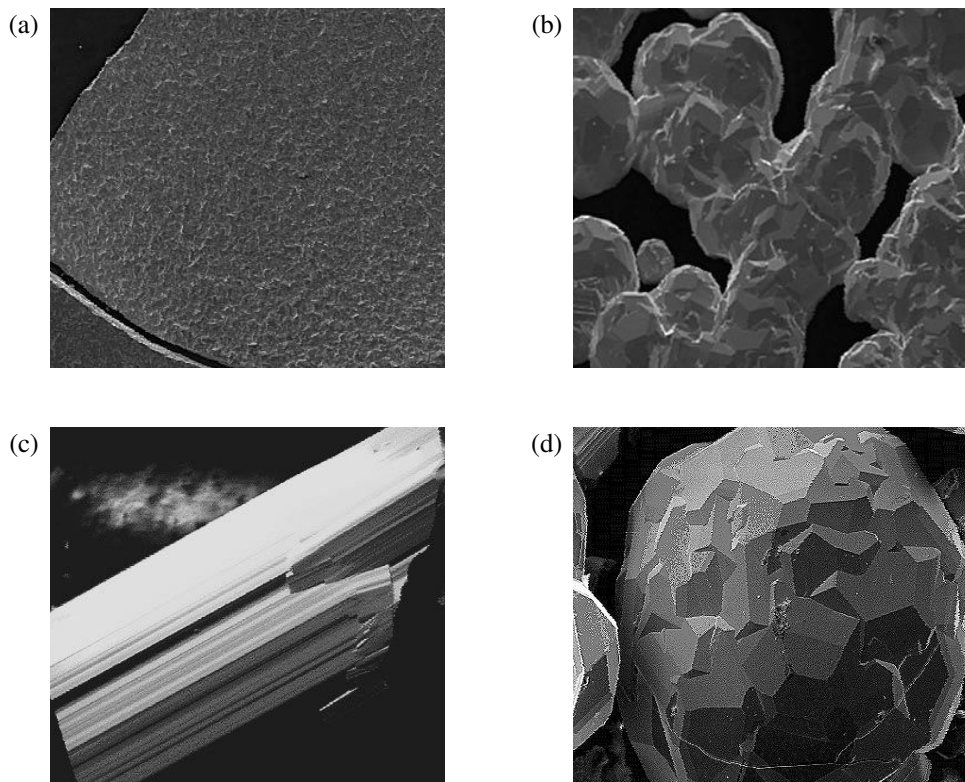
gemäß der Analyse mehr als zwei koexistierende Phasen gebildet haben, und somit während der Dauer des Transportes kein thermodynamisches Gleichgewicht vorgelegen hat.



**Abb. 7.2** Schematische Darstellung der Transportexperimente mit getemperten Bodenkörpern (aus Tab. 7.1): (a) die Guinier-Pulver-Aufnahmen, (b) EDX-Analysen der abgeschiedenen Kristalle wurden zur Bewertung des Senkenbodenkörpers herangezogen.

Häufig wurden zu Ketten und Schichten verwachsene Kristalle abgeschieden, selten traten einzelne, nicht verwachsene Kristalle auf. Diese einzelnen Kristalle waren i. d. R. Mehrlinge. Abb. 7.3(d) zeigt einen typischen Kristall mittlerer Größe (0,1 bis 1 mm). Zusätzlich bildete sich bei vielen Experimenten das thermodynamisch sehr stabile Tantalpentaoxid von säulenförmigem Habitus (Abb. 7.3(c)) im Senkenraum.





**Abb. 7.3** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Senkenbodenkörper: (a) zu dünnen Schichten verwachsene Kristalle der Phase  $Ta_9Co$ ; (b) zu Ketten verwachsene Kristalle der Phase  $TaCo_2$ ; (c) der säulenförmige Habitus des Tantalpentaoxids ( $Ta_2O_5$ ); (d) typischer Mehrling (hier:  $TaCo_2$ ), wie er überwiegend erhalten wurde.

### 7.3 Experimente mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern

Eine weitere Möglichkeit der Homogenisierung des Bodenkörpers ist das Aufschmelzen der Ta/Co-Metallpulver-Gemische im Hochtemperaturofen. Der Vorteil gegenüber der Temperung besteht dann in der sehr kurzen Präparationsdauer eines homogenen und damit hinsichtlich seiner Aktivitäten definierten Bodenkörpers. Das Aufschmelzen erfolgte in einem Mo/Si-Hochtemperatur-Ofen in einer reduzierenden Argon-Wasserstoff-Schutzgasatmosphäre. Nach dem Erkalten wurde die Schmelzperle in mehrere Bruchstücke zerbrochen und die Oberflächen, die sowohl die Zusammensetzung des Kugellinneren als auch des -äußeren zeigen, analysiert.

Die Ergebnisse der anschließend mit den aufgeschmolzenen Bodenkörpern ausgeführten Transportexperimente von 800 °C nach 950 °C sowie alle EDX-Analysen sind in Tab. 7.2 zusammengefaßt.

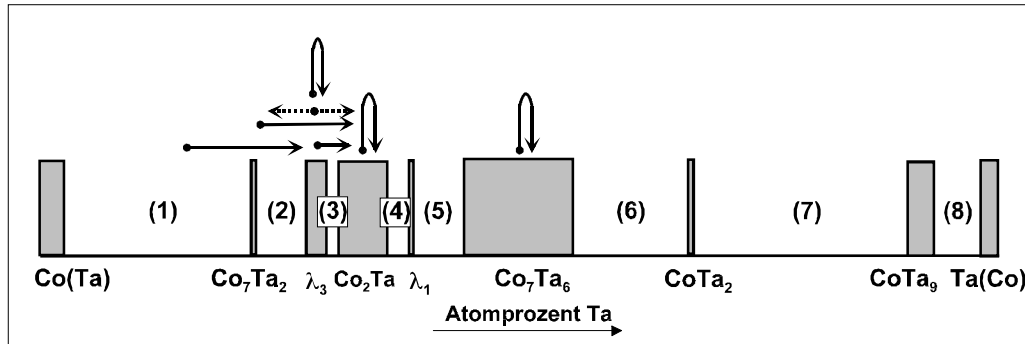
**Tab. 7.2** Experimente mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern (unter Ar mit 2% H<sub>2</sub>) von 800 °C nach 950 °C mit 1,5 bis 2,3 mg Iod / cm<sup>3</sup>; Dauer: 100 h; Einwaage ca. 300 mg

Zusammensetzung	Phase bzw. Mischungslücke	Analyse der Schmelzperle [at.% Ta]	EDX-Analyse der abgeschiedenen Kristalle [at.% Ta]	transportierte Phase <sup>a)</sup>	Transportrate [mg/h]
Ta <sub>0.18</sub> Co <sub>0.82</sub>	Ml(1)	25 36	15 28	Ta <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> ? λ <sub>3</sub>	0,46
Ta <sub>0.22</sub> Co <sub>0.78</sub>	Ta <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	28 31	33 34	TaCo <sub>2</sub>	0,6
Ta <sub>0.28</sub> Co <sub>0.72</sub>	(λ <sub>3</sub> )	36 37	20; 25 34	Ta <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> ?; λ <sub>3</sub> ? TaCo <sub>2</sub>	0,5
Ta <sub>0.28</sub> Co <sub>0.72</sub>	(λ <sub>3</sub> )	-	29 29	λ <sub>3</sub>	0,4
Ta <sub>0.33</sub> Co <sub>0.67</sub>	TaCo <sub>2</sub>	42	35 36	TaCo <sub>2</sub>	0,66
Ta <sub>0.33</sub> Co <sub>0.67</sub>	TaCo <sub>2</sub>	42	35 37	TaCo <sub>2</sub> (λ <sub>1</sub> ) !	0,5
Ta <sub>0.47</sub> Co <sub>0.53</sub>	Ta <sub>7</sub> Co <sub>6</sub>	59 51	44 46	Ta <sub>7</sub> Co <sub>6</sub>	0,44

<sup>a)</sup> Phasen den EDX-Analysen zugeordnet ; ! = Einkristalluntersuchung

Erwartungsgemäß führt auch hier ein Co-reicher Bodenkörper (Ta < 33 at.%) zur überwiegenden Bildung von TaCo<sub>2</sub> (λ<sub>2</sub>). Der Bodenkörper mit 47 at.% Ta begünstigt wohl die Abscheidung der Phase Ta<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>. Präparativ zugänglich waren nur Ta-ärmere Bodenkörper als einschließlich Ta<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>, weil die maximal mögliche Ofentemperatur von 1700 °C das Aufschmelzen Ta-reicherer Zusammensetzungen nicht ermöglichte.

Abb. 7.4 gibt den Einfluß des Bodenkörpers schematisch wieder. Die den EDX-Analysen zugeordneten Phasen werden zur Bewertung der Senkenbodenkörper herangezogen. Eine eindeutige röntgenographische Phasenanalyse konnte wegen der Härte der Kristalle nicht durchgeführt werden.

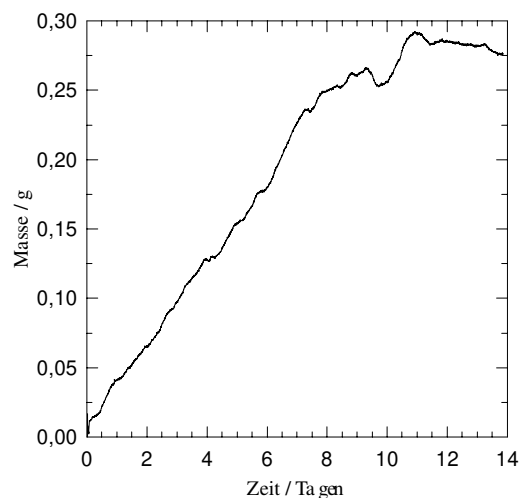


**Abb. 7.4** Schematische Wiedergabe der Transportexperimente mit aufgeschmolzenen Bodenkörpern (aus Tab. 7.2). Die Pfeile sollen nur die Richtung des Transportes aufzeigen, denn eine eindeutige Phasenanalyse der Senkenbodenkörper liegt nicht vor.

#### 7.4 Transportwaage-Untersuchung

Ein orientierendes Transportwaage-Experiment mit einem Ta/Co-Bodenkörper zeigte, daß in diesem System ein oszillierendes Transportverhalten, wie es im System Cr/Ge gefunden wurde, nicht vorherrscht (vgl. Kap. 6.6). Die verwendete Zusammensetzung entspricht der Mischungslücke (2) und wurde vor Versuchsbeginn ca. 14 Tage bei 800 °C mit Iod getempert, und anschließend ein achttägiger Klartransport zur Entfernung von Kristallisationskeimen im Senkenraum von 900 °C nach 750 °C durchgeführt. Schon kurze Zeit nach dem Einbringen in einen Temperaturgradienten von 800 °C nach 950 °C (Zwei-Temperaturzonen-Ofen) setzte ein stationärer Transport ein, erkennbar an der gleichmäßigen Steigung der Meßkurve.

**Abb. 7.5** Transportwaage-Protokoll eines getemperten Bodenkörpers mit 24 at.% Ta (2) von 800 °C nach 950 °C. Nach ca. 11 Tagen war der Bodenkörper vollständig transportiert.



Nach ca. 11 Tagen endet der Transport mit dem vollständigen Aufbrauchen des Quellenbodenkörpers (271 mg), und die Steigung der Kurve geht gegen Null.

## 7.5 Kristallographische Daten

Die mit Hilfe von IPDS und Vierkreisdiffraktometer sowie Röntgen-Pulver-Diffraktometer ( $\text{Ta}_9\text{Co}$ ) erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tab. 7.3 zusammengefasst. Die, die bekannten Daten bestätigenden Messungen werden in normaler Schrift, die der neuen Phasen in fetter und die Literaturdaten in kursiver Schrift wiedergegeben.

**Tab. 7.3** *Kristallographische Daten der neuen, neu bestimmten und bekannten (kursive Schrift) intermetallischen Phasen und Mischkristalle im System Ta/Co*

Phase	at.% Ta	Strukturtyp	Achsen [nm]			Literatur
			a	b	c	
Co	0-4	Cu	<i>0,3561</i>	-	-	HULL (1921)
$\text{Ta}_2\text{Co}_7^{\text{a)}$	22,2	?	<i>0,9389</i>	-	<i>1,555</i>	BARABAS(1986)
$(\lambda_3)$	27,5-29	$\text{MgNi}_2$	<i>0,4747-0,473</i>	-	<i>1,547-1,543</i>	BARABAS (1986)
$\text{TaCo}_2 (\lambda_2)$	29,5-36	<b>TbFe<sub>2</sub></b> <sup>b)</sup>	<b>0,52</b>	-	<b>1,28</b>	Dwight (1974)
		$\text{MgCu}_2$	0,667	-	-	
		$\text{MgCu}_2$	<i>0,6807-0,671</i>	-	-	BARABAS (1986)
$(\lambda_1)$	ca. 37	$\text{MgZn}_2$	0,477 <i>0,4838</i>	-	0,771 <i>0,7835</i>	BARABAS (1986)
$\text{Ta}_7\text{Co}_6$	44-56	$\text{W}_6\text{Fe}_7$	<i>0,4928</i>	-	<i>2,644</i>	BARABAS (1986)
$\text{Ta}_2\text{Co}$	66,7	$\text{CuAl}_2$	<i>0,6140</i>	-	<i>0,4858</i>	BARABAS (1986)
$\text{Ta}_4\text{Co}$ bis $\text{Ta}_9\text{Co}$	ca. 90	<b>kub. P ?</b>	<b>ca. 0,871(3)</b>	-	-	
Ta	95(?) - 100 <sup>c)</sup>	W	<i>0,33029</i>	-	-	Burger (1934)

<sup>a)</sup> Ni-analoge Phase ( $\text{Ta}_2\text{Ni}_7$ ) im System Ta/Ni gefunden

<sup>b)</sup> Der sich aus dem normalen  $\text{MgCu}_2$ -Typ ableitende  $\text{TbFe}_2$ -Typ ist fehlgeordnet durch eine Verzerrung entlang der [111]-Richtung

<sup>c)</sup> Angabe aus [BARABAS (1986)] mit 80-100 at.% Ta als Phasenbreite des Ta-Mischkristalls (siehe Phasendiagramm) ist wahrscheinlich wegen der neuen Phase  $\text{Ta}_9\text{Co}$  falsch.

## 7.6 Thermodynamische Daten

Der Versuch, mit den vorhandenen thermodynamischen Daten (Tab. 7.4) eine beschreibende Modellrechnung durchzuführen, mißlang. Zu dominierend wäre der Transport von Ta über den des Co gewesen. Eine gemeinsame Abscheidung im Sinne der durchgeführten Experimente ließ sich nicht modellieren. Vermutlich sind die thermodynamischen Daten der Iodide des Tantal  $\text{TaI}_{1,g}$ ,  $\text{TaI}_{2,g}$ ,  $\text{TaI}_{3,g}$ ,  $\text{TaI}_{4,g}$  zu schlecht bestimmt worden. Selbst für festes  $\text{TaI}_{5,g}$  liegen keine einheitlichen Enthalpien vor. In der folgenden Tabelle (Tab. 7.4) sind die aus Transportexperimenten, theoretischen Berechnungen sowie Abschätzungen gewonnenen und dann publizierten thermodynamischen Daten zusammengefaßt.

**Tab. 7.4** Thermodynamische Daten der Tantaliodide aus verschiedenen Quellen

Substanz	$\Delta H^\circ_{298}$	$S^\circ_{298}$	Literatur	$\Delta H^\circ_{298}$	$S^\circ_{298}$	Literatur
	[kJ/mol]	[J/(K mol)]		[kJ/mol]	[J/(K mol)]	
$\text{TaI}_{1,g}$				407	310	DITTMER (1985)
$\text{TaI}_{2,g}$	58,5	358,2	GARVRILOV (1983)	184,6	383	DITTMER (1985)
$\text{TaI}_{3,g}$	-58,5	431,4	GARVRILOV (1983)	71,4	435	DITTMER (1985)
$\text{TaI}_{4,g}$	-117	499,1	GARVRILOV (1983)	-11,8	475	DITTMER (1985)
$\text{TaI}_{5,g}$	-315	541,3	GARVRILOV (1983)	-202	546	DITTMER (1985)
$\text{TaI}_{5,g}$	-197	472,3	BARIN (1989)			
$\text{TaI}_{5,g}$	-192,7	532	KNACKE (1991)			
$\text{TaOI}_g$				-518	326	DITTMER (1985)
$\text{TaOI}_{2,g}$				-738	384	DITTMER (1985)
$\text{TaOI}_{3,g}$				-938	430	DITTMER (1985)
$\text{TaO}_2\text{I}_g$				-1273	320	DITTMER (1985)

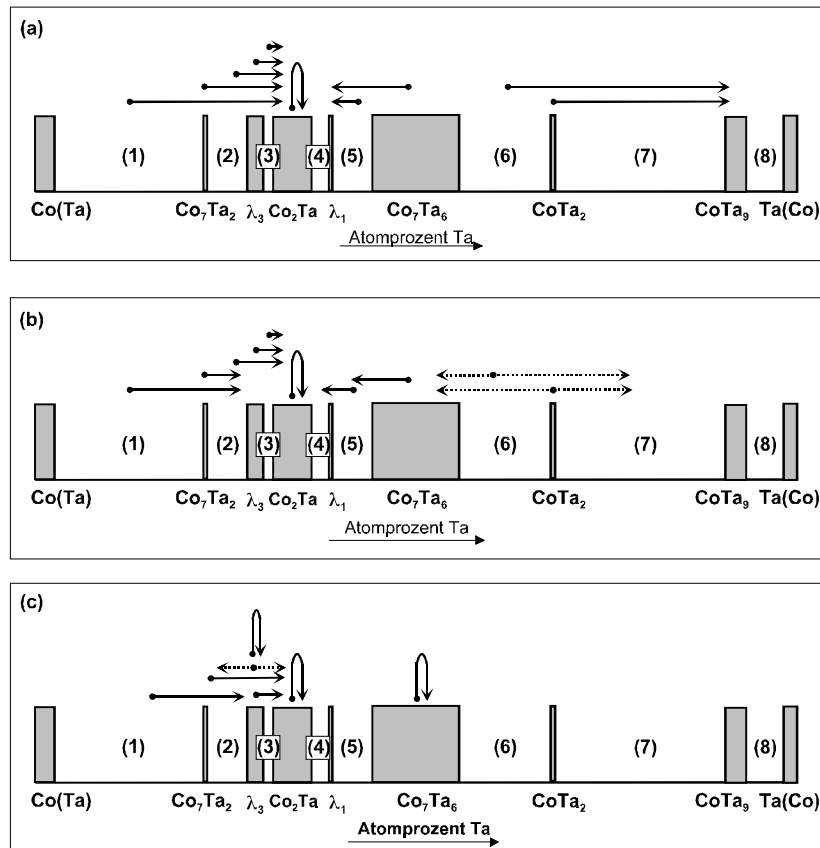
## 7.7 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Transportreaktionen mit getemperten und aufgeschmolzenen Bodenkörpern haben deutlich gemacht, daß über die Gasphase eine Vielzahl an intermetallischen Verbindungen im System Ta/Co dargestellt werden können. Iod diente als Transportmittel in einer exothermen Transportreaktion, in der Regel von 800 °C nach 950 °C. Es konnte gezeigt werden, daß die Bodenkörper-Zusammensetzung als Steuerungs-Instrument zur (gezielten) Präparation intermetallischer Phasen anwendbar ist.

Das bestehende Wissen über existierende intermetallische Phasen im System Ta/Co konnte durch eine systematische Untersuchung des Bodenkörper-Einflusses erweitert werden. So ist die Phase  $\lambda_1$  auch unterhalb von 1130 °C bis mindestens 950 °C (siehe Abb. 7.1) existent. Von der Phase  $\text{TaCo}_2$  ( $\lambda_2$ ) existiert eine Modifikation, die im **TbFe<sub>2</sub>-Typ** auftritt und sich gegenüber dem  $\text{MgCu}_2$ -Typ durch eine Fehlordnung entlang der [111]-Richtung auszeichnet. Es konnte eine bisher unbekannte Phase der Zusammensetzung von ca. 80 at.% bis 95 at.% Ta, die als **Ta<sub>9</sub>Co** bezeichnet werden soll, gefunden werden. Ein eindeutiger Nachweis der Phasen  $\text{Ta}_2\text{Co}$  ( $\lambda_2$ ) und  $\text{Ta}_2\text{Co}_7$  anhand einer Einkristall-Aufnahme war wegen des polykristallinen Auftretens [vgl. Abb. 7.3(d)] der Phasen nicht möglich. Guinier-Pulver-Aufnahmen zur Charakterisierung erwiesen sich wegen der großen Härte der Kristalle als ebenfalls schwierig und konnten in der Regel nur von zu dünnen Schichten verwachsenen Kristallen angefertigt werden, so daß der "Nachweis" der Phasen  $\text{Ta}_2\text{Co}$ ,  $\text{Ta}_7\text{Co}_6$  und  $\text{Ta}_2\text{Co}_7$  nur anhand von EDX-Analysen möglich war.

Der Vergleich der mit unterschiedlichen Bodenkörpern (Abb. 7.6) erzielten Ergebnisse machte eine schlechte Übereinstimmung der Transportergebnisse mit getemperten und aufgeschmolzenen Bodenkörpern deutlich. Dieses Ergebnis wurde erwartet, weil die Schmelzperlen Entmischungerscheinungen zeigten, und somit kein homogener Bodenkörper erhalten wurde. In Abb. 7.6 werden einige Ergebnisse mit gestrichelten Pfeilen wiedergegeben, weil sich drei verschiedene intermetallische Phasen im Verlauf des Experiments gebildet haben. Thermodynamisches Gleichgewicht kann somit während der Dauer dieser Experimente nicht vorgelegen haben, denn es haben sich mehr als die nach der Gibbschen Phasenregel geforderten zwei koexistierenden Phasen gebildet. Wahrscheinlich hat sich der Quellenbodenkörper in seiner Zusammensetzung durch den inkongruenten Transport verändert. Bei Verlassen des Phasengebietes oder der Mischungslücke ändern sich die Aktivitäten im Bodenkörper sprunghaft. Eine dritte Phase kann so ggf. abgeschieden werden. Die

Auswirkung der Aktivität auf den Senkenbodenkörper sind ausführlich in Kap. 4.7 diskutiert worden.



**Abb. 7.6** Einfluß des Bodenkörpers: Vergleich der Transportexperimente: (a) mit getemperten Metall-Pulvern (Guinier-Phasenanalyse); (b) mit getemperten Metall-Pulvern (EDX-Analyse); (c) mit aufgeschmolzenen Metallen (EDX-Analyse)

Die Beurteilung des Senkenbodenkörpers anhand der EDX-Analysen und der Guinier-Pulver-Aufnahmen erwies sich als unterschiedlich. Mit den Pulver-Aufnahmen konnten wegen der schlechten Mörserbarkeit häufig nur die Hauptanteile identifiziert werden, während mit der EDX-Methode auch Nebenbestandteile durch die Oberflächenanalyse gefunden werden.

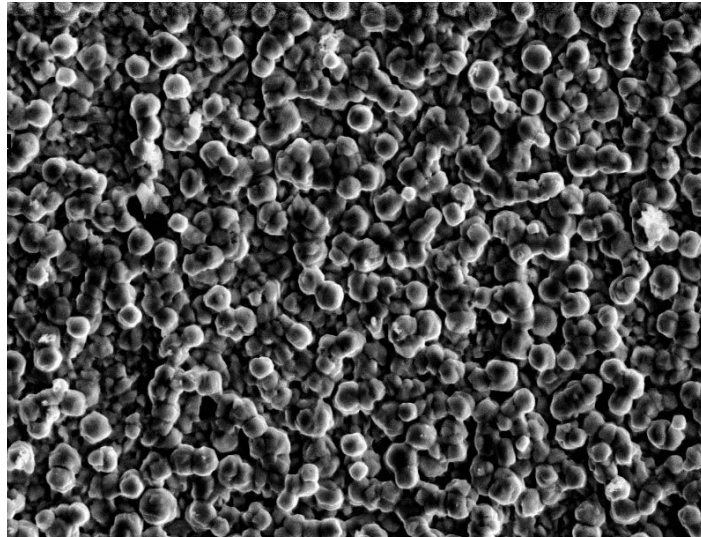
Besonders auffällig ist, daß die Phase TaCo<sub>2</sub> besonders stabil zu sein scheint und von Co-reicheren Bodenkörpern bevorzugt abgeschieden wird. Für die erhöhte thermodynamische Stabilität spricht auch der kongruente Transport der Phase TaCo<sub>2</sub> (λ<sub>2</sub>) als

Quellenbodenkörper. Thermodynamische Daten, die dies bestätigen können, wurden bisher nicht publiziert.

## 7.8 Literatur zum System Ta/Co

- |                  |   |
|------------------|---|
| BARABAS (1986)   | O. M. BARABAS, YU. N. KOVAL: "Crystal Structures of Metals and Alloys", <i>Naukova Dumka</i> , Kiev, (1986) 247-248   |
| BARIN (1989)     | I. BARIN: "Thermodynamical Data of pure Substances", 1. Aufl., VCH, Weinheim (1989)   |
| BURGER (1934)    | BURGER, BASART, <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> , <b>216</b> (1934) 223  |
| DITTMER (1985)   | G. DITTMER, U. NIEMANN: "Heterogeneous Reactions and Chemical Transport of Tantalum with Chlorine and Bromine", <i>Philips J. Res.</i> <b>40</b> , (1985) 55-71   |
| DWIGHT (1974)    | A.E. DWIGHT, C.W. KIMBALL: "TbFe <sub>2</sub> , a rhombohedral Laves phase", <i>Acta Cryst. B</i> <b>30</b> (1974) 2791-2793  |
| GARVRILOV (1983) | I.I. GARVRILOV, A.I. EVSTYUKHIN, V.A. SHULOV, M.M. KOZLOV: "Thermodynamics and Kinetics of the Chemical Transport of Tantalum in the Tantalum-Iodine System", <i>Russian J. of Physical Chemistry</i> , <b>57</b> (6), (1983) |
| HULL (1921)      | J. HULL, <i>Phys. Rev.</i> , <b>17</b> (1921) 571   |
| KNACKE (1991)    | O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKI, K. HESSELMANN: "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer Verlag 2nd edition (1991)  |
| MASSALSKI (1990) | MASSALSKI: "Binary Alloy Phase Diagrams", ASM International (1990)  |





Transportexperimente im binären  
System Tantal /Germanium  
mit Iod als Transportmittel

## 8 Chemischer Transport im System Ta/Ge

### 8.1 Überblick

Im System Ta/Ge waren bisher nur die Phasen  $Ta_3Ge$ ,  $Ta_5Ge_3$  und die Phase  $TaGe_2$  bekannt. Ein Phasendiagramm wurde wegen des Fehlens vollständiger Daten (Schmelzpunkte, Entmischungstemperaturen, Phasenbreiten usw.) nicht publiziert. Die Hochtemperaturmodifikation von  $Ta_3Ge$  ( $\beta$ - $Ta_3Ge$ ) ist oberhalb von 1550 °C stabil [WILLE (1982)]. Die ebenfalls bekannte Hochtemperaturmodifikation von  $Ta_5Ge_3$  durchläuft bei 1100 °C eine polymorphe Umwandlung von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Modifikation. Neben diesen bekannten Phasen wird die Existenz der Phasen  $Ta_2Ge$  mit 66,6 at.% Ta und  $Ta_3Ge$  mit 83,3 at.% Ta vermutet, kristallographische Daten sind aber nicht bekannt. Die Löslichkeit von Ta in Ge ist bei 910 °C mit 0,045 at.% Ta gering und nimmt mit sinkender Temperatur weiter ab [SANDULOVA (1959)]. Informationen über die Löslichkeit von Ge in Ta sind nicht vorhanden.

### 8.2 Experimente mit getemperten Bodenkörpern

Zur Untersuchung des Einflusses des Bodenkörpers auf den abgeschiedenen Senkenbodenkörper wurden unterschiedliche Bodenkörper-Zusammensetzungen verwendet. Sie entsprechen sowohl den bekannten Phasen als auch den Mischungslücken. Alle Bodenkörper wurden von Beginn der Transportexperimente mindestens 10 Tage isotherm bei 800 °C in Gegenwart von Iod als Mineralisator getempert. Die Verbindungsbildung durch die Temperung wurde anschließend sowohl mit EDX-Analysen als auch anhand von Guinier-Pulveraufnahmen kontrolliert (siehe Tab. 8.1). Diese homogenen Bodenkörper wurden dann mit Iod als Transportmittel exotherm von 800 °C nach 950 °C transportiert. Es zeigte sich, daß die Bodenkörper-Zusammensetzung den Transport steuert: Ein sehr Ta-reicher Bodenkörper (> 62,5 at.% Ta) führt zur Bildung einer sehr Ta-reichen Phase. Ein Ge-reicher Bodenkörper bildet eine Ge-reiche Phase bzw. einen Ge-reichen Mischkristall durch die Transportreaktion. Tab. 8.1 faßt alle Parameter und Analysen der Transportexperimente zusammen.

**Tab. 8.1** Transportexperimente mit getemperten Ta/Ge-Bodenkörpern unterschiedlicher Zusammensetzung von 800 °C nach 950 °C, Einwaage ca. 0,7 bar Iod bei 900 °C ; Dauer: 336h

Bodenkörper [mg]	Phase bzw. Mischungs- lücke	Guinier-Pulver- Aufnahme nach Temperung [Phase]	EDX-Analyse des Senkenboden- körpers [at.% Ta]	Guinier-Pulver- Aufnahmen des Senkenboden- körpers	Transport- rate [mg/h]
Ta <sub>0,2</sub> Ge <sub>0,8</sub> 134 mg	(6)	Ge TaGe <sub>2</sub>	0	-	0,063
Ta <sub>0,345</sub> Ge <sub>0,655</sub> 184 mg	TaGe <sub>2</sub>	TaGe <sub>2</sub>	33 36	-	0,02
Ta <sub>0,42</sub> Ge <sub>0,58</sub> 202 mg	(5)	TaGe <sub>2</sub> Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	28 30,6	-	0,016
Ta <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> 202 mg	(5)	TaGe <sub>2</sub> Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	24 <sup>a)</sup> , 30 34; 35,8	-	0,0143
Ta <sub>0,55</sub> Ge <sub>0,45</sub> 201 mg	(5)	TaGe <sub>2</sub> Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	29;30 33; 35	-	0,017
Ta <sub>0,625</sub> Ge <sub>0,375</sub> 214 mg	Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	53 <sup>a)</sup> ; 58 61; 65 67; 75	Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	0,53
Ta <sub>0,69</sub> Ge <sub>0,31</sub> 213mg	(4)	-	63; 65 67	Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	0,46
Ta <sub>0,75</sub> Ge <sub>0,25</sub> 214 mg	TaGe <sub>3</sub>	-	62 63	Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	0,52
Ta <sub>0,82</sub> Ge <sub>0,18</sub> 208 mg	"Ta <sub>5</sub> Ge"	-	71; 75 80; 82 83; 86	Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	0,48
Ta <sub>0,92</sub> Ge <sub>0,08</sub> 250 mg	"Ta <sub>9</sub> Ge"	"Ta <sub>9</sub> Ge" <sup>c)</sup>	87 100	"Ta <sub>9</sub> Ge"	0,56

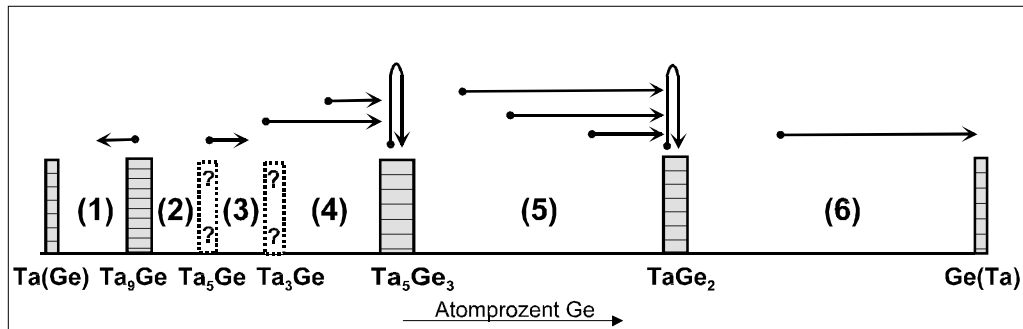
<sup>a)</sup> Werte können keiner Phase zugeordnet werden

<sup>b)</sup> Aufgrund der analytischen Zusammensetzung unerwartete Phase!

<sup>c)</sup> exakte Phasenbestimmung fehlt noch!

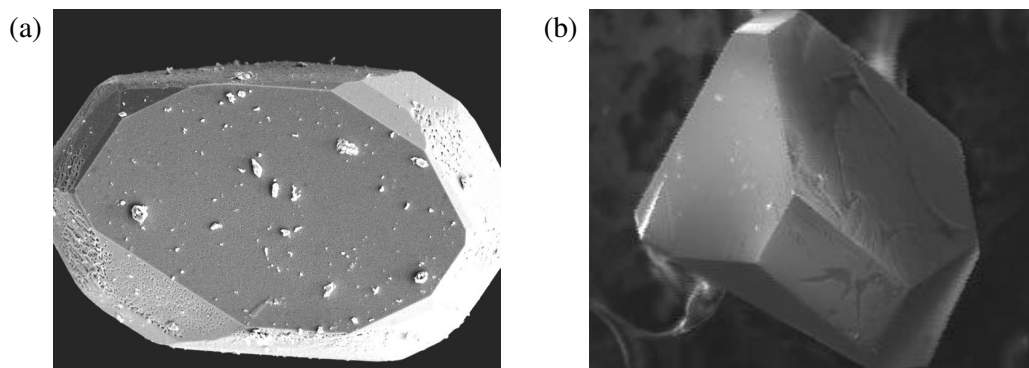
In Abb. 8.1 wird der Einfluß des Bodenkörpers (Tab. 8.1) schematisch zusammengefaßt. Der Pfeilanzfang markiert die eingewogene Bodenkörper-Zusammensetzung, die Pfeilspitze die Zusammensetzung (EDX-Analyse) der abgeschiedenen Kristalle. Weil bisher noch keine Phasenbreiten bekannt sind, die Kristalle aber überwiegend Phasenbreiten zu haben

scheinen (siehe Analysen Tab. 8.1), werden die bekannten und vermuteten Phasen als Blöcke wiedergegeben.

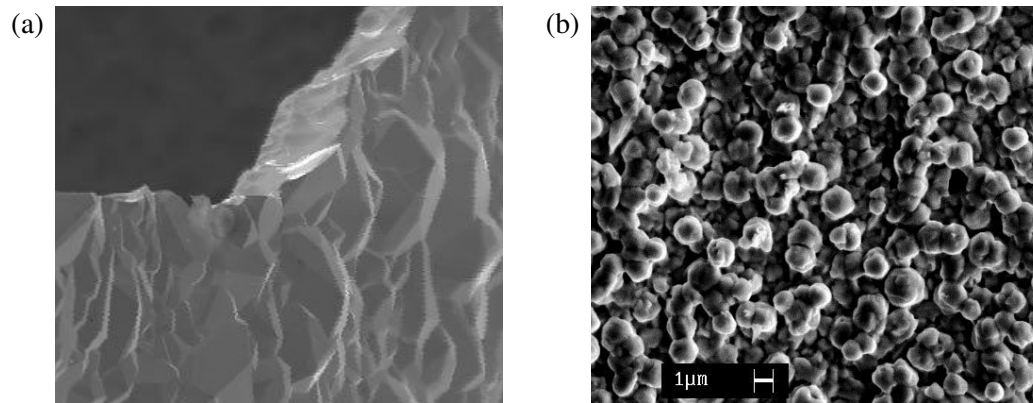


**Abb. 8.1** Einfluß des Bodenkörpers: Schematische Wiedergabe der Transportexperimente von 800 °C nach 950 °C mit getemperten Bodenkörpern (Tab. 8.1). Die EDX-Analysen der Senkenbodenkörper werden zur Charakterisierung der abgeschiedenen Kristalle verwendet. Die bekannten und vermuteten Phasen werden als Blöcke wiedergegeben.

Die Phasen Ge(Ta) und TaGe<sub>2</sub> traten immer wohlkristallin auf [Abb. 8.2(a) und (b)], während die Phase Ta<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> und Ta-reichere Kristalle (75 at.%, 83 at.% und 100 at.% Ta) sich immer als dünne Schichten im Senkenraum bildeten [Abb. 8.3(a) und (b)]. Sowohl bei der Temperung als auch bei einigen Experimenten bildeten sich im Senkenraum transparente Säulen, die als Tantalpentoxid identifiziert wurden.



**Abb. 8.2** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme typischer Senkenbodenkörper: (a) zeigt einen Kristall der Phase TaGe<sub>2</sub> mit der analytischen Zusammensetzung 30 at.% Ta und 70 at.% Ge; (b) einen Ge(Ta)-Mischkristall

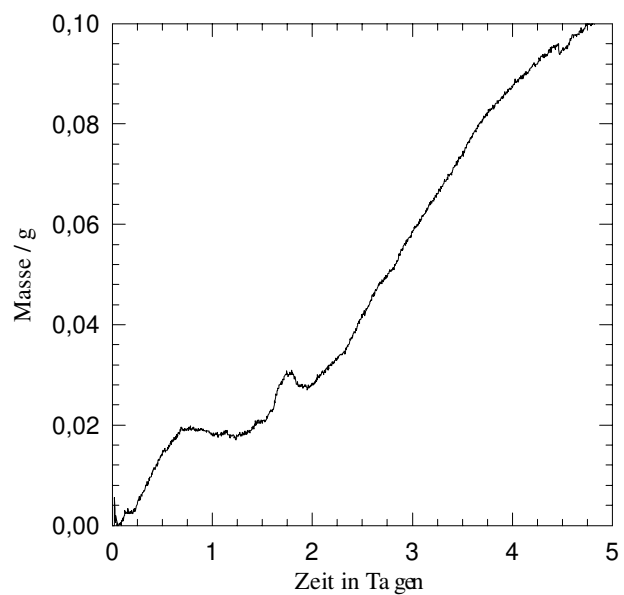


**Abb. 8.3** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme typischer Senkenbodenkörper: (a) zur Schicht verwachsene Kristalle der Phase  $Ta_5Ge_3$ ; (b) zur Schicht verwachsene Ta-Kristalle

### 8.3 Transportwaage-Untersuchung

Mit einem Ta/Ge-Bodenkörper wurde nur ein orientierendes Transportwaage-Experiment mit der Phase  $TaGe_2$  von  $780\text{ °C}$  nach  $880\text{ °C}$  mit Iod als Transportmittel durchgeführt. Ein "erster" Transport setzte gleich nach dem Einbringen in den Ofen ein und endete nach 18 h. Nach ca. 36 h begann dann einen stationären Transport.

**Abb. 8.3** Transportprotokoll der Phase  $TaGe_2$  mit Iod von  $780\text{ °C}$  nach  $880\text{ °C}$ .



Eine Interpretation und damit Zuordnung dieser zeitlichen Abschnitte zur Abscheidung einer oder mehrerer Phasen nacheinander ist wegen fehlender weiterer Untersuchungen nicht möglich. Das auftretende Zwischenmaximum nach 1,8 Tagen kann nicht erklärt werden. Es zeigt sich jedoch kein "Oszillieren" wie es im System Cr/Ge (Kap. 5.8) beobachtet wurde.

#### 8.4 Kristallographische Daten

Die mit Hilfe von IPDS und Vierkreisdiffraktometer erhaltenen kristallographischen Daten sind in Tab. 8.4 zusammengefaßt. Eigene Messungen werden in normaler, neue Phasen in fetter Schrift wiedergegeben. In kursiver Schrift sind die Literaturdaten angegeben.

**Tab. 8.2** *Kristallographische Daten der neuen, neu bestimmten und bekannten (kursive Schrift) Intermetallischen Phasen und Mischkristalle im System Ta/Ge*

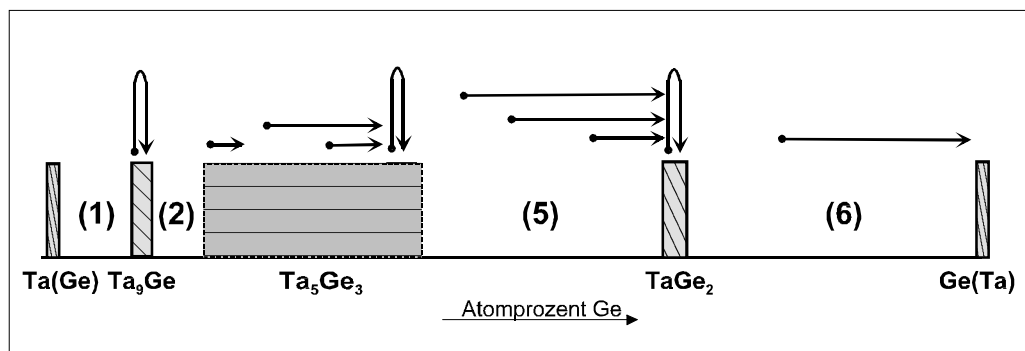
Phase	Kristallographische Angaben für [at.% Ta]	Strukturtyp	kristallographische Achsen [nm]			Bravais-Typ	Literatur
			a	b	c		
Ge			0,5655(3) <i>0,56574</i>	- -	- -	kub. F	STANMINS (1952)
TaGe <sub>2</sub>	30	CrSi <sub>2</sub>	0,496 0,495 <i>0,4938</i>	-	0,66 0,672 <i>0,673</i>	hex. P	KUBIAK (1972)
$\beta$ -Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	62,5	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>1,001</i>	-	<i>0,515</i>	tetr. P	NOWOTNY (1956)
$\alpha$ -Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	62,5	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	0,657 0,653 <i>0,659</i>	- - -	1,19 1,199 <i>1,201</i>	tetr.I	NOWOTNY (1956)
h-Ta <sub>3</sub> Ge	75	Fe <sub>3</sub> P	<i>1,0342</i>	-	<i>0,5215</i>	tetr. P	WILLERSTRÖM (1982)
l-Ta <sub>3</sub> Ge	75	Ti <sub>3</sub> P	<i>1,0271</i>	-	<i>0,5215</i>	tetr. P	WILLERSTRÖM (1982)
Ta <sub>5</sub> Ge	83,3	...	...	...	...	...	SANDULOVA (1959)
Ta <sub>9</sub> Ge <sup>b)</sup>	<b>ca. 90</b>	?	?	?	?	?	
Ta	100?	W	<i>0,33029</i>	-	-	kub.I	Nash (1991)

<sup>a)</sup> Oberhalb von 1100 °C existent

<sup>b)</sup> Strukturbestimmung wird noch bearbeitet, Pulverdiagramm im Anhang

## 8.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Experimente mit getemperten Bodenkörpern unterschiedlicher Zusammensetzung machen deutlich, daß es mit einer exothermen Transportreaktion von 800 °C nach 950 °C und Iod als Transportmittel möglich ist, alle im System Ta/Ge bei 950 °C bekannten und neue Verbindungen abzuscheiden. Die EDX-Analyse von 0 at.% Ta bis 100 at.% Ta machen dieses deutlich. Die Einkristall-Untersuchungen der Phasen Ge(Ta), TaGe<sub>2</sub> und Ta<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> bestätigen die bisher bekannten kristallographischen Informationen. Die EDX-Analysen ließen aufgrund der gemessenen Werte (71 at.%, 75 at.%, 80 at.%, 86 at.% Ta) ebenfalls den Transport der Phasen Ta<sub>3</sub>Ge und Ta<sub>5</sub>Ge erwarten, das Guinier-Pulver-Diagramm identifiziert diese Schichten aber als die Phase Ta<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>. Weitere Untersuchungen dieses Befundes sind daher noch notwendig. Aufgrund der bisherigen Analysen sollte die Phase Ta<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> bei 950 °C eine sehr große Phasenbreite von ca. 61 at.% bis 86 at.% Ta haben (siehe Abb. 8.4). Ebenso deuten die EDX-Analysen von (Ein-) Kristallen der Phase TaGe<sub>2</sub> auf eine Phasenbreite von ca. 30 at.% bis 36 at.% Ge hin. Guinier-Pulver-Aufnahmen der getemperten Quellenbodenkörper zeigen die Existenz einer neuen Phase mit ca. 90 at.% Ta, die **Ta<sub>9</sub>Ge** bezeichnet werden soll, an. Die Struktur konnte noch nicht gelöst werden.



**Abb. 8.4** Einfluß des Bodenkörpers der Transportexperimente von 800 °C nach 950 °C mit getemperten Bodenkörpern (Tab. 8.1). Guinier-Pulver-Aufnahmen der Ta-reichen Senkenbodenkörper zeigen, daß die Phase Ta<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> eine sehr große Phasenbreite hat.

Auffällig sind die sehr niedrigen Transportraten bei den Transportexperimenten, bei denen sich TaGe<sub>2</sub> und Ge(Ta) gebildet haben. Weil eine Modellrechnung wegen fehlender thermodynamischer Daten der Tantaliodide (siehe Kap. 7) nicht möglich ist, kann dieser Befund nicht interpretiert werden. Besonders bei Verwendung Ta-reicher Bodenkörper war die

Bildung transparenter Kristalle festzustellen, die als  $Ta_2O_5$  identifiziert wurde. Dieses hat zu einer leichten Veränderung der Quellenbodenkörper-Zusammensetzung durch  $Ta_2O_5$ -Bildung geführt.

## 8.6 Literatur zum System Ta/Ge

- |                    |   |
|--------------------|---|
| KUBIAK (1972)      | R. KUBIAK, R. HORYN, H. BRODA, K. LUKASZEWICZ, <i>Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.</i> <b>20</b> (1972) 429-436   |
| MASSALSKI (1990)   | MASSALSKI, "Binary Alloy Phase Diagrams", ASM International (1990)  |
| NOWOTNY (1956)     | H. NOWOTNY, A.W. SEARCY, J.E. ORR, "Structures of some Germanides of Formula $M_5Ge_3$ ", <i>J. Phys. Chem.</i> <b>60</b> (1956) 677-678                                  |
| SANDULOVA (1959)   | A.V. SANDULOVA, Y.L. HE, <i>Dokl. Akad. Nauk SSSR</i> , <b>128</b> (1959) 329-332; Übersetzung: <i>Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.</i> <b>128</b> (1959) 763-765 |
| STANMINS (1952)    | STANMINS, AKU, <i>J. Appl. Phys.</i> , <b>23</b> (1952) 330   |
| WILLERSTRÖM (1982) | J.-O. WILLERSTRÖM, "The Phase Transformation in $Ta_3Ge$ :I", <i>J. Less-Common Met.</i> , <b>86</b> (1982) 85-104  |
| WILLERSTRÖM (1982) | J.-O. WILLERSTRÖM, "The Phase Transformation in $Ta_3Ge$ :II", <i>J. Less-Common Met.</i> , <b>86</b> (1982) 105-114  |



## 9 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Weg zu finden, um über den chemischen Transport **alle** im jeweiligen System **stabilen intermetallischen Phasen aus der Gasphase abzuscheiden**. Die chemischen Transportexperimente in den Systemen Ta/Co, Ta/Ni, Ta/Ge und Cr/Ge mit Iod als geeignetem Transportmittel haben deutlich gemacht, daß dies durch die Variation der Bodenkörper-Zusammensetzung **gezielt und reproduzierbar** möglich ist. Erreicht wird dies durch den steuernden Einfluß des Bodenkörpers: Über seine freie Bildungsenthalpie sind die Aktivitäten der Elemente in der Verbindung (intermetallischen Phase und Mischkristall) definiert, die direkt die Gasphasenlöslichkeit der Metalle beeinflusst. Die Variation der Temperatur und des Transportmitteldruckes erwiesen sich dagegen als hierzu nicht geeignet. Als Bodenkörper wurden getemperte oder aufgeschmolzene binäre Metallgemische verwendet, deren Zusammensetzungen sowohl den bekannten Phasen als auch Mischungslücken entsprachen. Die Bodenkörper mit Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücken bieten die Möglichkeit, die Aktivitäten der Elemente im Bodenkörper während der Experimente konstant zu halten. Dies ist möglich, weil die Aktivitäten innerhalb der Mischungslücke keine Funktion der Zusammensetzung sind.

Theoretisch ließ sich diese **eindeutige Beziehung** zwischen einem Quellenbodenkörper mit bekannten Aktivitäten seiner Elemente und der dann aus der Gasphase abgeschiedenem Senkenbodenkörper **durch eine Modellrechnung** ( $K_p$ -Methode) **im System Cr/Ge bestätigen**.

Bei der Anwendung des oben beschriebenen Weges war es durch systematische Veränderung der Bodenkörper-Zusammensetzung möglich, folgende neue Verbindungen zu charakterisieren: Im System Ta/Ni wurden die Phasen **Ta<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>** und **Ta<sub>9</sub>Ni** entdeckt. Das System Ta/Co muß durch eine Modifikation der Phase TaCo<sub>2</sub>, die im **TbFe<sub>2</sub>-Typ** auftritt und die Phase **Ta<sub>9</sub>Co** erweitert werden. Im System Ta/Ge tritt ebenfalls eine Phase **Ta<sub>9</sub>Ge** auf. Drei dieser oben genannten neuen Verbindungen wurden im hochschmelzenden Bereich der Systeme entdeckt, wo klassische Verfahren wie das Aufschmelzen im Lichtbogen versagen. Dies unterstreicht nochmals die

Wichtigkeit des chemischen Transportes bei der Untersuchung hochschmelzender Systeme. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil des chemischen Transportes besteht insbesondere durch die Möglichkeit, einkristallines Material peritektischer und dystektischer Verbindungen sowie von Mischkristallen weit unterhalb ihrer Schmelzpunkte zu erhalten. Verbunden mit einer guten Analytik kann dies zukünftig zu einer sehr genauen Charakterisierung (Phasenbreiten, Schmelzpunkte usw.) intermetallischer Systeme beitragen. Die Ausweitung des chemischen Transportes auf kompliziertere Mehrelement-Systeme wird in Zukunft das bestehende Wissen, nicht nur über intermetallische Verbindungen, erheblich erweitern. Aktuell wird hieran schon gearbeitet.

## 10 Anhang

### 10.1. Strukturaufklärung der Phase Ta<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>:

In Tab.10.1 sind alle zur Einkristall-Untersuchung verwendeten Parameter, die verwendeten Hilfsmittel und zur Auswertung herangezogenen Daten zusammengestellt.

**Tab. 10.1** Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturbestimmung der Phase Ta<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> :

<b>Kristalldaten:</b>		<b>Datenerfassung:</b>	
Empirische Formel	Ta <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Diffraktometer	Siemens-Stoe AED2
Formelgewicht	772.87	Temperatur (K)	298
Kristallsystem	orthorhombisch	Strahlung [Angström]	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Raumgruppe	C m c m (No. 63)	2-Theta Min-Max [Deg]	6.8, 64.0
a, b, c [Angström]	8.123(2), 4.525(1), 11.918(3)	Scan-Typ	omega-2theta
alpha, beta, gamma [deg]	90 90 90	Datensatz	-12: 12 ; -6: 6 ; -17: 17
Zellvolumen V [Ang <sup>3</sup> ]	438.1(2)	Erfaßte Daten	2994
Z	1	<b>Verfeinerung:</b>	
D(obs), D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	0.000, 11.72	verwendetes Programm	SHELXL-93 [SHELDRICK (1986)]
F(000) [Electrons]	1368	Nref, Npar	420, 14
μ(MoK <sub>α</sub> ) [ /cm ]	788.8	R1, wR2, S	0.0948, 0.231, 1.47
Kristallgröße [mm]	0.15 x 0.11 x 0.08	w = 1/(sig <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.1*P) <sup>2</sup> + 100*P), mit P = (max*(Fo <sup>2</sup> )+2*Fc <sup>2</sup> )/3	
<b>Strukturlösung:</b>		Minimale und maximale Restdichte [e/Ang <sup>3</sup> ]	-14.4, 17.4
Direkte Methoden , verwendetes Programm	SHELXS-86 [SHELDRICK (1986)]		

**Tab. 10.1** (Fortsetzung) *Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturbestimmung:*

<b>Datenreduzierung:</b>		Beobachtete Daten [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	347
verwendetes Programm	Stoe REDU4 und SHELXL	Absorptionskorrektur	spherisch, $\mu^*R = 10$
Einzeldaten	420	Extinktionskorrektur, Parameter $x$ , mit:	0.00158
Durchschnittliche Symmetrieelemente, interner $R(I)$	0,17	$F_c'' = k * F_c * [1 + 0.001 * x * F_c^2 * \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$	

Die Struktur von  $Ta_2Ni_7$  ist isotyp zu  $Yb_2Ag_7$  [CORDIER (1991)]. Der  $R1$ -Wert (0,17) basiert auf 347 Reflexen mit  $F_o > 4 \sigma(F_o)$ . Der  $wR2$ -Wert basiert auf  $F^2$  aller 420 symmetrieunabhängigen Reflexe. Der schlechte  $R$ -Wert wird wahrscheinlich durch starke Absorptionseffekte bedingt. Eine numerische Absorptionskorrektur konnte nicht durchgeführt werden, weil Schwierigkeiten bei der Beschreibung der Kristallform auftraten. Um das Wandern der Temperaturparameter gegen Null zu verhindern, wurde eine sphärische Absorptionskorrektur gemacht. Eine Verfeinerung anisotroper Temperaturparameter war nicht möglich. In der Tab. 10.2 sind die durch Verfeinerung erhaltenen Atomkoordinaten und isotropen Temperaturparameter aufgelistet.

**Tab. 10.2** *Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter der Phase  $Ta_2Ni_7$* 

Atom	x	y	z	U(eq) [Å <sup>2</sup> ]
Ta(1)	0	0.7151(3)	0.11576(11)	0.0001(6)
Ni(1)	0	0.2075(14)	1/4	0.0009(12)
Ni(2)	0.2456(7)	0.4651(13)	1/4	0.0096(11)
Ni(3)	0.1596(4)	0.2136(7)	0.0753(3)	0.0012(8)

Der Temperaturfaktor hat für isotrope Atome die Form  $\exp(-T)$  mit  $T = 8 * (\Pi^2) * U * (\sin(\Theta)/\lambda)^2$  und für anisotrope Atome ein  $T = 2 * (\Pi^2) * \sum_{ij}(h(i) * h(j) * U(i,j) * a^*_{(i)} * a^*_{(j)})$ .  $a^*_{(i)}$  sind reziproke Achsenlängen und  $h(i)$  sind die Reflexindices.

In Tab. 10.3 werden die Bindungsabständen der Atome untereinander wiedergegeben.

**Tab. 10.3** Bindungsabstände

Ta1 -	Abstand	Ni1-	Abstand	Ni2 -	Abstand	Ni4 -	Abstand
Ni4_\$3	2.640 (0.004)	Ni2	2.311(0.007)	Ni2_\$12	2.264 (0.001)	Ni4_\$14	2.342 (0.007)
Ni4_\$16	2.640 (0.004)	Ni2_\$11	2.311(0.007)	Ni2_\$13	2.264 (0.001)	Ni1	2.453 (0.003)
Ni4_\$7	2.646 (0.003)	Ni2_\$9	2.340 (0.007)	Ni1	2.311 (0.007)	Ni2	2.474 (0.004)
Ni4_\$17	2.646 (0.003)	Ni2_\$12	2.340 (0.007)	Ni1_\$8	2.340 (0.007)	Ni2_\$12	2.489 (0.005)
Ni4_\$11	2.658 (0.003)	Ni4_\$11	2.453 (0.003)	Ni4	2.474 (0.004)	Ni4_\$11	2.593 (0.007)
Ni4	2.658 (0.003)	Ni4	2.453 (0.003)	Ni4_\$19	2.474 (0.004)	Ni4_\$15	2.637 (0.006)
Ni1_\$7	2.743 (0.005)	Ni4_\$19	2.453 (0.003)	Ni4_\$13	2.489 (0.005)	Ta1_\$3	2.640 (0.004)
Ni2	2.796 (0.005)	Ni4_\$5	2.453 (0.003)	Ni4_\$18	2.489 (0.005)	Ta1_\$1	2.646 (0.003)
Ni2_\$11	2.796 (0.005)	Ta1_\$1	2.743 (0.005)	Ta1	2.796 (0.005)	Ta1	2.658 (0.003)
Ni1	2.799 (0.005)	Ta1_\$4	2.743 (0.005)	Ta1_\$5	2.797 (0.005)	Ni4_\$13	2.698 (0.004)
Ni4_\$10	2.807 (0.004)	Ta1	2.799 (0.005)	Ta1_\$2	2.848 (0.005)	Ni4_\$12	2.698 (0.004)
Ni4_\$13	2.807 (0.004)	Ta1_\$5	2.799 (0.005)	Ta1_\$6	2.848 (0.005)	Ta1_\$2	2.807 (0.004)
-Ni(2)r	2.848(5)						
-Ni(2)w	2.848(5)						

10.2. Strukturaufklärung der Phase TaCo<sub>2</sub> im TbFe<sub>2</sub>-Typ

In Tab. 10. 4 sind alle zur Einkristall-Untersuchung verwendeten Parameter, die verwendeten Hilfsmittel und die zur Auswertung herangezogenen Daten zusammengestellt.

**Tab. 10. 4** *Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturbestimmung:*

<b>Kristalldaten:</b>		<b>Datenerfassung:</b>	
Empirische Formel	TaCo <sub>2</sub>	Diffraktometer	Siemens-Stoe AED2
Formelgewicht	298,8	Temperatur (K)	298
Kristallsystem	trigonal	Strahlung [Angström]	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Raumgruppe	R -3 m (No. 166)	2-Theta Min-Max [Deg]	10,5, 82,6
a, b, c [Angström]	4,739(6), 4,739(6), 11,618(8)	Scan-Typ	omega-2theta
alpha, beta, gamma [deg]	90 90 120	Datensatz	-8: 8 ; -8: 8 ; -21: 21
Zellvolumen V [Ang <sup>3</sup> ]	226,0(4)	Erfaßte Daten	2084 (nach Eliminierung der Reflexe des reversen Zwillings)
Z	6	<b>Verfeinerung:</b>	
D(obs), D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]	0.000, 13,175	verwendetes Programm	SHELXL-93 [SHELDRICK (1986)]
F(000) [Electrons]	762	Nref, Npar	221, 6
μ(MoK <sub>α</sub> ) [ /cm ]	935	R1, wR2, S	0.14, 0.31, 1.44
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.26 x 0.3	$w = 1/(\text{sig}^2(\text{Fo}^2) + (0.1 * \text{P})^2 + 100 * \text{P})$ , mit $\text{P} = (\text{max} * (\text{Fo}^2) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$	
<b>Strukturlösung:</b>		Minimale und maximale	-29,22, 33,95
Direkte Methoden , verwendetes Programm	SHELXS-86 [SHELDRICK (1986)]	Restdichte [e/Ang <sup>3</sup> ]	
		R1 basiert auf F aller 183 Reflexe mit $\text{Fo} > 4 \text{sig}(\text{Fo})$ , wR2 basiert auf F <sup>2</sup> aller 221 symmetrieunabhängiger Reflexe	

**Tab. 10. 4** (Fortsetzung) *Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturbestimmung:*

<b>Datenreduzierung:</b>		Beobachtete Daten [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	183
verwendetes Programm	Stoe REDU4 und SHELXL	Absorptionskorrektur	zweimal sphärisch
Einzeldaten	221	Extinktionskorrektur, Parameter $\mu$ , mit :	0.0045
Durchschnittliche Symmetrieelemente, interner $R(I)$	0,53	$F_c' = k \cdot F_c \cdot [1 + 0.001 \cdot \mu \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$	

Auf dem Vierkreisdiffraktometer wurde zunächst eine hexagonal primitive Elementarzelle gefunden. Zellvolumen und Achsenverhältnis  $c/a$  führten auf den  $TbFe_2$ -Typ mit rhomboedrischem Gitter. Die Überprüfung der Reflexe hinsichtlich beider (revers und obvers) Rhomboederbedingungen ergab, daß ein Revers-Obvers-Zwilling vorlag. Die Reflexe des Revers-Zwillings wurden eliminiert und die Intensitäten der von beiden Zwillingen überlagerten Reflexe halbiert. Der schlechte innere  $R$ -Wert beim Mitteln der symmetrieäquivalenten Reflexe wird auf die Zwillingsbildung zurückgeführt und auf Mängel bei der Absorptionskorrektur. Eine empirische Absorptionskorrektur aufgrund von  $\psi$ -scans wurde mit dem maximal möglichen Wert von 2.5 für den Parameter  $\mu \cdot R$  durchgeführt, der untersuchte Kristall hat jedoch ein  $\mu \cdot R$  von 12. Um die Temperaturparameter verfeinern zu können, wurde eine sphärische Absorptionskorrektur mit dem maximal möglichen Wert von  $\mu \cdot R = 10$  zweimal angewendet. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde wegen der Verzwilligung und Mängeln bei der Beschreibung der Kristallform nicht durchgeführt. Wegen der genannten Mängel wurde eine Verfeinerung anisotroper Temperaturparameter nicht versucht. Tab. 10.5 zeigt das Ergebnis.

**Tab. 10. 5** *Atomkoordinaten der Phase  $TaCo_2$  im  $TbFe_2$ -Typ*

Atom	x	y	z	U(iso) [ $\text{\AA}^2$ ]
Ta(1)	0	0	0.12518(14)	0.0092(7)
Co(1)	0	0	1/2	0.0036(11)
Co(2)	1/2	0	0	0.0041(8)

Der Temperaturfaktor hat für isotrope Atome die Form  $\exp(-T)$  mit  $T = 8 * (\pi^2) * U * (\sin(\theta)/\lambda)^2$  und für anisotrope Atome ein  $T = 2 * (\pi^2) * \sum_{ij}(h(i) * h(j) * U(i,j) * a^*_{(i)} a^*_{(j)})$ .  $a^*_{(i)}$  sind reziproke Achsenlängen und  $h(i)$  sind die Reflexindices.

In Tab. 10.7 werden die Bindungsabständen der Atome untereinander wiedergegeben, in Tab. 10.8 die Abstände zwischen den Co-Atomen.

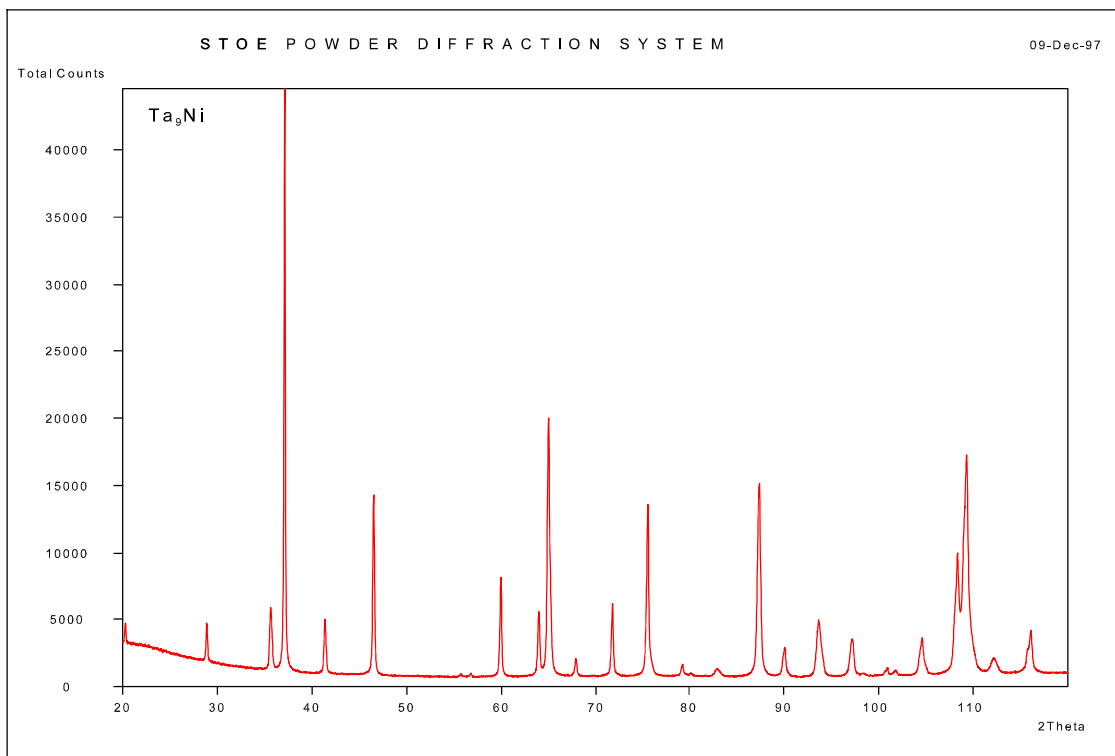
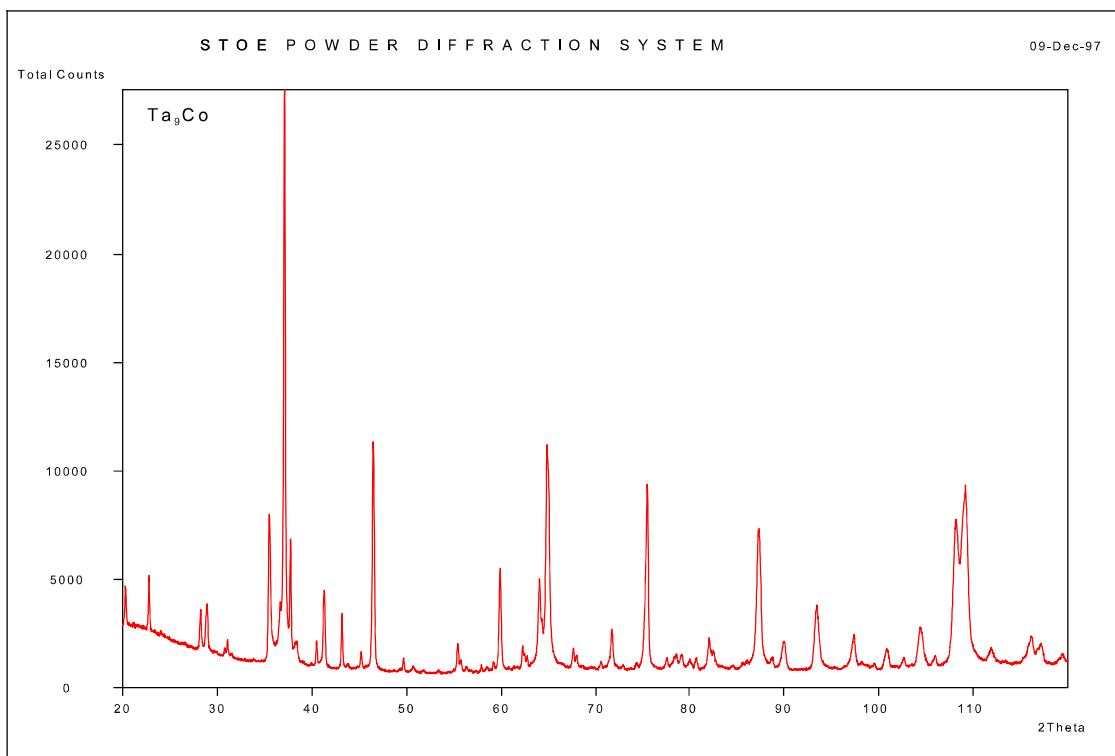
**Tab. 10.7** Bindungsabstände

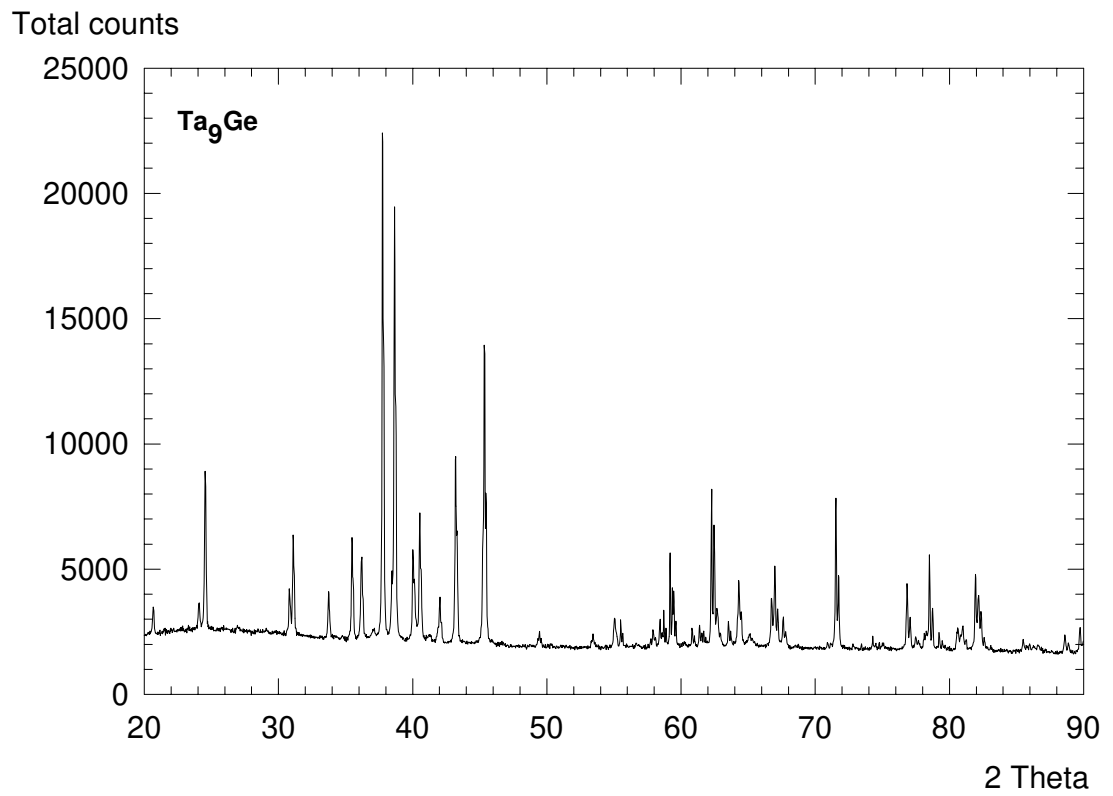
Ta1 -	Abstand	Co1-	Abstand	Ta1 -	Abstand
Co1_\$16	2.778 (0.003)	Co2_\$28	2.371 (0.001)	Co2_\$21	2.370 (0.003)
Co1_\$15	2.778 (0.003)	Co2_\$27	2.371 (0.001)	Co2_\$19	2.370 (0.003)
Co1_\$5	2.778 (0.003)	Co2_\$23	2.371 (0.001)	Co2_\$26	2.370 (0.003)
Co2_\$27	2.779 (0.002)	Co2_\$22	2.371 (0.001)	Co2_\$25	2.370 (0.003)
Co2_\$3	2.779 (0.002)	Co2_\$18	2.371 (0.001)	Co1_\$5	2.371 (0.001)
Co2_\$22	2.779 (0.002)	Co2_\$3	2.371 (0.001)	Co1_\$14	2.371 (0.001)
Co2_\$24	2.780 (0.003)	Ta1_\$2	2.778 (0.003)	Ta1_\$5	2.779 (0.002)
Co2_\$19	2.780 (0.003)	Ta1_\$13	2.778 (0.003)	Ta1_\$10	2.779 (0.002)
Co2_\$17	2.780 (0.003)	Ta1_\$4	2.778 (0.003)	Ta1_\$6	2.780 (0.003)
Co2_\$26	2.780 (0.003)	Ta1_\$11	2.778 (0.003)	Ta1_\$1	2.780 (0.003)
Co2_\$20	2.780 (0.003)	Ta1_\$12	2.778 (0.003)	Ta1_\$7	2.780 (0.003)
Co2	2.780 (0.003)	Ta1_\$3	2.778 (0.003)	Ta1	2.780 (0.003)

**Tab. 10.8** Bindungsabstände der Co-Atome

Atome	Bindungsabstand [Angström]	Atome	Bindungsabstand [Angström]
Co(1) -Co(2)	2.371(3)	Co(1) -Co(2)	2.371(3)
Co(1) -Co(2)b	2.371(3)	Co(2) -Co(2)a	2.370(3)
Co(1) -Co(2)d	2.371(3)	Co(2) -Co(2)b	2.370(3)
Co(1) -Co(2)	2.371(3)	Co(2) -Co(2)c	2.369(3)
Co(1) -Co(2)	2.371(3)	Co(2) -Co(2)d	2.370(3)



10.3. Röntgenpulverdiagramme der neuen Phasen  $Ta_9Ni$ ,  $Ta_9Ge$  und  $Ta_9Co$ **Abb. 10.1** Röntgenpulverdiagramm der Phase  $Ta_9Ni$ **Abb. 10.2** Röntgenpulverdiagramm der Phase  $Ta_9Co$ , leicht durch  $Ta_2O_5$  verunreinigt



**Abb. 10.3** Röntgenpulverdiagramm der neuen Phase Ta<sub>9</sub>Ge

In den Tabellen 10.9 bis 10.11 werden die Pulverlinien und -Intensitäten der Röntgenpulverdiffraktometer-Aufnahmen der abgebildeten Diagramme (Abb. 10.1 bis 10.3) wiedergegeben.

**Tab. 10.9** Röntgenpulverlinien und -Intensitäten der Phase  $Ta_9Ge$

Winkel [2 Theta]	d-Wert $\alpha_1$ [Angström]	d-Wert $\alpha_2$ [Angström]	T.-weite [2 Theta]	Höhe [Anzahl]	Hintergrund [Anzahl]	Relative Intensität [%]	Signifikanz
20,67	4,29	4,3	0,12	1.076	2.411	5,3	3,82
24,08	3,69	3,7	0,09	1.116	2.570	5,5	1,34
24,55	3,62	3,63	0,12	6.400	2.560	31,5	13,94
25,93	3,43	3,44	0,72	86	2.540	0,4	1,31
26,97	3,3	3,31	0,18	177	2.530	0,9	1,33
30,83	2,9	2,91	0,09	1.544	2.401	7,6	2,1
31,11	2,87	2,88	0,12	3.881	2.381	19,1	9,24
33,75	2,65	2,66	0,12	1.789	2.256	8,8	4,73
34,76	2,58	2,59	0,18	106	2.228	0,5	0,87
35,49	2,53	2,53	0,12	3.856	2.209	19	8,73
36,19	2,48	2,49	0,15	3.215	2.200	15,8	12,21
37,1	2,42	2,43	0,21	420	2.172	2,1	1,55
37,77	2,38	2,39	0,18	20.335	2.162	100	52,02
38,43	2,34	2,35	0,06	2.591	2.144	12,7	8,42
38,66	2,33	2,33	0,15	16.078	2.134	79,1	29,96
40,04	2,25	2,26	0,15	3.636	2.107	17,9	11,65
40,54	2,22	2,23	0,15	5.084	2.088	25	16,43
41,26	2,19	2,19	0,24	276	2.079	1,4	0,95
42,03	2,15	2,15	0,12	1.823	2.061	9	4,25
43,2	2,09	2,1	0,09	7.448	2.034	36,6	6,14
43,32	2,09	2,09	0,06	3.844	2.025	18,9	8,09
45,34	2	2	0,09	12.410	1.980	61	6,93
45,48	1,99	2	0,06	5.550	1.980	27,3	1,16
49,44	1,84	1,85	0,09	615	1.901	3	2,27
53,42	1,71	1,72	0,18	416	1.858	2	0,93
55,05	1,67	1,67	0,09	1.170	1.858	5,8	1,36
55,5	1,65	1,66	0,06	1.129	1.858	5,6	15,31
55,65	1,65	1,66	0,06	590	1.858	2,9	1,77
56,71	1,62	1,63	0,36	132	1.858	0,7	1,15
57,73	1,6	1,6	0,06	279	1.858	1,4	0,8
57,92	1,59	1,6	0,09	729	1.858	3,6	1,18
58,43	1,58	1,58	0,09	1.176	1.858	5,8	1,82
58,71	1,57	1,58	0,06	1.513	1.858	7,4	17,65
58,89	1,57	1,57	0,06	686	1.858	3,4	5,19
59,18	1,56	1,56	0,09	3.982	1.858	19,6	5,72
59,46	1,55	1,56	0,06	2.266	1.858	11,1	14,44

24,55	3,62	3,63	0,12	6.400	2.560	31,5	13,94
59,64	1,55	1,55	0,06	986	1.858	4,8	9,22
60,24	1,54	1,54	0,3	185	1.858	0,9	1,19
60,83	1,52	1,53	0,09	729	1.858	3,6	1,38
60,99	1,52	1,52	0,09	488	1.858	2,4	0,93
61,37	1,51	1,51	0,09	924	1.858	4,5	1,49
61,55	1,51	1,51	0,24	445	1.858	2,2	16,23
62,27	1,49	1,49	0,09	6.529	1.849	32,1	7,9
62,46	1,49	1,49	0,09	4.886	1.849	24	5,96
62,69	1,48	1,48	0,12	1.475	1.849	7,3	2,75
63,54	1,46	1,47	0,09	1.063	1.849	5,2	1,63
63,72	1,46	1,46	0,06	538	1.849	2,6	2,23
64,31	1,45	1,45	0,09	2.788	1.849	13,7	2,45
64,5	1,44	1,45	0,06	1.303	1.849	6,4	7,23
65,1	1,43	1,44	0,12	497	1.849	2,4	1,55
66,74	1,4	1,4	0,09	2.025	1.849	10	2,84
66,98	1,4	1,4	0,09	3.215	1.849	15,8	3,8
67,19	1,39	1,4	0,06	1.600	1.849	7,9	21,77
67,61	1,39	1,39	0,09	1.253	1.849	6,2	1,72
67,8	1,38	1,39	0,09	660	1.849	3,2	0,82
70,92	1,33	1,33	0,09	210	1.832	1	1,55
71,54	1,32	1,32	0,09	6.225	1.823	30,6	7,88
71,74	1,32	1,32	0,09	3.025	1.823	14,9	4,23
74,29	1,28	1,28	0,09	534	1.798	2,6	0,8
75,06	1,27	1,27	0,09	210	1.789	1	0,76
76,83	1,24	1,24	0,09	2.694	1.772	13,2	3,74
77,06	1,24	1,24	0,06	1.325	1.772	6,5	23,09
77,5	1,23	1,23	0,09	538	1.764	2,6	3,66
78,51	1,22	1,22	0,09	3.832	1.756	18,8	4,91
78,74	1,21	1,22	0,09	1.722	1.756	8,5	3,02
79,24	1,21	1,21	0,09	686	1.747	3,4	1,2
80,61	1,19	1,19	0,15	936	1.731	4,6	3,21
80,99	1,19	1,19	0,09	1.018	1.731	5	1,17
81,24	1,18	1,19	0,09	454	1.731	2,2	2,48
81,94	1,18	1,18	0,09	3.158	1.722	15,5	4,07
82,16	1,17	1,18	0,09	2.218	1.722	10,9	2,25
82,35	1,17	1,17	0,09	1.592	1.714	7,8	1,95
82,6	1,17	1,17	0,09	543	1.714	2,7	0,96
85,5	1,14	1,14	0,12	515	1.681	2,5	1,83
85,97	1,13	1,13	0,06	342	1.681	1,7	1,33
86,61	1,12	1,13	0,15	269	1.673	1,3	0,99
88,6	1,1	1,11	0,09	734	1.656	3,6	1,11
88,86	1,1	1,1	0,09	400	1.656	2	3,02
89,73	1,09	1,1	0,12	1.011	1.656	5	3,58

**Tab. 10.10** Röntgenpulverlinien und -Intensitäten der Phase  $Ta_9Co$

Beugungswinkel [2 Theta]	Anzahl [counts]	Relative Intensität [%]	Signifikanz
20,290	2.237	5,6	1,89
21,345	2.323	1,8	1,12
22,980	2.450	1,3	0,97
27,200	2.372	8,2	6,73
28,550	2.266	6,8	3,95
31,490	2.098	0,5	0,94
32,420	2.043	0,3	0,84
35,550	1.927	16,1	13,62
35,840	1.927	7,6	0,77
37,070	1.910	100,0	68,83
41,295	1.840	13,0	2,68
43,400	1.823	1,0	1,40
44,245	605	3,8	0,75
45,195	918	5,7	5,48
46,460	5.184	32,3	27,12
53,615	464	3,0	1,10
56,780	117	0,7	0,97
59,855	1.962	12,2	5,92
63,930	1.592	9,9	1,09
64,890	5.184	32,3	22,02
67,875	331	2,1	1,49
69,900	272	1,7	0,79
71,645	980	6,1	0,87
72,770	199	1,2	0,76
75,375	2.490	15,5	5,12
75,320	1.498	9,3	0,87
79,345	130	0,8	1,02
82,615	130	0,8	0,78
83,605	310	1,9	1,07
87,150	2.079	13,0	4,80
87,445	1.436	8,9	1,38

**Tab. 10.11** Röntgenpulverlinien und -Intensitäten  
der Phase Ta<sub>9</sub>Ni

Beugungswinkel [2 Theta]	Anzahl [counts]	Relative Intensität [%]
20,28	4.747	3,60
28,88	4.745	7,31
35,66	5.891	10,21
37,14	44.598	100,00
41,40	5.016	9,30
46,54	14.280	30,88
60,00	8.147	16,62
64,02	5.583	10,66
65,04	20.029	44,25
67,92	2.081	2,51
71,82	6.177	12,04
75,54	13.596	29,29
79,20	1.650	1,51
80,10	1.029	0,30
82,84	1.327	0,76
87,36	15.152	11,98
90,04	2.912	4,45
93,62	4.958	9,20
97,20	3.545	5,92
100,92	1.414	1,20
101,78	1.214	0,73
104,58	3.644	6,38
108,32	9.961	20,84
109,26	17.267	37,83
112,20	2.141	2,65
116,10	4.179	7,39

## 10.5. Literatur zum Anhang

- CORDIER (1991) G. CORDIER, R. HENSELEIT: "Crystal structure of ytterbium silver (2/7),  $\text{Yb}_2\text{Ag}_7$ ", *Z. Krist.* **194** (1991) 146-147
- SHELDRICK (1986) G. M. SHELDRICK: "SHELXS-86. Program for crystal structure determination". Universität Göttingen (1986)
- SHELDRICK (1993) G. M. SHELDRICK: "SHELXL-93. Program for crystal structure refinement", Universität Göttingen (1993)
- SPEK (1990) A.L. SPEK: "PLATON, an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination", *Acta Crystallogr. Suppl.* **A46** (1990) C-34

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name, Vorname	Neddermann, Ralf
Geburtsdatum	22.05.1969
Geburtsort	Bremerhaven
Eltern	Werner Neddermann Ingrid Neddermann, geb. Flathmann

## Schulbildung

08/75 - 07/79	Grundschule Bexhövede
08/79 - 07/81	Orientierungsstufe Loxstedt
08/81 - 07/85	Gymnasium Loxstedt
08/85 - 06/88	Kreisgymnasium Bremerhaven
06/88	Abitur

## Wehrdienst

07/88 - 09/89	Grundwehrdienst Pionier-Bataillon Stade
---------------	---

## Hochschulausbildung

10/89 - 05/95	Studium der Chemie an der Universität Hannover
10/92 - 03/93	Auslandssemester in Frankreich: Schwerpunktpraktikum
05/95	Beendigung der Diplomarbeit bei Prof. M. Binnewies Thema: "Darstellung intermetallischer Phasen in den Systemen Co/Ni und W/Mo über die Gasphase"
09/95	Beginn der Dissertation; Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie



Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, den 20. Dezember 1997