

Chemischer Transport fester Lösungen
zur
Substitution im Anionen-Teilgitter
von Ionenkristallen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Christoph Rose

geboren am 10. September 1972 in Hannover

Dezember 2002

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies
Korreferent: Prof. Dr. P. Behrens
Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 2003

Inhaltsübersicht

Chemische Transportreaktionen ermöglichen einen leichten Zugang zu einkristallinen und homogen zusammengesetzten ionischen Mischphasen variabler Zusammensetzung.

In dieser Arbeit werden die präparativen Aspekte der Substitution im Anionen-Teilgitter durch den chemischen Transport beschrieben. Dies wird am Beispiel von Mischkristallen in den Systemen ZnS / ZnSe, ZnSe / ZnTe und GaP / GaAs gezeigt. Die Zusammensetzung der Mischkristalle lässt sich gezielt einstellen. Sie wird durch die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers und der temperaturabhängigen Gleichgewichtslage bestimmt.

Die grundlegenden thermodynamischen Aspekte des chemischen Transports werden anhand des Systems ZnS / ZnSe diskutiert. Die beobachteten An- und Abreicherungseffekte werden erörtert.

Weiterhin wird als Beispiel für ein System mit Mischungslücke das System ZnS / ZnTe untersucht.

Es werden Rechenprogramme vorgestellt, welche die Gleichgewichtsbedingungen simulieren. Zur Beschreibung der An- und Abreicherungseffekte wird ein neues Modell – das Gleichgewichtsmodell - eingeführt. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den berechneten Daten gut überein.

Schlagerworte: Chemischer Transport Thermodynamische Modellrechnung Ionenkristalle

Abstract

CVT-methods provide an easy way for preparing single crystals of ionic mixed-crystals with variable composition.

Within this work the preparative aspects of the substitution in the anionic lattice structure via chemical vapor transport are described. This is presented using ZnS / ZnSe, ZnSe / ZnTe and GaP / GaAs-mixed crystals as examples. The composition of the product is mainly determined by the composition of the starting material as well as the temperature-controlled equilibrium. Homogeneous single crystals of well-defined compositions can be prepared in a predictable manner.

The basic thermodynamic aspects of the chemical vapor transport are discussed using the system ZnS / ZnSe. The observed enrichment effects are debated.

Furthermore, serving as an example for a system with a miscibility gap, the system ZnS / ZnTe is investigated.

A calculation program simulating the thermodynamic equilibrium is presented. To describe the enrichment effects a new model – the equilibrium model – is introduced. The experimental results correspond well with the model calculations.

Keywords: chemical vapor transport thermodynamic model calculation ionic crystals

meinen Eltern

„Das, worauf es im Leben am meisten ankommt, können wir nicht vorausberechnen. Die schönste Freude erlebt man immer da, wo man sie am wenigsten erwartet hat.“

Wind, Sand und Sterne

Antoine de Saint-Exupéry

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2000 bis Dezember 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Herrn Prof. Dr. M. Binnewies danke ich recht herzlich für seine persönliche Betreuung sowie die Gewährung weitreichender Freiheiten zur selbständigen wissenschaftlichen Arbeit.

Herrn Prof. Dr. P. Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, Dr. Sonja Locmelis, Dr. Thorsten Plaggenborg, Dr. Stefanie Knitter, Dr. Andrea Pfeifer, Dr. Nicola Söger, Dipl.-Chem. Nils Schiefenhövel, Dipl.-Chem. Mike Schütte, Dipl.-Chem. Thomas „Gregor“ Giesenberg, Dipl.-Chem. Wibke Friedhoff, Dipl.-Chem. Urte Hotje und Claudia Wendt danke ich für das herzliche Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Der Werkstatt danke ich für die schnelle und unkomplizierte Hilfe, auf die ich bei immer neuen Konstruktionswünschen zurückgreifen konnte.

Rita Fierlinger danke ich für ihre Unterstützung in allen Verwaltungsangelegenheiten.

Danken möchte ich auch meinen Freunden Urte, Christoph, Katrin und Anna, die mich zu jeder Zeit während dieser Arbeit unterstützt, motiviert und angespornt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern.

Inhalt

1	Einleitung	12
1.1	Feste Lösungen	12
1.1.1	Dotieren	12
1.1.2	Halbleiterbauelemente	14
1.2	Bisherige Arbeiten	16
1.3	Zielsetzung	17
2	Der chemische Transport	18
2.1	Thermodynamische Grundlagen	21
2.1.1	Gleichgewichte	21
2.2	Transportmittel	22
3	Analytische Methoden	24
3.1	Vegards Gesetz	24
3.2	Pulverdiffraktometrie	25
3.3	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	27
4	Transportmodelle	29
4.1	Schäfersches Transportmodell	29
4.2	Erweitertes Transportmodell	32
4.3	Kooperatives Transportmodell	34
5	Thermodynamische Rechenprogramme	35
5.1	CVTrans	35
5.2	TRAGMIN	37
5.3	Thermodynamische Daten	38
6	Der chemische Transport im System ZnS / ZnSe	40
6.1.1	Die Struktur der binären Zinkchalkogenide	40
6.1.2	Darstellung	42

6.1.3	Eigenschaften	42
6.1.4	Phasendiagramme	43
6.1.5	Bisherige Arbeiten zum chemischen Transport	46
6.2	Ergebnisse und Diskussion	46
6.3	Vegards Gesetz	46
6.4	Vorversuche	49
6.5	Versuchsdurchführung	50
6.6	Thermodynamische Rechnungen	52
6.6.1	Optimale Transporttemperatur	52
6.6.2	Transportrechnungen mit CVTrans	54
6.6.3	Transportrechnungen mit TRAGMIN	59
6.6.4	Transportrechnungen mit dem K_p -Löslichkeitsprogramm	62
6.6.5	Zusammenfassung der Rechenergebnisse	63
6.7	Experimentelle Ergebnisse	64
6.7.1	Versuchsreihe 1	65
6.7.2	Versuchsreihe 2	71
6.7.3	Versuchsreihe 3	74
6.7.4	Versuchsreihe 4	77
6.7.5	Versuchsreihe 5/6	83
6.7.6	Versuchsreihe 7	88
6.7.7	Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Rechnungen	91
7	Gleichgewichtsmodell	92
7.1	Das Gleichgewichtsmodell	92
7.2	Vorraussetzungen für die Annahme hoher Kommunikation	95
7.3	K_p-Programme	96
7.4	Rechnungen mit K_p-Programmen	107
7.4.1	Gasphasenberechnung	107
7.5	Berechnung der Bodenkörperzusammensetzung	113

7.6	<i>Vergleich der Modelle</i>	116
8	Die Tendenz zum kongruenten Transport	120
9	Röntgenographische Untersuchung der Tempervorgänge	129
10	Der chemische Transport im System ZnS / ZnTe	130
10.1	<i>Zinktellurid</i>	130
10.2	<i>Phasendiagramm</i>	130
10.3	<i>Thermodynamische Rechnungen</i>	132
10.3.1	Optimale Transporttemperatur	132
10.4	<i>Experimentelle Ergebnisse</i>	135
10.4.1	Vorbereitung der Quellenbodenkörper	135
10.5	<i>Transportversuche</i>	138
11	Der chemische Transport im System ZnSe / ZnTe	142
11.1	<i>Vegards Gesetz</i>	142
11.2	<i>Transportversuche</i>	145
12	Der chemische Transport im System GaP / GaAs	147
12.1	<i>Phasendiagramm</i>	148
12.2	<i>Vegards Gesetz</i>	149
12.3	<i>Thermodynamische Rechnungen</i>	152
12.3.1	Optimale Transporttemperatur	152
12.3.2	CV-Trans	153
12.4	<i>Transportversuche</i>	154
13	Zusammenfassung der Ergebnisse	157
14	Ausblick	158
15	Anhang	159
15.1	<i>Tabellenverzeichnis</i>	159
15.2	<i>Abbildungsverzeichnis</i>	160

15.3 *Programmtext des K_p -Programms nach Gleichgewichtsmodell* _ 163

15.4 *Literatur* _____ 169

1 Einleitung

1.1 Feste Lösungen

Feste Lösungen ionischer Verbindungen stellen unter den Festkörperverbindungen eine Stoffgruppe mit interessanten physikalischen Eigenschaften dar, die von den reinen Stoffen nicht oder nur bedingt gezeigt werden [1]. Das große Anwendungspotential dieser Stoffgruppe reicht vom Einsatz als Ionenleiter (Zirkonium(IV)-oxid mit gelöstem Calcium- oder Yttriumoxid) [2] über die Nutzung als Leuchtstoff (Dotiertes ZnS:(Cu,Al)) [3] bis hin zur Anwendung als magnetischer Werkstoff und zum weit verbreiteten Gebrauch in Sensoren.

1.1.1 Dotieren

„Unter Dotieren (seltener Dopen oder Implantation) versteht man den Einbau von Fremdatomen in einen Halbleiter zwecks Veränderung der elektrischen Eigenschaften (vgl. DIN 41852, Aug. 1978), also z.B. die „gezielte Verunreinigung“ ultrareiner Germanium-, Bor- oder Silicium-Kristalle durch Zusätze von winzigen Mengen von Dotierungsmaterial wie Al, As, C, Ga, P, Sb und dergleichen.“ [4]

Aus dieser Definition lässt sich entnehmen, dass der Begriff „Dotieren“ sich streng genommen nur auf den Bereich der Halbleitertechnik bezieht. Umgangssprachlich wird er aber häufig auch in anderen Bereichen gebraucht, so werden die Aktivatoren in Leuchtstoffen oft als Dotierungsstoffe bezeichnet, in der organischen Chemie und der Biochemie werden auch isotope markierte Verbindungen als dotiert bezeichnet. Seltener wird die Zugabe eines Legierungselements zu Metallen ebenfalls als Dotierung bezeichnet.

All diesen Vorgängen ist gemein, dass durch die Zugabe eines Fremdstoffs oder Isotops die Eigenschaften der betrachteten Stoffe verändert werden. Viele Leucht- und Farbstoffe sowie Halbleiter erhalten ihre Eigenschaften erst durch die gezielte Dotierung. Dabei liegt der Konzentrationsbereich der Dotierungselemente im ppm- oder sogar ppb-Bereich, was besonders hohe Ansprüche an die Reinheit der Ausgangsmaterialien und die Syntheseverfahren stellt.

Mit Ausnahme der Isotopenmarkierung handelt es sich bei den dotierten Festkörpern um feste Lösungen, in denen der gelöste Bestandteil in nur geringen Konzentrationen auftritt. Feste Lösungen sind homogene Festkörper, die aus mehr als einem Element oder einer Verbindung bestehen. Innerhalb der Mischung besitzen diese Festkörper überall die gleiche Zusammensetzung. Beispiele für feste Lösungen sind Legierungen und Mischkristalle.

Die Abbildung 1 zeigt einige Beispiele und Anwendungen von festen Lösungen. Grün unterlegt sind die möglichen Anwendungen einiger dotierter Mineralien.

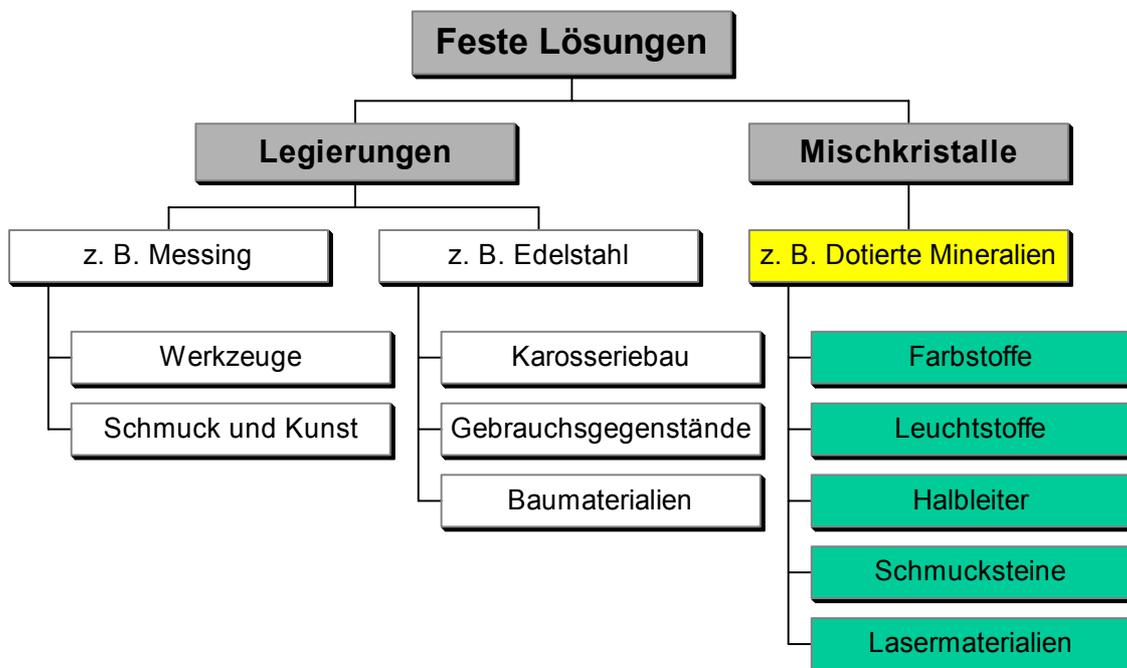


Abbildung 1: Anwendungen von festen Lösungen

Dotiertes ZnS, wie ZnS:(Cu,Al) oder ZnS:(Ag,Al), wird aufgrund seiner Lumineszenzeigenschaften als Leuchtstoff in Bildschirmen eingesetzt. In Industrie und Forschung sind solche Festkörper mit spezifischen physikalischen oder chemischen Merkmalen begehrte Werkstoffe.

1.1.2 Halbleiterbauelemente

Ein Anwendungsgebiet maßgeschneiderter Festkörper stellt die Halbleitertechnologie dar.

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau einer grün emittierenden Laserdiode [5].

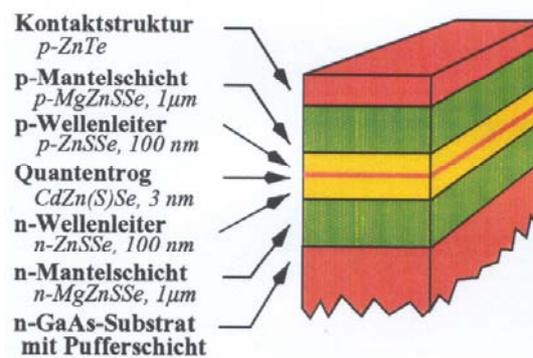


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer grün emittierenden Laserdiode

Der etwa 3 nm dicke Quantentrog wird symmetrisch von zwei Wellenleiterschichten und Mantelschichten umschlossen. Die aktive Schicht besteht bei ZnSe-basierenden Halbleitern aus $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ mit $x = 0,75$, um eine Emissionswellenlänge im grünen Spektralbereich zu realisieren. Ein gitterangepasstes Wachstum der Wellenleiterschichten zum GaAs-Substrat wird durch Verwendung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ erreicht. Die jeweils 1 µm dicken Mantelschichten werden aus $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ aufgebaut. Die Laserstruktur wird abgeschlossen mit einer p-dotierten ZnTe-Schicht, auf die ein Metallkontakt aufgedampft wird.

Dieser komplexe Aufbau zeigt, wie hoch die Anforderungen an die festen Lösungen sind, die in den Halbleiterbauelementen zum Einsatz kommen. In den meisten Fällen muss nicht nur eine physikalische Eigenschaft (hier die Bandlücke, um eine grüne Emission zu erreichen), sondern häufig eine weitere Eigenschaft, wie z.B. die Gitterkonstante so angepasst werden, dass sich das gewünschte Bauelement realisieren lässt.

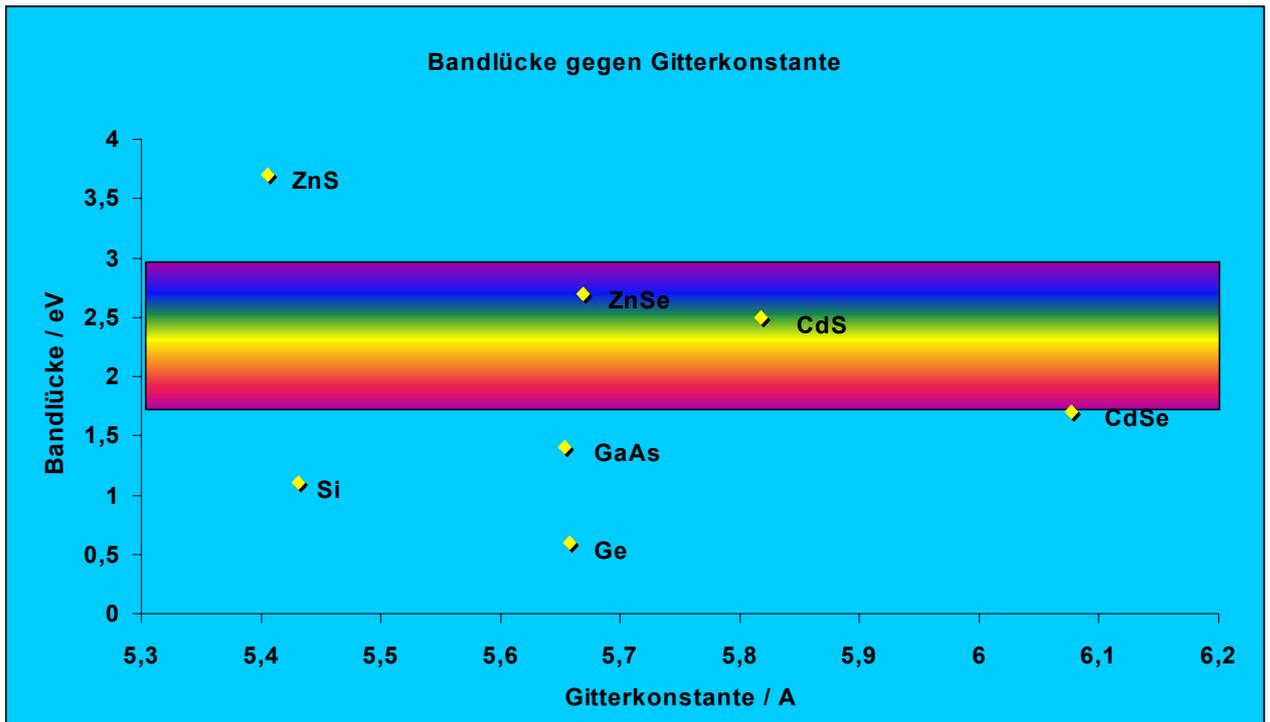


Abbildung 3: Bandlücke und Gitterkonstante einiger ausgewählter Halbleiter

Abbildung 3 zeigt die Bandlücken und Gitterkonstanten einiger ausgewählter Halbleiter. Mit festen Lösungen aus ZnS, ZnSe, CdS und CdSe können Bandlücken realisiert werden, die in Ihrer Energie der gesamten Breite des sichtbaren Spektralbereichs entsprechen. Zusätzlich muss bei der Planung von technischen Anwendungen fester Lösungen die Gitterkonstante von GaAs betrachtet werden. GaAs ist das am weitesten verbreitete Substratmaterial. Die Gitterkonstanten darauf aufgebracht Schichten muss in etwa der Gitterkonstante des GaAs entsprechen, um mechanische Spannungen zu vermeiden und ein gutes epitaktisches Wachstum der Schichten zu garantieren.

Während feste Lösungen zweier Metalle ineinander nicht selten aus der Schmelze erhalten werden können, ist dieses bei Ionenverbindungen in der Regel nicht möglich, weil vor Erreichen des Schmelzpunktes häufig Zersetzung eintritt, so bei zahlreichen Oxiden und Sulfiden. Die Entwicklung von Präparationsverfahren für feste Lösungen ist daher eine stetige Herausforderung.

1.2 Bisherige Arbeiten

Mit Hilfe des Chemischen Transports gelang es im Arbeitskreis BINNEWIES, Hannover, eine Vielzahl intermetallische (GERIGHAUSEN [6], NEDDERMANN [7], DEICHSEL [8], PLAGGENBORG [9], WIRRINGA [10]), oxidische (LOCMELIS [11], PATZKE [12], PFEIFER [13]), sulfidische und selenidische (KNITTER [14]) feste Lösungen gezielt herzustellen. Dabei ist neben dem Einfluss des Transportmittels und der Temperatur vor allem die Ausgangsbodenkörper-Zusammensetzung auf die entstehenden Phasen und deren Zusammensetzung von großem Interesse.

Thermodynamische Modellrechnungen haben sich für das Verständnis der Experimente und die Planung neuer Untersuchungen als hilfreich erwiesen.

Das Studium der bisherigen Arbeiten und der Übersichten über die präparative Kristallzucht zeigen eine deutliche Dominanz der Arbeiten zur Substitution im Kationen-Teilgitter von Ionenkristallen [15, 16].

Seit langer Zeit ist bekannt, dass der chemische Transport auch einen guten Zugang zu kristallinen Mischphasen mit einer Substitution im Anionen-Teilgitter bietet. Die Präparation von Mischphasen von Disulfiden und Diseleniden der Metalle der 4. und 5. Nebengruppe sind von NITSCHKE beschrieben [17]. Ebenso ist die Darstellung im System MnS / MnSe bekannt [18]. Auch wird über den Transport des Thio(seleno)spinells $\text{ZnCr}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ berichtet [19]. Schließlich wurde bei der Präparation von III-V-Halbleitern ($\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$) der chemische Transport als präparatives Hilfsmittel genutzt [20]. Eine Vielzahl von Arbeiten befasst sich mit den Systemen $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ sowie $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$, da Materialien dieser Zusammensetzung ausgedehnt in IR-Sensoren und Bewegungsmeldern eingesetzt werden. Sie stellen ein eindrucksvolles Beispiel dafür dar, dass die physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers, hier die Bandlücke, durch Mischkristallbildung maßgeschneidert werden können.

1.3 Zielsetzung

Bei ionischen Feststoffen lassen sich physikalische Eigenschaften verändern oder neue Eigenschaften erzeugen, wenn im Kationen- und/oder Anionen-Teilgitter eine Substitution durch eine andere Teilchensorte erfolgt.

Präparative Methoden zur Darstellung solcher fester Lösungen sind im Vergleich zu ihrer weit verbreiteten Anwendung deutlich unterentwickelt.

In dieser Arbeit sollen die präparativen Aspekte der Substitution im Anionen-Teilgitter durch den chemischen Transport erarbeitet werden. Die grundlegenden thermodynamischen Aspekte des chemischen Transports sollen anhand des Systems ZnS / ZnSe diskutiert werden. Es soll ermittelt werden, ob in diesen Fällen An- und Abreicherungseffekte zu beobachten sind. Gegebenenfalls auftretende Effekte dieser Art sollen erläutert werden. Weiterhin soll ein System mit Mischungslücke ZnS / ZnTe untersucht werden.

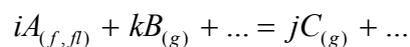
Mit Hilfe der Systeme ZnSe / ZnTe und GaP / GaAs soll gezeigt werden, dass der chemische Transport einen guten und allgemeinen Zugang zu Ionenkristallen mit Substitution im Anionen-Teilgitter darstellt.

Kann in dieser Arbeit der chemische Transport als Möglichkeit zur Substitution von Festkörpern im Anionen-Teilgitter etabliert werden, so ist durch Kombination mit der bereits erarbeiteten Substitution im Kationen-Teilgitter zukünftig die Substitution in Kationen- und Anionen-Teilgitter möglich. Somit böte sich ein Zugang zur gezielten Darstellung maßgeschneiderter Festkörper, in denen durch die Zusammensetzung gleichzeitig zwei unterschiedliche physikalische Eigenschaften gesteuert werden können.

2 Der chemische Transport

1961 definierte SCHÄFER die chemische Transportreaktion wie folgt [21]:

„Chemische Transportreaktionen sind dadurch charakterisiert, dass sich ein fester oder flüssiger Stoff A mit Gasen unter Bildung nur **gasförmiger** Reaktionsprodukte umsetzt, und dass anschließend an anderen Stellen des Systems **Rückreaktion** unter Abscheidung von A stattfindet.



Gleichung 1

[...] Voraussetzung ist neben der **Reversibilität** der heterogenen Reaktion das Vorliegen eines **Konzentrationsgefälles**.“

Der Begriff *chemischer Transport* umfasst eine Vielzahl natürlicher Prozesse sowie eine Gruppe chemischer Reaktionen im Labor. Zu den natürlichen Prozessen gehört die von *Bunsen* schon 1852 beschriebene Abscheidung von kristallinen Substanzen im Zuge vulkanischer Exhalation [22], aber auch der chemische Transport von Sauerstoff im Blut durch Hämoglobin. Das Hämoglobin bindet den Sauerstoff in einem Komplex und ermöglicht erst so eine hinreichende Löslichkeit des Gases in dem flüssigen Medium Blut. Das Blut wird zwar auch gepumpt, doch maßgeblich für den Sauerstofftransport in die Zellen ist dessen Konzentrationsgefälle zwischen Blut und Zellinnerem.

Die älteste technische Anwendung der Transportreaktion geht auf VAN ARKEL und DE BOER zurück. In ihrem Reinigungsverfahren für Titan wird Titanschwamm mit Iod umgesetzt, an einem heißen Glühdraht kann das reine Titan durch den Zerfall des Iodides dann abgeschieden werden [23]. Von technischer Bedeutung ist gleichermaßen die Reinigung von Nickel im Mond-Prozeß. Dabei wird Rohnickel reversibel mit Kohlenmonoxid zum Nickelcarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$ umgesetzt und anschließend wieder in das reine Nickel zersetzt [24].

Neben reinen Metallen sowie intermetallischen Phasen [25] sind ebenfalls eine große Zahl von Verbindungen transportiert worden, welche von den Halogeniden bis zu den Chalkogeniden reichen [21].

Voraussetzung für die chemische Transportreaktion sind:

- eine **Gleichgewichtsreaktion** einer festen, flüssigen oder gasförmigen Komponente (A, vgl. Gl. I) mit dem Transportmittel (B) zu einem Reaktionsprodukt (C), welches in dem vorliegenden flüssigen oder gasförmigen Transportmedium eine ausreichende Löslichkeit aufweist
- ein **Konzentrationsgefälle** des Reaktionsproduktes (C) im beobachteten System
- die **Rückreaktion** der Komponente (C) zu der Komponente (A) an einem Ort im System mit geänderten Reaktionsbedingungen

Der chemische Transport muss vom physikalischen Transport abgegrenzt werden. Zum physikalischen Transport gehören Destillation und Sublimation (mit und ohne Zersetzung), sowie die katalytische Sublimation. Sie bewirken das Gleiche, sind jedoch stets an einen abfallenden Temperaturgradienten gebunden.

In jüngster Zeit hat sich die Anwendung des chemischen Transports ausgeweitet, so dass die obige Definition erweiterungsbedürftig ist. Es wird versucht, den chemischen Transport einerseits nicht nur auf die Gasphase zu beschränken, sondern auch auf einen Transport durch flüssige Phasen auszudehnen. Andererseits wird der chemische Transport immer häufiger zur Darstellung neuer Phasen eingesetzt, die aus der Gasphase abgeschieden werden, aber nicht als Ausgangssubstanz vorgelegt werden.

Im Labor wird der chemische Transport in abgeschlossenen Glasampullen durchgeführt, die in elektrisch beheizbare 2-Zonen-Öfen eingebracht werden. Die 2-Zonen-Öfen verfügen über unabhängig voneinander regelbare Heizwicklungen, so dass an den beiden Enden der Ampulle durch unterschiedliche Temperaturen unterschiedliche thermodynamische Bedingungen geschaffen werden können.

Man kann so die Ampulle gedanklich in zwei Bereiche aufteilen, den Quellenraum und den Senkenraum. Im Quellenraum wird der Ausgangsbodenkörper vorgelegt; dort herrschen thermodynamische Bedingungen, welche die Auflösung des Bodenkörpers begünstigen: Der vorgelegte Bodenkörper A reagiert mit dem gasförmigen Transportmittel B zur gasförmigen Transportspezies C. Der vorgelegte Bodenkörper wird vielfach als Quellenbodenkörper (QBK) bezeichnet.

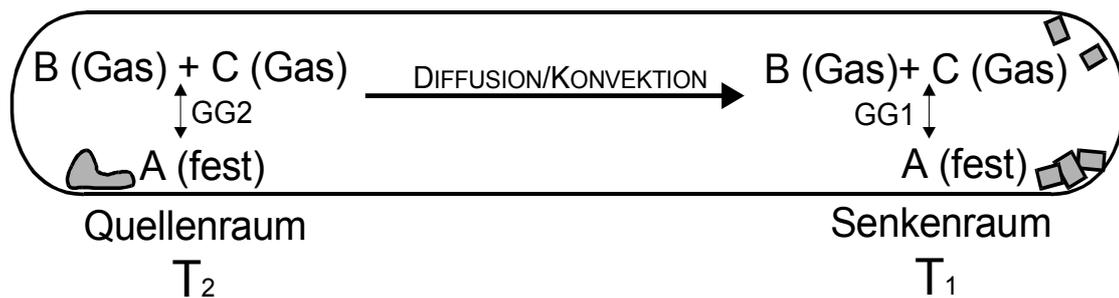


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Transportreaktion

[14]

Im Senkenraum herrschen dagegen Bedingungen, welche die Rückreaktion begünstigen: Die Transportspezies C zerfällt wieder zum Bodenkörper A und dem gasförmigen Transportmittel B. Der abgeschiedene Bodenkörper wird als Senkbodenkörper (SBK) bezeichnet.

Während Bodenkörper und Gasphase im Quellen- bzw. Senkenraum im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, besteht zwischen dem Quellen- und Senkenraum eine Differenz der chemischen Potentiale. Dieses Ungleichgewicht wird während der Transportreaktion durch Diffusion und Konvektion ausgeglichen. Bei hinreichend kleinem Druck (unterhalb von 3 bar) und waagerechter Lage der Ampulle kann die Konvektion in erster Näherung jedoch ausgeschlossen werden, so dass der resultierende Teilchenfluss der Gasphase lediglich auf Diffusionsprozesse zurückgeführt werden kann.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

2.1.1 Gleichgewichte

Für das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Gasphase gilt:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_R G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_R H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_R S_T^0}{R} \quad \text{Gleichung 2}$$

Optimale Bedingungen für einen Transport herrschen, wenn die Gleichgewichtskonstante der Transportreaktion 1 beträgt ($K_p = 1$).

Die Richtung des chemischen Transports lässt sich aus der Reaktionsenthalpie der Transportgleichung vorhersagen. Handelt es sich um eine endotherme Reaktion ($\Delta_R H_T^0 > 0$), so findet ein Transport von der heißeren Quellzone zur kälteren Senkenzone statt. Ist $\Delta_R H_T^0 = 0$, so kann kein Transport stattfinden.

Mit Hilfe der obigen Gleichung ist die optimale mittlere Transporttemperatur (mit $K_p = 1$) berechenbar.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_R H_T^0}{T_{\text{opt}}} &= \Delta_R S_T^0 \\ \Rightarrow T_{\text{opt}} &= \frac{\Delta_R H_T^0}{\Delta_R S_T^0} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3}$$

2.2 Transportmittel

Für den Transport eines Feststoffes steht eine Vielzahl von Transportmitteln zur Verfügung. Insbesondere die Halogene und Halogenwasserstoffe finden eine breite Anwendung, aber auch Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Verbindungen wie AlCl_3 werden genutzt. Wichtigstes Kriterium neben einer guten Flüchtigkeit des gebildeten Produktes ist eine nicht zu große Stabilität. Eine Verschiebung des Gleichgewichts weit hin auf die Produktseite muss vermieden werden, da ein nennenswerter Transport nur möglich ist, wenn K_p in der Nähe von 1 liegt.

Ein weiterer zu berücksichtigender Faktor bei der Wahl des Transportmittels sind mögliche, eventuell unerwünschte Nebenreaktionen. So kann es bei der Verwendung von Ammoniumchlorid während des Transports von Oxiden zu einer (partiellen) Reduktion kommen, da das entstehende Ammoniak unter den Transportbedingungen zur Zersetzung in Wasserstoff und Stickstoff neigt. Chlor hingegen kann eine Oxidation bewirken. Der Transport von Zinkoxid, das ein schmales Homogenitätsgebiet ZnO_{1-x} ($x < 0,001$) aufweist, ist dafür ein gut untersuchtes Beispiel [26]. Während bei Verwendung von Chlor oder Brom ausschließlich ZnO der oberen Phasengrenzzusammensetzung erhalten wird, liefert der Transport mit NH_4Cl sauerstoffärmeres Zinkoxid.

Stoffe wie z.B. AlCl_3 werden genutzt, um schwerflüchtige Halogenide leichter in die Gasphase überführen zu können. Sie können auf zwei Arten in das Transportgeschehen eingreifen:

- durch die Bildung von gemischten Halogenkomplexen,
- als Halogenierungsmittel infolge ihrer Zersetzungsneigung bei hohen Temperaturen.

In einer Reihe von Fällen wird durch ihre Zugabe die Löslichkeit des Bodenkörpers erheblich erhöht, in einigen Fällen ist nur so ein Transport möglich. Ein Transport von

Paladium mit Iod oder Chlor ist beispielsweise nur in Anwesenheit eines Komplexbildners (z.B. AlCl_3) möglich [27]:



Die Wahl des Transportmittels kann auch für die Transportrichtung entscheidend sein. Als Beispiel dafür sei der Transport von Wolfram mit Halogenen genannt: Mit Chlor oder Brom verläuft der Transport exotherm von der kälteren zur heißeren Zone der Ampulle. Mit Jod als Transportmittel kann jedoch ein endothermer Transport beobachtet werden [28].

Häufig kommt es erst während der Transportreaktion zur Bildung des eigentlichen Transportmittels in situ. Dieses kann im Falle des Galliumtransportes beobachtet werden. Das Transportmittel $\text{GaI}_3(\text{g})$ bildet sich erst exotherm aus Gallium und Iod. Dieses bildet wiederum mit Gallium die transportwirksame Spezies $\text{GaI}(\text{g})$. Dessen Bildungsreaktion ist endotherm und so lässt sich ein Transport in die kältere Zone beobachten.

3 Analytische Methoden

3.1 Vegards Gesetz

Bereits 1921 konnte VEGARD [29] am Beispiel von KCl / KBr-Mischkristallen zeigen, dass die Gitterkonstante in einem Mischkristall linear mit seiner Zusammensetzung verknüpft ist.

Die Gitterkonstante eines Mischkristalls ergibt sich nach Vegard aus:

$$a_m = x_a \cdot a_a + (1 - x_a) \cdot a_b$$

Gleichung 4

mit:

x_a = Stoffmengenanteil von a

a_m = Gitterkonstante eines Mischkristalls

a_a = Gitterkonstante der reinen Komponente a

a_b = Gitterkonstante der reinen Komponente b

Wenn für eine Mischkristallreihe dieses Gesetz gilt, bietet es in Kombination mit moderner Pulverdiffraktometrie einen bequemen Weg, aus den Elementarzellenparametern mit hoher Präzision die Zusammensetzung des Mischkristalls zu bestimmen. Die Pulverdiffraktometrie erlaubt eine Elementarzellenbestimmung mit sehr hoher Genauigkeit. Daraus kann wiederum die Zusammensetzung nach Gleichung 4 berechnet werden.

Vor Anwendung dieses Gesetzes ist jedoch zu prüfen, ob es von der betrachteten Mischkristallreihe erfüllt wird. Besondere Wechselwirkungen im Mischkristall und die Ausbildung von Überstrukturen können zu Abweichungen von diesem idealen Verhalten führen, so dass das obige Gesetz nicht mehr erfüllt ist.

3.2 Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugung ist das wichtigste Verfahren zur Ermittlung der räumlichen Anordnung von Atomen in kristallinen Festkörpern.

Das Verfahren beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen in kristallinen Stoffen. Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlen etwa in der Größenordnung der Atomabstände liegt, wirkt ein Kristall wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Treffen die Röntgenstrahlen unter einem Einfallswinkel θ auf dieses Beugungsgitter, so tritt eine Reflexion unter dem selben Austrittswinkel auf, wenn die Gleichung von BRAGG erfüllt ist.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Gleichung 5

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Ist der Abstand zweier benachbarter Kristallebenen nicht ein Vielfaches der Wellenlänge λ , so werden die reflektierten Strahlen durch Interferenz ausgelöscht. In der Vergangenheit sind einige Verfahren entwickelt worden, bei denen der oben beschriebene Effekt zur Strukturaufklärung genutzt wird.



Abbildung 5: Pulverdiffraktometer mit Probenwechsler

Alle Proben dieser Arbeit wurden mit einem Transmissions-**Pulverdiffraktometer** der Firma **STOE** mit automatischem Probenwechsler gemessen. Die Abbildung 5 zeigt das verwendete Pulverdiffraktometer. Als Röntgenquelle diente eine Kupferanode, deren

monochromatische K_{α} -Strahlung genutzt wurde. Alle Proben wurden auf Flachbetträgern präpariert, dazu wurde die gemörserte Probe zwischen zwei röntgenamorphen Folien eingebettet. Vor jedem Messlauf wurde die Position des PSD (Position Sensitive Detektor) gegen eine Si-Standardprobe kalibriert. Zur Auswertung der Diffraktogramme wurde das Programm **WinXPow** verwendet.

3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenanalyse ist ein zerstörungsfrei arbeitendes Verfahren. Beim Bestrahlen einer Objektoberfläche mit einem gebündelten Röntgenstrahl treten unterschiedliche Wechselwirkungen des Röntgenstrahls mit der Materie auf. Neben den in der Pulverdiffraktometrie genutzten Beugungsphänomenen ist dies die Absorption. Die Röntgenabsorption erfolgt durch verschiedene Prozesse. Neben der Anregung von Gitterschwingungen können auch Elektronen aus der Elektronenhülle herausgeschlagen werden. Beim Auffüllen dieser Vakanzen durch Elektronen höherer Schalen wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die emittierte charakteristische Röntgenstrahlung wird mit einem energiedispersiven Silicium-Halbleiterdetektor analysiert. Eine qualitative und quantitative Analyse kann aus Energie und Intensität der erhaltenen Spektren durchgeführt werden.

Die Messungen wurden mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer „**Eagle II μ -Probe**“ der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm **VISION 32**. Die Abbildung 6 zeigt das Röntgenfluoreszenzspektrometer.



Abbildung 6: Eagle μ -Probe

Das eingesetzte Gerät verfügte über ein röntgenoptisches Kapillarsystem, das eine Fokussierung des Anregungsstrahl auf 30 μm ermöglichte. Der Detektor erlaubte die

Analyse der Elemente Natrium bis Uran. Eine Probenvorbereitung war nicht notwendig. Es wurden Kristallflächen, Pulver und angeschliffene Proben vermessen. Die Abbildung 7 zeigt die schematisierte Arbeitsweise des Gerätes.

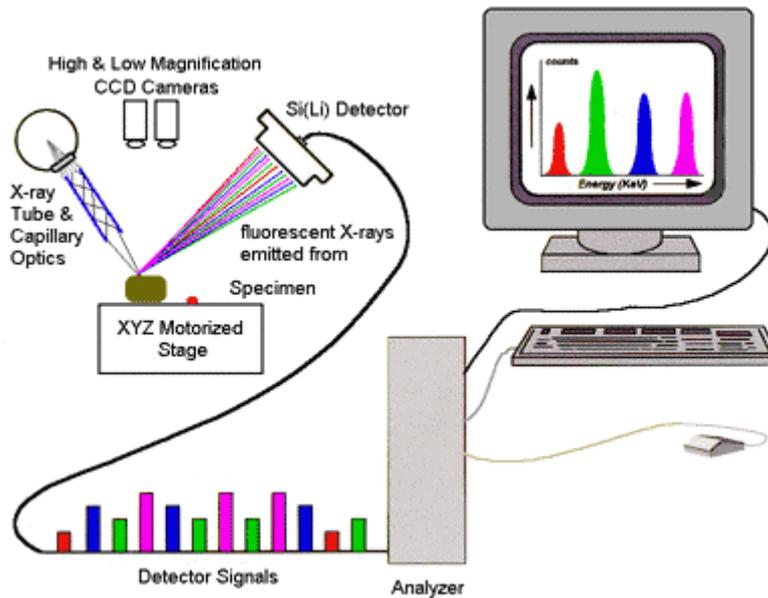


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Arbeitsweise des RFA-Systems

4 Transportmodelle

In der Vergangenheit sind zur Beschreibung der Transportvorgänge unterschiedliche Modelle entwickelt worden. Das erste war das **Schäfersche Transportmodell**. Mit der zusätzlich eingeführten Gasphasenlöslichkeit lassen sich Transportreaktionen mit kongruenter Auflösung des Bodenkörpers gut beschreiben. Um die inkongruente Auflösung und Abscheidung von Bodenkörpern abzubilden, wurden später das **erweiterte Transportmodell** und das **kooperative Transportmodell** entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein weiteres Transportmodell ausgearbeitet, das im Folgenden als **Gleichgewichtsmodell** bezeichnet wird.

4.1 Schäfersches Transportmodell

Mit Hilfe des Schäferschen Transportmodells [21] lassen sich Transportvorgänge beschreiben, in deren Verlauf die Bodenkörperauflösung kongruent verläuft. Es erlaubt, Transportrate und Transportrichtung der einzelnen Komponenten vorherzusagen.

Das Modell geht von zwei getrennten Räumen aus, die durch eine Diffusionsstrecke miteinander verbunden sind.

Aus der Transportgleichung, den thermodynamischen Daten und den Reaktionsbedingungen kann die Zusammensetzung der Gasphase berechnet werden. Das thermodynamische Ungleichgewicht zwischen Quellen- und Senkenraum führt zu einem Teilchenfluss, der in der Regel durch Diffusion erfolgt. Sie wird als langsamster Teilschritt des Transports angenommen. Daher kann das erste FICKSCHE Gesetz zur quantitativen Beschreibung des chemischen Transports herangezogen werden. Die von SCHÄFER entwickelte Formel zur Berechnung des Stoffmengentransports berücksichtigt darüber hinaus die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante D . Sie bildet den Mittelpunkt des Schäferschen Transportmodells und lautet:

$$n(A) = \frac{i}{j} \frac{\Delta p_s}{p_{ges}} \frac{\bar{T}^{0,8} q \cdot t}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)}$$

Gleichung 6

- $n(A)$ Stoffmenge des transportierten Bodenkörpers in mol
 i, j Stöchiometrische Faktoren
 Δp_s Differenz der Gleichgewichtsdrücke in Quellen- und Senkenraum in bar
 p_{ges} Gesamtdruck in bar
 T mittlere Transporttemperatur in K
 q Rohrquerschnitt in cm^2
 s Diffusionsstrecke in cm
 t Transportdauer in h

Die Transportrate ist definiert als die Ableitung der Stoffmenge $n(A)$ nach der Zeit t und wird in mol/h angegeben. Sie ist dem Querschnitt der Ampulle q direkt proportional und sinkt mit wachsender Diffusionsstrecke s .

Komplizierte Systeme mit mehreren konkurrierenden Gleichgewichten können nicht mehr übersichtlich mit diesem einfachen Ansatz beschrieben werden. Daher wurde von SCHÄFER der Begriff der Löslichkeit eingeführt [30]. Die Löslichkeit λ ist ein Maß für die in der Gasphase gelöste Menge Bodenkörper und ist definiert als Quotient der Bodenkörpermenge zur Lösemittelmenge:

$$\lambda = \frac{\Sigma n(A)}{\Sigma n(B)}$$

Gleichung 7

$\Sigma n(A)$ Summe der Molzahlen aller Moleküle, die Atome des Bodenkörpers A enthalten

$\Sigma n(B)$ Summe der Molzahlen aller Moleküle, die Atome des Lösemittels B enthalten

Die Löslichkeit kann auch über die Partialdrücke beschrieben werden, so dass anstelle der Molzahl n auch der Partialdruck p verwandt werden kann:

$$\lambda = \frac{\Sigma p(A)}{\Sigma p(B)}$$

Gleichung 8

Die aus der Auftragung der Löslichkeit gegen die Temperatur erhaltene Kurve gibt Aufschluss über die Möglichkeit eines Transports im gewählten Temperaturbereich und die Transportrichtung. Für die quantitative Abschätzung des Transports wird die Differenz aus zwei isotherm berechneten Löslichkeiten gebildet

$$\Delta\lambda = \lambda(T_2) - \lambda(T_1)$$

Gleichung 9

und in eine durch Ersetzen des Quotienten $\Delta p_s / p_{ges}$ durch $\Delta\lambda$ erhaltenen Form der Transportgleichung eingesetzt:

$$n(A) = \Delta\lambda \frac{\bar{T}^{0,8} q \cdot t}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ (mol)}$$

Gleichung 10

Die Berechnung der Anreicherung eines Bestandteils in einer Mischphase im Senkenraum mit diesem Modell ist mit gebotener Vorsicht zu diskutieren. Zwar kann von unterschiedlichen Transportraten für einzelne Bestandteile auf eine Anreicherung geschlossen werden, doch ist mit der Annahme einer kongruenten Bodenkörper-Auflösung bzw. -Abscheidung bereits ein kongruenter Transport im Modell impliziert.

4.2 Erweitertes Transportmodell

Das erweiterte Transportmodell wurde von KRABBES, OPPERMANN und WOLF entwickelt [31]. Bei Verbindungen, die im Auflösungsprozess inkongruent in die Gasphase übergehen, ist eine unabhängige Betrachtung des Quellen- und Senkenraums nicht möglich, da zunächst die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers, der in einem inkongruenten Abscheidungsschritt gebildet wird, auch unbekannt ist. Um eine Verknüpfung zwischen Quellen- und Senkenraum zu schaffen, ist im erweiterten Transportmodell eine Analyse der Materieflüsse gewählt.

Aus der Gibbsschen Phasenregel und der Anzahl der Freiheitsgrade im System folgt, dass bei vorgegebenen Quellen- und Senkentemperaturen sowie der vorgegebenen Bodenkörperzusammensetzung in der Quelle (x_2) und einem konstanten Gesamtdruck in der Ampulle die Zusammensetzung des Bodenkörpers in der Senke (x_1) festliegt. Für einen binären Bodenkörper AB lässt sich diese Zusammensetzung aus den Stoffströmen im stationären Zustand berechnen.

Es gilt dafür:

$$\frac{\text{bei } T_1 \text{ abgeschiedene Stoffmenge } n(B)}{\text{bei } T_1 \text{ abgeschiedene Stoffmenge } n(A)} = \frac{\text{Fluß der Komponente } B}{\text{Fluß der Komponente } A} = \frac{J_B}{J_A} = x_1$$

Als Randbedingung für diese Betrachtung muss gelten, dass die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers sich während des Experiments nicht ändert. Ebenso muss ein mittlerer Diffusionskoeffizient für die jeweiligen transportwirksamen Spezies angenommen werden können.

Es gilt damit:

$$\left(\frac{p_B^0 - x_1 p_A^0}{p_L^0} \right)_1 = \left(\frac{p_B^0 - x_1 p_A^0}{p_L^0} \right)_2 = \text{konst} = \varepsilon$$

Gleichung 11

Die Senkenbodenkörperzusammensetzung lässt sich demnach direkt aus den Partialdruckdifferenzen beziehungsweise den Differenzen der Löslichkeiten berechnen:

$$\frac{\left(p_B^* / p_L^*\right)_2 - \left(p_B^* / p_L^*\right)_1}{\left(p_A^* / p_L^*\right)_2 - \left(p_A^* / p_L^*\right)_1} = x_1$$

Gleichung 12

Dieses Modell verknüpft den Quellen- und Senkenraum exakt und bietet prinzipiell die Möglichkeit, Anreicherungen auch in komplexen Systemen exakt zu beschreiben.

4.3 Kooperatives Transportmodell

Das kooperative Transportmodell wurde von GRUEHN und SCHWEIZER entwickelt [32]. Es handelt sich bei diesem Modell um ein Verfahren zur Verknüpfung des Quellen- und Senkenraums, das auf der wiederholten Berechnung von Gasphasen im Quellen- und Senkenraum beruht. Im ersten Schritt wird dazu die Zusammensetzung der Gasphase im Quellenraum berechnet. Die Gasphase wird komplett (Molzahl aller Komponenten in der Gasphase bleibt konstant) in den Senkenraum überführt, die Druckkonstanz bei der neuen Senktemperatur wird durch Variation des Volumens erreicht. Die Gasphase ist im Senkenraum jedoch übersättigt, durch Ausscheiden von einer oder mehreren Phasen wird das Gleichgewicht wieder eingestellt. Die Gasphase wird dann erneut in den Quellenraum überführt, und durch Auflösung des Quellenbodenkörpers wieder gesättigt. Diese Iterationsschritte werden so häufig wiederholt, bis im Abscheidungs- und Auflösungsprozess jeweils die gleichen Stoffmengen aufgelöst, bzw. abgeschieden werden. Ist so ein stationärer Zustand erreicht, wird eine Aufrechterhaltung dieses Zustandes angenommen, bis eine Komponente im Quellenbodenkörper vollständig aufgelöst ist. Es schließt sich erneut die Bestimmung eines neuen stationären Zustandes nach dem oben beschriebenen Iterationsverfahren an. Auf diese Art und Weise können mehrere aufeinander folgende Transportprozesse simuliert werden.

Wie aus der Beschreibung des Modells bereits deutlich wird, handelt es sich um ein Modell, das zur rechnergestützten Simulation des Transportgeschehens entwickelt wurde. Das Programm CVTrans wendet diesen Iterationsprozess an und berechnet mit diesem Verfahren Transportprozesse. Die Ergebnisse sind denen sehr ähnlich, die mit dem exakten Modell der ε -Beziehung berechnet wurden.

5 Thermodynamische Rechenprogramme

Zur Beschreibung der thermodynamischen Gleichgewichtszustände wurden in dieser Arbeit verschiedene Rechenprogramme angewendet und verglichen.

Es wurden die Programmpakete CVTrans, TRAGMIN sowie die selbst entwickelten K_p -Programme verwendet.

5.1 CVTrans

CVTrans [33] ist ein von GRUEHN, GLAUM und TRAPPE entwickeltes Programm zur Berechnung der Transportrate und zur Vorhersage der Reihenfolge der Abscheidung einzelner Phasen im Senkenraum. Vorzugeben sind für die Berechnung dazu Ampullenvolumen, Ampullenquerschnitt, Länge der Diffusionsstrecke, die thermodynamischen Daten aller kondensierten und gasförmigen Verbindungen, die Stoffmengen der eingesetzten Stoffe sowie ein mittlerer Diffusionskoeffizient. Die Berechnung der Gasphasenzusammensetzung beruht auf der GMin-Methode nach ERIKSSON [34] (Minimierung der freien Enthalpie). Das Programm EPCBN [35] ist der Kern von CVTrans. Es arbeitet nach der GMin-Methode. Die Berechnung der Gasphase im Senkenraum beruht auf dem kooperativen Transportmodell. CVTrans kann in zwei Modi betrieben werden. Im stationären Modus wird nach dem kooperativen Transportmodell ein stationärer Zustand berechnet (Quellengasphase und Senkengasphase ändern sich bei der Iteration nicht mehr). Aus den so berechneten Gasphasen wird wiederum nach dem Schäferschen Transportmodell eine Transportrate aus den bestimmten Partialdruckdifferenzen berechnet.

Kann ein solcher stationärer Zustand nicht erreicht werden, bietet das Programm einen weiteren, einen instationären Modus. Dabei wird die iterative Rechnung nicht abgebrochen. Die Gasphase wird so lange im Quellenraum gesättigt, in den Senkenraum überführt und der übersättigte Teil dort abgeschieden, bis in der Quelle kein Bodenkörper mehr vorhanden ist.

Eine Berechnung der Anreicherung einer Komponente in einem Mischkristall ist nur über einen Umweg möglich. Das Programm wählt im Abscheidungsschritt diejenige feste Phase aus den vorgegebenen Phasen aus, die mit der Senkengasphase im

Gleichgewicht zur kleinsten freien Enthalpie führt. Eine lückenlose Mischkristallreihe muss dementsprechend durch eine Reihe von diskreten Mischphasen simuliert werden.

Eine exakte Programmbeschreibung ist bei GLAUM [36] und KOHLMANN [37] zu finden.

5.2 TRAGMIN

Das Programm TRAGMIN [38] wurde von KRABBES, BIEGER, SOMMER und SÖHNEL entwickelt. Wie dem Programm CVTrans liegt auch diesem Programm die GMin-Methode [34] und der Programmkern EPCBN [35] zur Berechnung der Gasphasen zugrunde. Die rechnerische Verknüpfung zwischen Quellen- und Senkenraum geht jedoch auf das erweiterte Transportmodell zurück.

Auch das Programm TRAGMIN berechnet ausgehend von Ampullenvolumen, Ampullenquerschnitt, Länge der Diffusionsstrecke, thermodynamischen Daten der festen und gasförmigen Stoffe, den Stoffmengen sowie einem mittleren Diffusionskoeffizienten die Gasphasen in Quellen- und Senkenraum sowie die Transportraten und den zuerst abgeschiedenen Bodenkörper im Senkenraum. Im Gegensatz zu CVTrans kann das Programm lediglich den ersten stationären Zustand beschreiben, eine Berechnung der Abfolge der Bildung von unterschiedlichen Senkenbodenkörpern, die sich nacheinander abscheiden, ist nicht möglich.

Ebenso wie das Programm CVTrans, ist das Programm TRAGMIN beschränkt auf die Abscheidung diskreter Phasen im Senkenraum. Um mit dem Programm TRAGMIN eine Anreicherung im Senkenbodenkörper zu simulieren, ist die lückenlose Mischkristallreihe auch durch mehrere diskrete Phasen zu ersetzen.

5.3 Thermodynamische Daten

Die Qualität der thermodynamischen Modellrechnungen hängt direkt von der Qualität der thermodynamischen Daten ab, die in die Berechnungen einfließen.

Bereits kleine Abweichungen der thermodynamischen Daten verändern das Bild der Modellrechnungen gravierend. Dieses kommt besonders zum Tragen, weil beim chemischen Transport Gleichgewichtsreaktionen von besonderer Bedeutung sind, die sich nahe um das Gleichgewicht mit $K_p=1$ bewegen.

Es bedarf daher einer genauen Überprüfung der genutzten thermodynamischen Daten.

Die benutzten Daten entstammen alle dem Datenwerk „**Thermochemical Data of Elements and Compounds**“ [39]. In Tabelle 1 sind die in diesem Werk jeweils zitierten Quellen angegeben.

Die Datensätze der festen Phasen und gasförmigen Verbindungen bedürfen einer genaueren Prüfung. Hier muss insbesondere darauf geachtet werden, dass Datensätze, die in einer Rechnung gemeinsam verwendet werden, in sich konsistent sind. Diese Datensätze der festen Phase ZnS(f), ZnSe(f) sowie der gasförmigen Zindiodidspezies sind ausführlich von HOTJE [40] diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Daten sind alle als gesichert einzustufen. Die damit ausgeführten Rechnungen dürften somit zu guten Ergebnissen führen, die die tatsächlichen Gasphasen in den Experimenten gut beschreiben.

Tabelle 1: Thermodynamische Daten

Substanz	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	S_{298}^0 (J/(mol·K))	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2$ (J/(mol·K))				Literatur
			a	b	c	d	
ZnS_{hex}(s)	-191,8	47,3	49,25	5,27	-0,49	0	[41, 42]
ZnS_{kub}(s)	-205	57,7	49,25	5,27	-0,49	0	[41, 42]
ZnSe_{kub}(s)	-170,3	77,7	50,17	5,77	0	0	[42]
ZnTe(s)	-119,2	77,8	44,1	18,74			[41]
ZnI₂(g)	-78,9	318	58,16	0	0	0	[40]
Zn₂I₄(g)	-220	495	132,96	0,04	-0,39	0	[40]
ZnCl₂(g)	-267,3	277,1	61,71	-0,43	0	0	[42]
ZnBr₂(g)	-185,8	303,8	58,16	0	0	0	[42]
S(g)	277	167,8	24,23	-4,11	0,06	1,34	[43, 42]
S₂(g)	128,6	228,2	35,06	2,58	-0,29	0	[43, 42]
S₃(g)	138,9	269,5	53,78	4,35	-0,65	0	[43, 42]
S₄(g)	145,8	310,6	79,88	3,28	-1,18	0	[43, 42]
S₅(g)	109,4	308,6	106,94	1,06	-1,58	0	[43, 42]
S₆(g)	99,7	354,1	132,13	0,5	-1,84	0	[43, 42]
S₇(g)	111,5	407,7	155,12	2,45	-2,04	0	[43, 42]
S₈(g)	98,2	430,3	180,32	1,72	-2,24	0	[43, 42]
Se(g)	235,4	176,6	21,46	1,51	-0,09	0	[41, 42]
Se₂(g)	136,7	243,6	44,6	-2,66	-0,25	0	[41, 42]
Se₃(g)	173,5	315	58,14	3,04	-0,22	0	[41, 42]
Se₄(g)	180,6	379,2	83,08	0,03	-0,25	0	[41, 42]
Se₅(g)	135,4	385,4	107,93	0,09	-0,59	0	[41, 42]
Se₆(g)	132,5	433,6	132,91	0,07	-0,59	0	[41, 42]
Se₇(g)	141,3	486,5	157,76	0,11	-0,83	0	[41, 42]
Se₈(g)	152,2	531,2	182,74	0,09	-0,49	0	[42]
SSe(g)	142,3	241,4	22,85	-1,3	-0,03	0,67	[44]
I(g)	106,8	180,8	20,39	0,4	0,03	0	[43, 42]
I₂(g)	62,2	260,2	37,25	0,78	-0,05	0	[42]
Cl(g)	121,3	165,2	23,74	-1,28	-0,13	0	[43, 42]
Cl₂(g)	0	223,1	36,61	1,08	-0,27	0	[43, 42]
Br(g)	111,9	175	19,87	1,49	0,04	0	[43, 42]
Br₂(g)	30,9	245,4	37,36	0,46	-1,3	0	[43, 42]
GaAs(s)	-74,1	64,2	45,19	6,07	0	0	[41, 42]
GaP(s)	-102,5	52,3	41,84	6,82	0	0	[42]
Gal₃(g)	-137,6	386	82,76	0,21	-0,57	0	[42]
Gal(g)	17,2	259,6	37,99	0,66	0	0	[42]
As(g)	301,8	174,2	20,58	0,25	0,01	0	[41]
As₄(g)	153,3	327,4	82,94	0,13	-0,52	0	[41]
P₄(g)	59,1	280	81,84	0,68	-1,34	0	[43]
P₂(g)	144,3	218,1	36,3	0,8	-0,41	0	[43]
P(g)	33,9	163,2	20,67	0,17	0	0	[43]
Te(g)	211,7	182,7	19,41	1,84	0,08	0	[41]
Te₂(g)	160,4	262,2	34,64	6,62	-0,03	0	[42]

6 Der chemische Transport im System ZnS / ZnSe

Im Rahmen dieses Kapitels soll der chemische Transport quasibinärer Verbindungen vom Typ $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ untersucht werden. Dabei soll geprüft werden, ob die Technik des chemischen Transportes ein geeignetes Mittel zur gezielten Darstellung dieser Verbindung in einkristalliner Form ist.

Von besonderem Interesse ist dieses System nicht nur im wissenschaftlichen Hinblick auf die Präparation von kristallinen Mischphasen mit einer gezielten Anionensubstitution im Mischkristall und der thermochemischen Modellierung der Transportreaktion. Vielmehr zählen Materialien dieses Systems zu den ersten, deren nützliche optoelektronische Eigenschaften beobachtet und untersucht wurden. Inzwischen befinden sich viele technische Produkte aus diesem Ursprung im Bereich der IR-Sensortechnik im Einsatz. Materialien auf der Basis von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ dienen derzeit der Technik im Design neuer Leuchtstoffe und bieten die Grundlage zum Verständnis von Lumineszenz-Phänomenen.

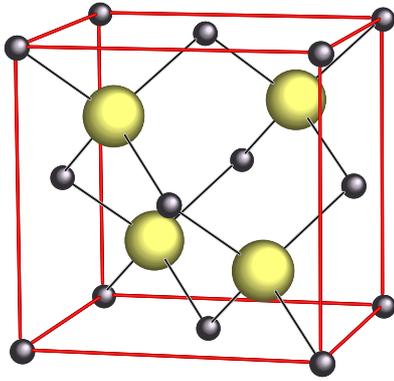
6.1.1 Die Struktur der binären Zinkchalkogenide

Zinksulfid und Zinkselenid sind nicht nur in ihren chemischen sondern auch in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich. Das Sulfid ist die verbreitetere und besser untersuchte Verbindung, wegen der hohen Ähnlichkeit sind jedoch Analogieschlüsse auf das höhere Homologe leicht möglich.

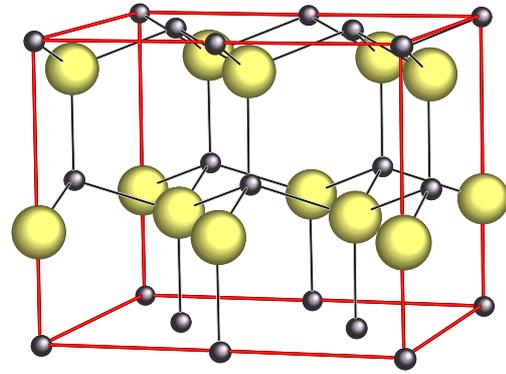
Zinkblende (Sphalerit) stellt neben Galmei (Zinkspat, ZnCO_3) das häufigste Zinkmineral dar. Neben der Zinkblende kann in der Natur auch die Hochtemperaturmodifikation Wurtzit gefunden werden.

Die reine Zinkblende weist eine kubische Struktur auf, die bei 1020 °C in die hexagonale Wurtzit-Struktur übergeht. Die Nomenklatur bezüglich α - und β -Zinksulfid ist verwirrend, in chemisch geprägter Literatur findet sich die Bezeichnung α -Zinksulfid für die unter Normalbedingungen stabile Zinkblende-Struktur, während mit β -Zinksulfid die Hochtemperaturmodifikation Wurtzit bezeichnet wird. In der Mineralogie werden die Bezeichnungen genau andersherum gewählt. Abbildung 8

stellt die beiden Modifikationen dar. In der Zinkblendestruktur bilden die Schwefelatome eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die Hälfte der Tetraederlücken mit Zinkatomen besetzt sind. Zinkselenid wechselt bei 1360 °C von der Zinkblende- in die Wurtzit-Struktur.



Zinkblende-Struktur



Wurtzit-Struktur

● Anion ● Kation

Abbildung 8: Strukturen des Zinksulfids

6.1.2 Darstellung

Amorphes Zinksulfid wird aus einer wässrigen Zink(II)-salzlösung mit einer Ammoniumsulfid-Lösung gefällt (großtechnische Darstellung).

Kristallines Zinksulfid wird auch direkt aus den Elementen durch Erwärmen einer fein vermahlenden Mischung der Elemente dargestellt.

Bei der Darstellung der Materialien, die in der Halbleitertechnik Anwendung finden, sind Verfahren zur Kristallzucht aus der Gasphase von großer Bedeutung. So ist berichtet worden von Darstellungen dünner Schichten von Zinksulfidselenid auf Galliumarsenid mit Hilfe der MOCVD-(metalorganic chemical vapor deposition)-Technik [45]. Auch über die Molekularstrahlepitaxie (MBE) wurde Zinksulfid bereits dargestellt [46].

6.1.3 Eigenschaften

Das Zinkion im Zinksulfid besitzt eine d^{10} -Konfiguration, somit sind keinerlei elektronische Übergänge in diesem System erlaubt, die zur Farblosigkeit führen könnten. Da auch das Sulfidion aufgrund seiner abgeschlossenen Valenzschale ebenfalls farblos ist, ist die Substanz an sich farblos. Die Schwerlöslichkeit und der hohe Brechungsindex von ca. 2,37 des Wurtzits macht Zinksulfid zu einem vielfach eingesetzten Weißpigment. Gemeinsam mit Bariumsulfat gefälltes Zinksulfid ist im vergangenen Jahrhundert als extrem lichtstabiles Pigment vertrieben worden. Unter der Bezeichnung Lithopone ist diese Gruppe der Pigmente bekannt. Erst in jüngerer Vergangenheit wurden diese Pigmente durch Titandioxidpigmente verdrängt.

Die interessanteste Eigenschaft von Zinksulfid und Zinkselenid ist ihr Verhalten als Leuchtstoff. Reines Zinksulfid luminesziert im blauen Spektralbereich. Dass die Lumineszenz dieses Sulfides durch die Dotierung mit Schwermetallen, wie Silber, Kupfer oder Mangan deutlich erhöht werden kann, wurde bereits gegen Mitte des 19. Jahrhunderts festgestellt. In diese Zeit fällt auch die Entwicklung der Sidotschen Blende, die 1866 die erste Anwendung von gezielt dotiertem Zinksulfid als Leuchtstoff war. Sie wird zur Sichtbarmachung von radioaktiver und Röntgen-Strahlung benutzt.

6.1.4 Phasendiagramme

In Abbildung 9 ist das Phasendiagramm des Systems (Zink / Schwefel) dargestellt. Es zeigt, dass es sich beim Zinksulfid um eine Strichphase handelt. Die Zinkblendestr geht bei 1020 °C in die Wurtzit-Modifikation über. Diese schmilzt bei 1718 °C.

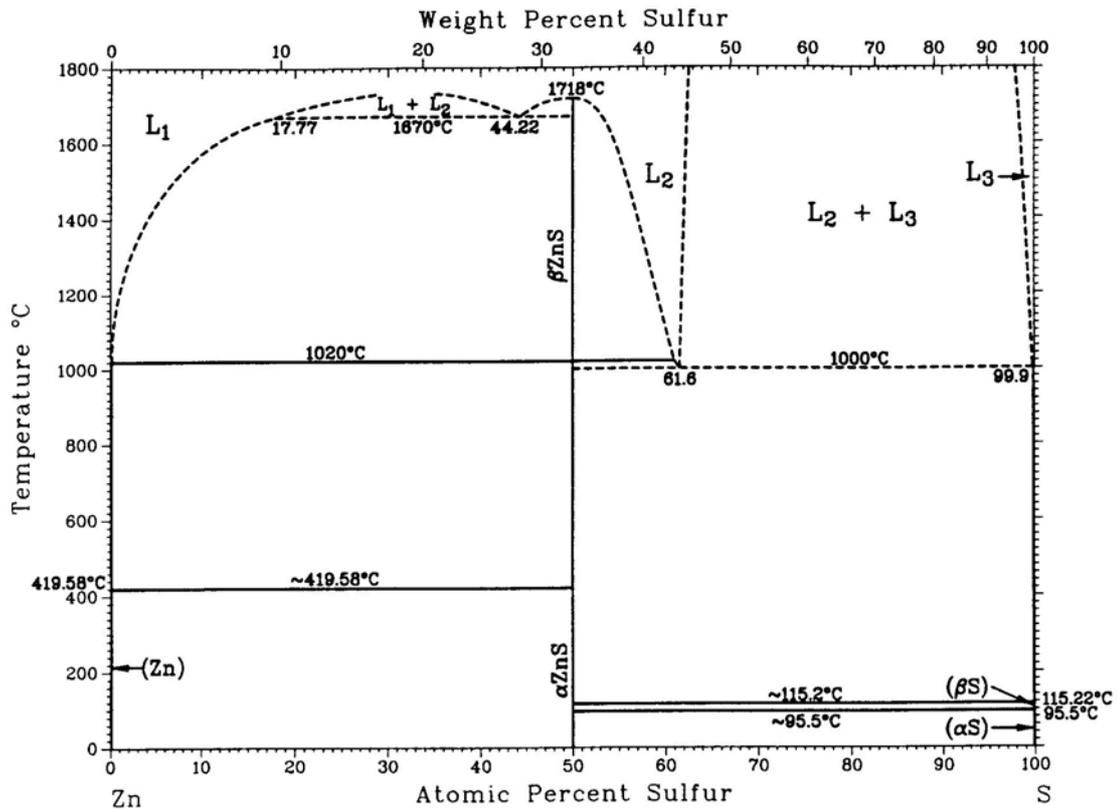


Abbildung 9: Zn-S Phasendiagramm

[47]

Das Phasendiagramm des Systems (Zink / Selen) ist in Abbildung 10 dargestellt. Wie bei der Ähnlichkeit von Schwefel und Selen nicht anders zu erwarten, weist es große Parallelen zu dem Phasendiagramm des Systems (Zink / Schwefel) auf. Es zeigt, dass es sich beim Zinkselenid um eine Strichphase handelt. Die Zinkblendestruktur geht bei 1360 °C in die Wurtzit-Modifikation über. Diese schmilzt bei 1526 °C.

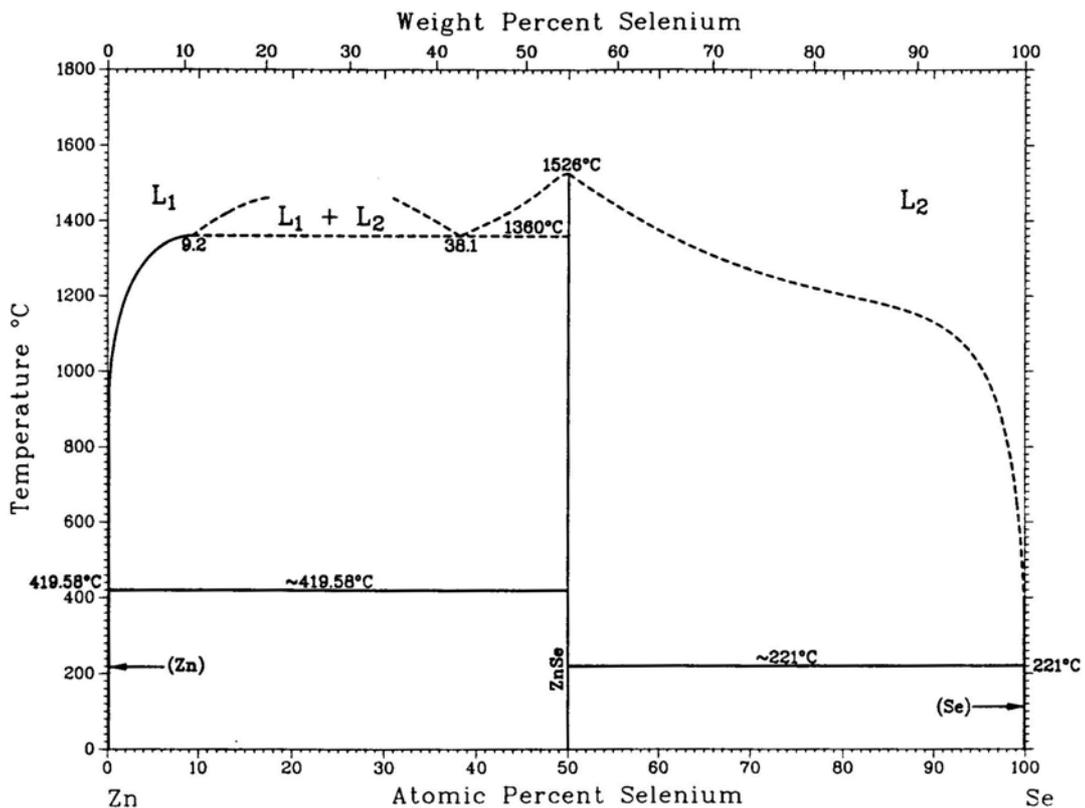


Abbildung 10: Zn - Se Phasendiagramm

[47]

In Abbildung 11 ist das Phasendiagramm des Systems (Zinksulfid / Zinkselenid) dargestellt. Das System ist lückenlos mischbar. Der Phasenübergang zwischen Zinkblende und Wurtzitstruktur liegt unterhalb des in Abbildung 11 dargestellten Temperaturbereichs.

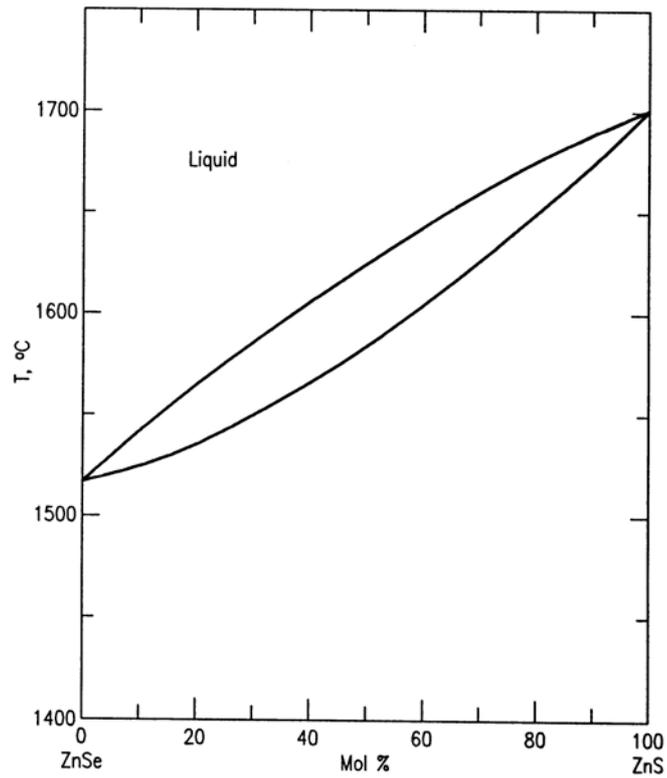


Abbildung 11: ZnS - ZnSe Phasendiagramm

6.1.5 Bisherige Arbeiten zum chemischen Transport

Bereits 1960 berichtet Nitsche von der Darstellung von reinem ZnS und reinem ZnSe mit Hilfe des Chemischen Transports [49]. Der von ihm beschriebene chemische Transport der Verbindungen erfolgte mit Iod als Transportmittel in einem geschlossenen System mit einem Temperaturgradienten von 250 °C bei 1050 °C nach 800 °C.

In der Folge wurden eine Vielzahl dotierter Verbindungen auf Zinksulfidbasis über den chemischen Transport dargestellt. Als Beispiel für diese Arbeiten steht hier die Arbeit der Arbeitsgruppe BALLENTYNE, die kupferdotierte Zinksulfide über den chemischen Transport darstellten [50]. Do und Mitarbeiter benutzten den chemischen Transport um neben Kupfer noch ein weiteres Metall in Zinksulfid zu dotieren [51].

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Der folgende Teil dieses Kapitels soll der genauen Untersuchung der Transportvorgänge in diesem System dienen. Dieses zum Teil schon bekannte System bietet einen hervorragenden Ausgangspunkt, um sich einen Überblick und einen generellen Zugang zur Präparation von homogen zusammengesetzten festen Lösungen zu verschaffen, in denen das Anionenteilgitter kontinuierlich substituiert werden kann.

6.3 Vegards Gesetz

Um einen einfachen analytischen Zugang zur Zusammensetzung der Mischkristalle im System ZnS / ZnSe über die Bestimmung der Elementarzellenparameter zu etablieren, muss zunächst die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes für das konkrete System überprüft werden. In einer Arbeit von POPOVICI [52] wurde bereits eine Untersuchung zu diesem System publiziert. Popovici berichtet von einer leichten Abweichung vom ideal Vegardschen Verhalten. Bei den von Popovici untersuchten Kristallen handelt es sich um dotierte Proben, die in Fällungsexperimenten gewonnen wurden. Die Abweichungen lassen sich somit eventuell auch durch Veränderung der Zusammensetzung im Fällungsschritt aus der Lösung erklären oder durch die

Einflüsse der Silberionen in der ZnS / ZnSe Matrix. Es sollte daher geprüft werden, ob die in einer Festkörperreaktion gewonnenen Kristalle das Vegardsche Gesetz erfüllen. Zu diesem Zweck wurden gemörserte Mischungen aus den Reinkomponenten ZnS / ZnSe bei 900°C über 3 Tage in geschlossenen Quarzglasampullen getempert. Als Mineralisator wurden geringe Mengen Iod zugegeben.

Die präparierten Kristalle wurden mit der Kugelmühle zu einem Pulver vermahlen. An den gewonnenen Pulvern wurden die Gitterparameter mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt. Die dargestellten Pulver dienten als Ausgangssubstanz für die folgenden Transportexperimente.

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick der gewonnenen Ergebnisse.

Tabelle 2: Gemessene Gitterkonstanten im System ZnS / ZnSe

Exp.	Gitterkonstante a (Å)	Stoffmengenanteil x (ZnS)
ZnSe	5,6681	0,0
NG 41	5,6420	0,1
NG 42	5,6140	0,2
NG 43	5,5902	0,3
NG 44	5,5610	0,4
NG 45	5,5363	0,5
NG 46	5,5090	0,6
NG 47	5,4839	0,7
NG 48	5,4545	0,8
NG 49	5,4315	0,9
ZnS	5,4071	1,0

Die Abbildung 12 zeigt die graphische Umsetzung der Ergebnisse aus Tabelle 2. Es ist gut zu erkennen, dass alle Messpunkte sehr präzise auf der Regressionsgeraden liegen. Die Gradengleichung der Regressionsgerade ist in der Darstellung angegeben. Der Bestimmtheitsgrad von 0,9997 unterstreicht die hohe Genauigkeit, mit der sich die Zusammensetzung über das Vegardsche Gesetz im System ZnS / ZnSe beschreiben lässt.

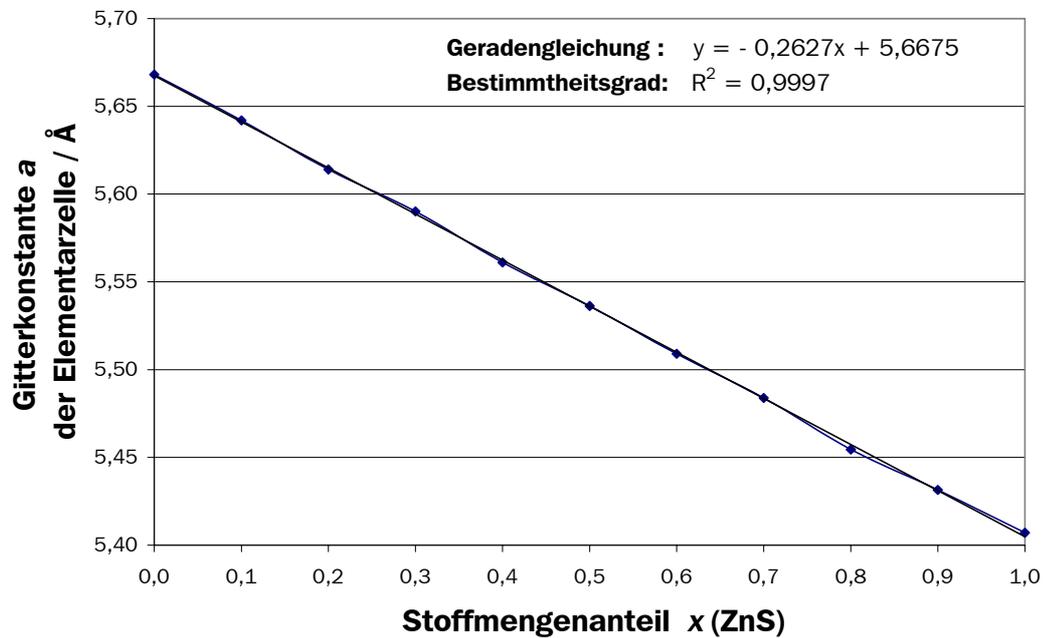


Abbildung 12: Vegardsche Gerade ZnS / ZnSe

Als Fazit lässt sich festhalten:

Das System ZnS / ZnSe folgt dem Vegardschen Gesetz. Eine sehr gute Bestimmung der Zusammensetzung aus der Gitterkonstante ist möglich.



Abbildung 13: Mischkristalle im System ZnS / ZnSe, gepulvert

Abbildung 13 zeigt die gepulverten Mischkristalle. Der Farbverlauf von hellem Gelb über Orange bis zu einem tiefweinrotem Farbton ist gut zu erkennen.

6.4 Vorversuche

Die optimalen Versuchsbedingungen für den chemischen Transport von Zinksulfid hat KNITTER in ihrer Dissertation ausführlich diskutiert [14]. Sie erarbeitete als ideale Bedingungen für den chemischen Transport folgende Bedingungen:

Transportmittel:	I ₂
Ampulleninnendruck:	1 bar
Temperaturgradient:	1000 → 900 °C ($\Delta T = 100$ °C)
Ampullengeometrie:	Querschnitt: 2 cm ² = 16 mm Durchmesser

Ausgehend von diesen Bedingungen wurden Vorversuche durchgeführt, um optimale Transportbedingungen für das Mischsystem zu entwickeln.

In der Quelle wurden in diesen Versuchen zunächst die Elemente vorgelegt, um die zu transportierenden Mischkristalle in situ während des Klartransports zu erzeugen. Schnell zeigte sich jedoch, dass die auf diese Weise erzeugten Mischkristalle nicht gut genug in ihrer exakten Zusammensetzung zu steuern waren. Daher wurden in der Folge die zunächst mit Iod als Mineralisator getemperten Mischkristalle als Quellenbodenkörper in die Transportversuche eingesetzt.

6.5 Versuchsdurchführung

Alle Transportexperimente wurden in geschlossenen Quarzglasampullen durchgeführt. (Quarz: Firma HERAEUS)

Die zu transportierenden Chalkogenide wurden gemörsert, bei 120 °C getrocknet und in die Ampulle gefüllt. Die befüllte Ampulle wurde im Vakuum ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar) mit einem Gebläsebrenner über 5 – 10 min ausgeheizt, um an den Quarzwandungen anhaftendes Wasser und im Quellenmaterial verbliebenes Wasser zu entfernen. Die gewählte Menge Transportmittel wurde unter Flüssigstickstoffkühlung einkondensiert (Br_2), feste Transportmittel wurden zugegeben (I_2). Anschließend wurden die Ampullen im Vakuum mit einem Gebläsebrenner abgeschmolzen.

Der Transport fand in elektrisch beheizbaren 2-Zonen-Öfen mit zwei voneinander unabhängig regelbaren Heizwicklungen aus Kanthaldraht statt. In diese Öfen wurden die Ampullen waagrecht eingebracht. Die Temperaturregelung erfolgte mit Reglern der Firma EURO THERM und CAL 3200 AUTOTUNE, die von PtRh/Pt-Thermoelementen angesteuert wurden, welche an den Enden (Quelle und Senke) der Ampullen platziert wurden.

Der experimentell gewählte Temperaturgradient wurde zunächst in umgekehrter Richtung angelegt, d. h. es fand ein sogenannter Klartransport von mindestens 24 Stunden statt.

Dieser erfüllt zwei Zwecke:

- Entfernung von Kristallkeimen aus der Senke
- Homogenisierung des Quellbodenkörpers über das Transportmittel als Mineralisator

Die Tabelle 3 zeigt eine Auswahl der durchgeführten Vorexperimente.

Tabelle 3: Ausgewählte Vorexperimente

Exp.	TM Druck (bar)	QBK Einwaage (mg)	Ampullen- durchmesser (cm) Ampullen- länge (cm)	Temperatur- gradient (°C)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK
V 1	I ₂ 1	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 1000	1,6 20	1000 → 900	45	cub.
					211 4,69	
V 2	I ₂ 0,5	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 1000	1,6 20	1000 → 900	45	cub.
					320 7,11	
V 3	I ₂ 0,5	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 200	0,9 20	1000 → 900	45	cub.
					87 1,93	
V 4	Br ₂ 0,5	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 200	0,9 20	1000 → 900	45	cub.
					65 1,44	
V 5	Cl ₂ 0,5	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 200	0,9 20	1000 → 900	45	cub.
					k.T.	

Die Experimente ergaben, dass sowohl Brom als auch Iod als Transportmittel geeignet sind, Chlor dagegen nicht zu dem gewünschten Transport führt. Die Reduktion des Transportmitteldrucks führte zu leicht verbesserten Transportraten. Der Einsatz von Ampullen eines geringeren Durchmessers ist praktikabel und bietet die Möglichkeit bis zu 11 Experimente gleichzeitig in einem Zweizonenofen durchzuführen. Damit kann sichergestellt werden, dass bei den zu vergleichenden Experimenten tatsächlich identische Transportbedingungen herrschen.

6.6 Thermodynamische Rechnungen

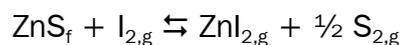
6.6.1 Optimale Transporttemperatur

In Kapitel 2.1 wurde bereits darauf eingegangen, dass die optimale Transporttemperatur aus den thermodynamischen Daten der Transportreaktion abgeschätzt werden kann. Als erste Orientierungshilfe für die Diskussion der Transportexperimente wurden die optimalen Transporttemperaturen für den Transport von ZnS und ZnSe mit Iod, Brom und Chlor als Transportmittel nach Gleichung 3 berechnet.

$$T_{opt} = \frac{\Delta_R H_T^0}{\Delta_R S_T^0}$$

Gleichung 3

Als Transportgleichung wird als erste Näherung formuliert:



Für die anderen Halogene bzw. für das ZnSe gelten die analogen Gleichungen.

Tabelle 4: Berechnung der optimalen Transporttemperatur

Chalkogenid	Transportmittel	$\Delta_R H^0_{298}$ (kJ/mol)	$\Delta_R S^0_{298}$ (J/K · mol)	optimale Transporttemperatur (K)
ZnS	I ₂	128,2	114,2	1123
ZnSe	I ₂	97,6	101,9	957
ZnS	Br ₂	52,6	114,8	458
ZnSe	Br ₂	22,0	102,5	214
ZnS	Cl ₂	2,0	110,4	18
ZnSe	Cl ₂	-28,7	98,1	(-292)

Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass die in den Vorversuchen gefundenen Transportbedingungen gut mit dieser überschlägigen Näherung korrelieren. Die für den Transport mit Iod gefundene Transporttemperatur entspricht fast genau der berechneten Temperatur. Die für den Transport mit Brom überschlagenen Temperaturen machen für ein reales Transportexperiment keinen Sinn, denn bei 458 K bzw. 214 K sind die am Transport beteiligten Spezies noch flüssig oder gar fest. Die Rechnung zeigt jedoch die Schwierigkeiten, die beim Transport mit Brom auftreten können. Das Reaktionsgleichgewicht liegt weit auf der rechten Seite der Transportgleichung. Daraus folgt, dass bei den gewählten Transportbedingungen die resultierenden Partialdruckdifferenzen zu gering sein könnten, um eine gute Transportrate zu erreichen. Die Vorversuche zeigen jedoch, dass ein Transport mit guten Transportraten dennoch möglich ist. Die für den Transport mit Chlor berechneten Reaktionsenthalpien weisen darauf hin, dass ein Transport praktisch nicht möglich sein wird. Der Transport des Selenids ist exotherm, es sollte also von kalt nach heiß transportiert werden, während die Reaktionsenthalpie mit Zinksulfid praktisch bei 0 kJ/mol liegt.

6.6.2 Transportrechnungen mit CVTrans

Mit dem Programm CVTrans wurden die Gasphase über reinem ZnS, reinem ZnSe und einem ZnS / ZnSe - Gemisch mit dem Transportmittel Iod berechnet. Abbildung 14 zeigt die Partialdrücke der einzelnen Gasphasenspezies über Zinksulfid.

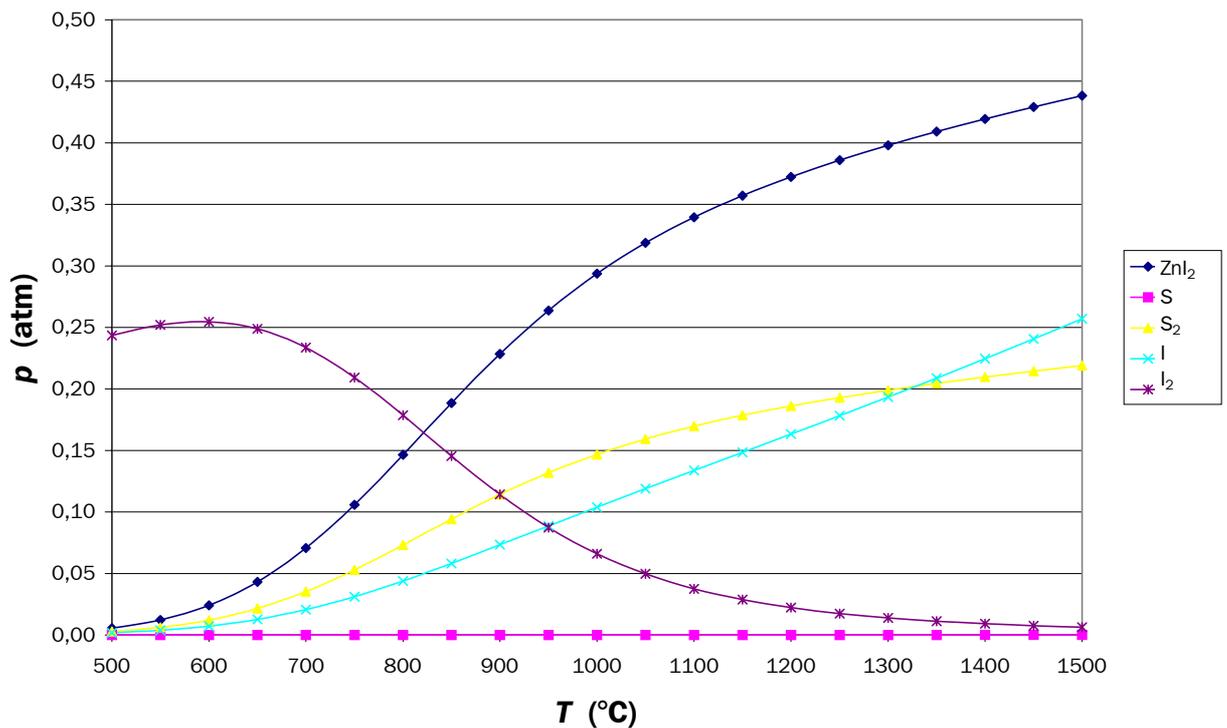


Abbildung 14: Partialdrücke über ZnS mit Iod

Die Steigungen der Partialdruckkurven der Zinkiodid- und der Schwefel-Spezies weisen im Temperaturbereich von 750 °C bis 1100 °C auf eine deutliche Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes bei höheren Temperaturen in Richtung der Bildung des Halogenids hin. Die daraus resultierenden Partialdruckdifferenzen in Quellen- und Senkenraum lassen große Transportraten erwarten.

Ein ähnliches Bild liefert die Darstellung der Partialdruckkurven über Zinkselenid mit Iod (Abbildung 15).

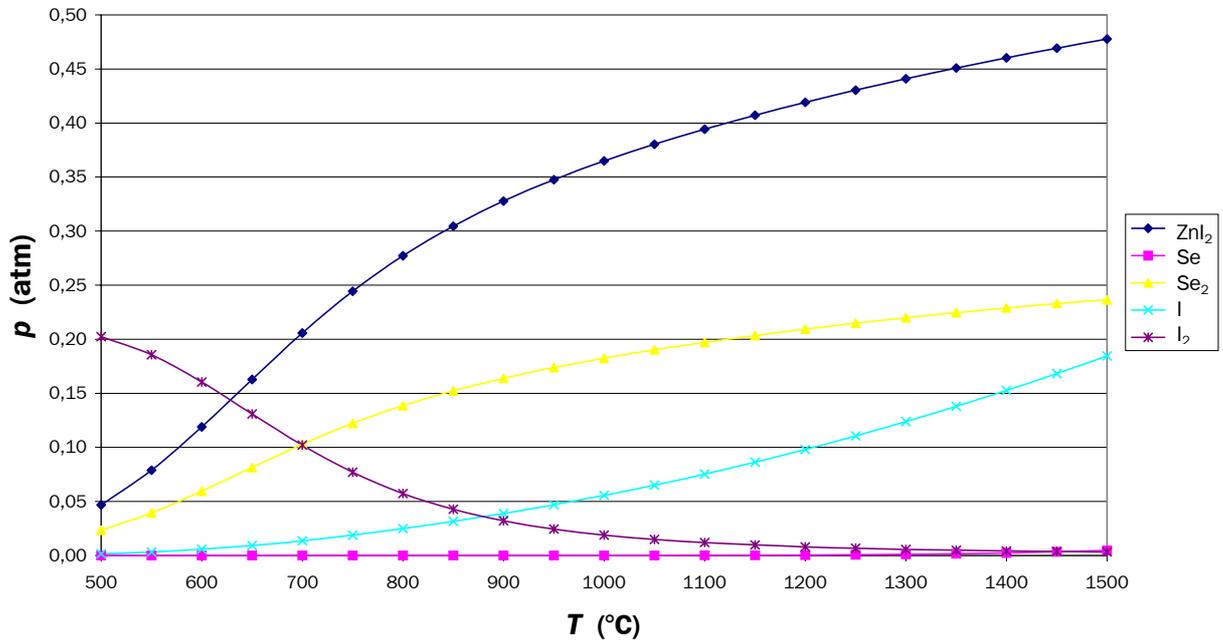


Abbildung 15: Partialdrücke über ZnSe mit Iod

Auch in dieser Darstellung wird deutlich, dass es sich bei Zinkiodid und Se₂ um die transportwirksamen Spezies handelt. Selenatome sind lediglich in so geringen Partialdrücken vorhanden, dass sie bei der theoretischen Betrachtung der Transportreaktion vernachlässigt werden können. Die folgende Abbildung 16 stellt die Gasphasensituation über einem Gemisch aus Zinksulfid und Zinkselenid dar. Das Programm CVTrans rechnet dabei mit Aktivitäten von $a(\text{ZnS})$ und $a(\text{ZnSe})$ jeweils = 1. Eine starke Dominanz der Reaktion des Zinkselenids mit dem Transportmittel ist zu erkennen. Im Gleichgewicht geht nur wenig Zinksulfid neben Zinkselenid in die Gasphase über. Daraus resultieren kleinere Partialdruckdifferenzen zwischen Quellen- und Senkenraum hinsichtlich der Schwefelpartialdrücke. Mit dem Schäferschen Transportmodell folgt daraus eine kleinere Transportrate des Sulfids.

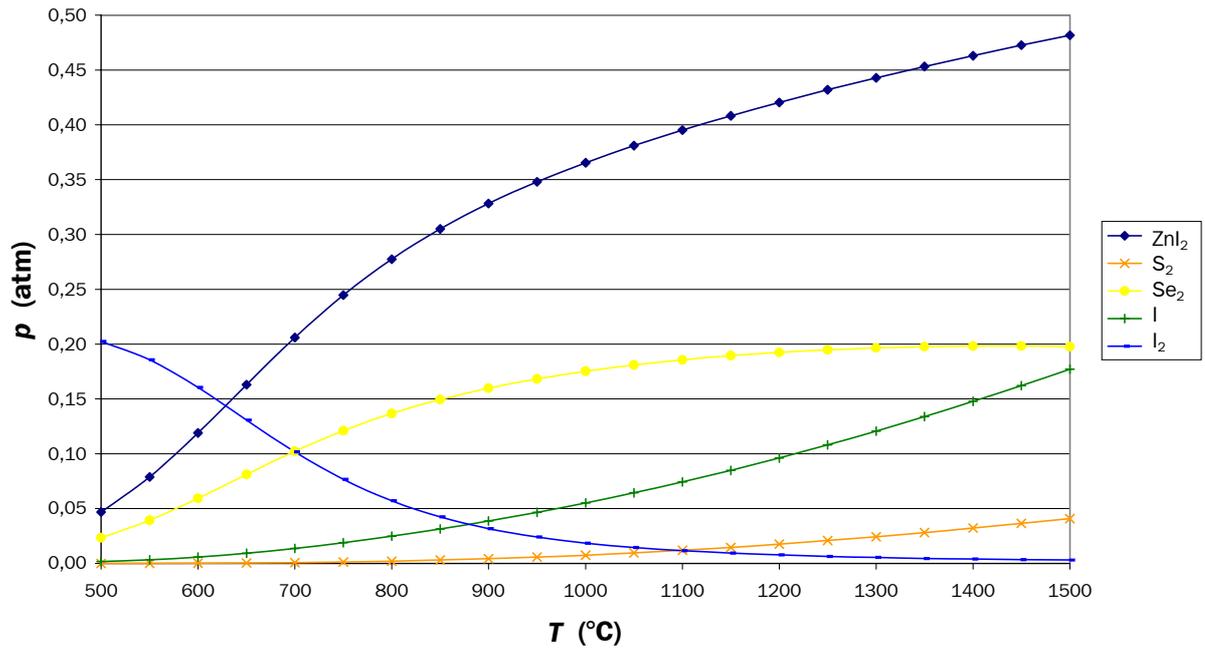


Abbildung 16: Partialdrücke über ZnSe ($a(\text{ZnSe})=1$) / ZnS ($a(\text{ZnS})=1$) mit Iod nach CVTrans

Tabelle 5: CVTrans Simulationen

Rechenmodus	Experimentelle Vorgaben Einwaage Bodenkörper Einwaage Transportmittel	Temperaturgradient (°C)	Ampullengeometrie		Transportrate (mg/h) (mmol/h)
			Volumen (ml)	Querschnitt (cm ²) Länge (cm)	
1 stat.	250 mg ZnS 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7	2,74	
			0,5	0,028	
			20		
2 stat.	250 mg ZnSe 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7	0,79	
			0,5	0,005	
			20		
3 stat.	250 mg ZnS _{0,5} Se _{0,5} 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7	keine stat. Rechnung möglich	
			0,5		
			20		
4 inst.	250 mg ZnS _{0,5} Se _{0,5} 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7	0,30 ZnS	
			0,5	0,003	
			20	0,35 ZnSe	
				0,002	
5 stat.	1500 mg ZnS 40 mg I ₂	1000 → 900	40	10,97	
			2	0,113	
			20		
6 stat.	1500 mg ZnSe 40 mg I ₂	1000 → 900	40	3,16	
			2	0,022	
			20		

In Tabelle 5 sind einige CVTrans-Berechnungen zusammengefasst. Wie schon aus den Partialdruckberechnungen hervorgeht, sind Zinksulfid und Zinkselenid mit Iod als Transportmittel gut zu transportieren. In den Rechnungen 1 und 2 sind die Transporte von reinem Zinksulfid und Zinkselenid simuliert. Die Berechnungen liefern gute Transportraten für den Transport der beiden Chalkogenide.

In der Rechnung 3 ist der Transport einer Mischphase simuliert. CVTrans berechnet eine Gasphase für den Quellenraum, es gelingt dem Programm jedoch nicht, stationäre Bedingungen zu finden und somit einen Transport zu simulieren. Beim Rechnen im instationären Modus (Rechnung 4) wird simultan Zinksulfid und Zinkselenid abgeschieden, obwohl von dem Programm auch Mischphasen in die

Rechnung einbezogen wurden. Es wird in der Rechnung eine höhere Transportrate für das Sulfid berechnet. Was beim Abscheiden eines Mischkristalls anstelle der getrennten Phasen zu einer Anreicherung des Sulfids im Senkenbodenkörper führen sollte. Dieses Ergebnis wird jedoch nur im instationären Modus errechnet.

In den Rechnungen 5 und 6 steigt die Transportrate gegenüber den Rechnungen 1 und 2 proportional zum Ampullenquerschnitt mit dem Faktor 4 an.

Die Ergebnisse der CVTrans-Rechnungen lassen sich in drei Punkten zusammenfassen:

- Zinksulfid und Zinkselenid sollten sich gut mit Iod transportieren lassen.
- Ein simultaner Transport der beiden Chalkogenide sollte möglich sein.
- Im instationären Modus kann beim Transport von schwefelreichen Mischkristallen die Ausbildung noch schwefelreicherer Senkenbodenkörper berechnet werden; bei Bodenkörperaktivitäten unter $a(\text{ZnS})=0,5$ wird eine leichte Anreicherung des Selens im Mischkristall erwartet.

6.6.3 Transportrechnungen mit TRAGMIN

Mit dem Programmpaket TRAGMIN wurden im System (Zinksulfid / Zinkselenid) eine Reihe von Experimenten simuliert.

Aus den thermodynamischen Daten von Zinksulfid und Zinkselenid wurden Daten für diskrete Mischphasen durch lineare Näherung im Abstand von jeweils 10% ermittelt.

Mit diesen Daten wurde der Transport von Mischkristallen bei folgenden Bedingungen simuliert:

Ampullenvolumen:	17 ml
Ampullenquerschnitt:	0,5 cm ²
Länge der Diffusionsstrecke:	20 cm
Temperaturgradient:	1000 °C → 900 °C

Tabelle 6: Übersicht Simulationen TRAGMIN

Mischkristall in der Quelle	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Quelle x (ZnS)	Abgeschiedene Phasen in der Senke	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke x (ZnS)
ZnS _{0,05} Se _{0,95}	0,05	ZnSe; ZnS _{0,05} Se _{0,95}	0,02
ZnS _{0,1} Se _{0,9}	0,10	ZnS _{0,1} Se _{0,9}	0,10
ZnS _{0,2} Se _{0,8}	0,20	ZnS _{0,2} Se _{0,8}	0,20
ZnS _{0,3} Se _{0,7}	0,30	ZnS _{0,3} Se _{0,7}	0,30
ZnS _{0,4} Se _{0,6}	0,40	ZnS _{0,4} Se _{0,6}	0,40
ZnS _{0,5} Se _{0,5}	0,50	ZnS _{0,6} Se _{0,4}	0,60
ZnS _{0,6} Se _{0,4}	0,60	ZnS _{0,7} Se _{0,3}	0,70
ZnS _{0,7} Se _{0,3}	0,70	ZnS _{0,8} Se _{0,2}	0,80
ZnS _{0,8} Se _{0,2}	0,80	ZnS _{0,9} Se _{0,1}	0,90
ZnS _{0,9} Se _{0,1}	0,90	ZnS _{0,9} Se _{0,1}	0,90
ZnS _{0,95} Se _{0,05}	0,95	ZnS	1,00

Die Abbildung 17 veranschaulicht die Ergebnisse. Die in der Graphik dargestellten Punkte stellen nicht die reale Verschiebung des Schwefelgehaltes in Quelle und

Senke dar. Vielmehr stellt es jeweils diejenige Phase in der Senke dar, mit der das Gesamtsystem eine minimale freie Enthalpie erreicht. Es kann jedoch auf die Richtung der Anreicherung geschlossen werden.

Bei einer Aktivität des Schwefels im Quellenbodenkörper von 0 bis 0,4 kann nach dieser Simulation eine Anreicherung von Selen oder ein kongruenter Transport beobachtet werden. Bei höheren Schwefel Aktivitäten sollte eine Steigerung des Schwefelanteils in der Senke beobachtet werden. Diese Ergebnisse lassen sich gut mit dem Schäferschen Löslichkeitsmodell zur Deckung bringen.

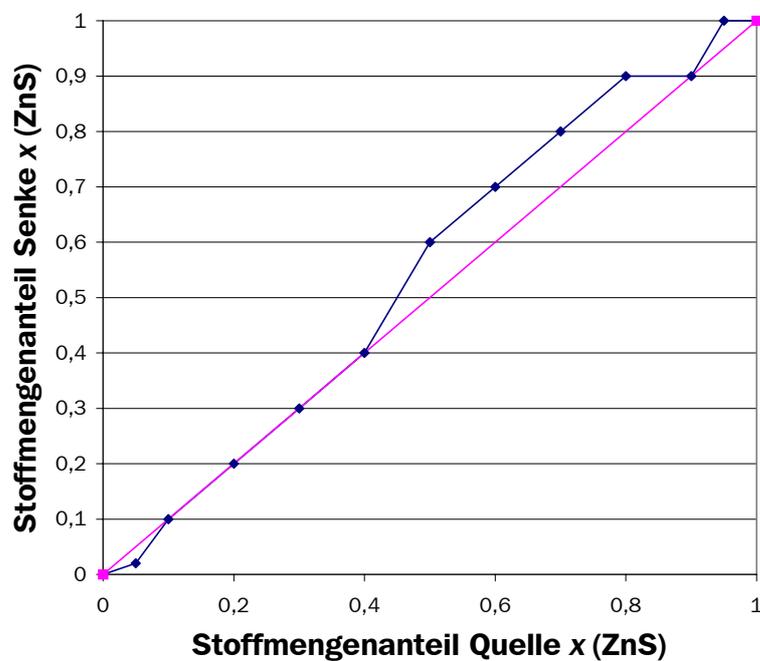


Abbildung 17: Stoffmengenanteile Quelle / Senke TRAGMIN //
1000 \rightarrow 900 $^{\circ}\text{C}$, \varnothing 0,9 cm, 0,5 bar I_2 , 45 h

Die im Quellenraum berechnete Gasphase entsprach in ihren Partialdrücken exakt den mit CVTrans berechneten Gasphasen.

Ergebnisse mit dem Programmpaket TRAGMIN:

- Zinksulfid und Zinkselenid sollten sich gut mit Iod transportieren lassen.
- Ein simultaner Transport der beiden Chalkogenide sollte möglich sein.
- Die im Quellenraum berechnete Gasphase ist identisch mit der Gasphase, die von CVTrans berechnet wird.
- Beim Transport von Mischkristallen sollten sich bei schwefelreichen Quellenbodenkörpern noch schwefelreichere Senkenbodenkörper ausbilden; bei ZnS-Aktivitäten unter 0,5 wird eine Anreicherung des Selens im Mischkristall erwartet.

6.6.4 Transportrechnungen mit dem K_p -Löslichkeitsprogramm

Mit dem K_p -Programm, das in Kapitel 7.2 ausführlich vorgestellt wird, wurden aus den Differenzen der Gasphasenlöslichkeiten von Zinksulfid und Zinkselenid bei Quellen- und Senkentemperatur nach dem Löslichkeitsmodell die Zinksulfidaktivitäten im Bodenkörper in Quelle und Senke berechnet.

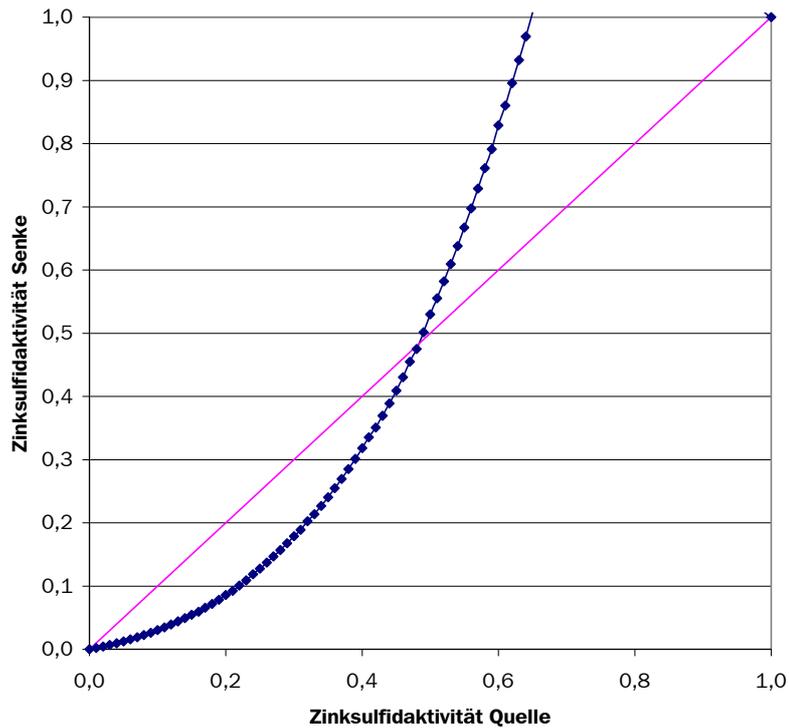


Abbildung 18: Zinksulfidaktivitäten in Quelle und Senke,
nach dem Löslichkeitsmodell, 1000 °C → 900 °C, TM Iod

Die in der Abbildung 18 dargestellten Ergebnisse der Rechnungen zeigen eine erwartete Anreicherung von Zinkselenid in der Senke bei Zinksulfidaktivitäten zwischen 0 und 0,48 in der Quelle. Höhere Zinksulfidaktivitäten in der Quelle haben eine Zinksulfidanreicherung in der Senke bis zu einer Zinksulfidaktivität von 0,65 zur Folge. Bei noch höheren Aktivitäten des Zinksulfids sollte nur noch reines Zinksulfid transportiert werden.

6.6.5 Zusammenfassung der Rechenergebnisse

- Die überschlägige Berechnung der optimalen Transporttemperatur impliziert gute Transportergebnisse mit den Transportmitteln Iod und Brom, Chlor ist als Transportmittel ungeeignet. Diese Vorhersage wurde durch die Vorexperimente bestätigt.
- Die Programme CVTrans, TRAGMIN berechnen identische Gasphasen über dem Quellenbodenkörper.
- CVTrans, TRAGMIN und das K_p -Löslichkeitsprogramm ermitteln sehr ähnliche Vorhersagen über die Aktivität des Zinksulfids im Senkenbodenkörper. Die sich folgendermaßen zusammenfassen lassen: Schwefelreiche Quellen führen zu noch schwefelreicheren Senken, selenreichere Quellen ergeben noch selenreichere Senken in Transportexperimenten.

6.7 Experimentelle Ergebnisse

Im System Zinksulfid / Zinkselenid wurden 7 Versuchsreihen durchgeführt.

Tabelle 7: Übersicht der Versuchsreihen im System ZnS / ZnSe

Serie	TM Druck (bar)	QBK Einwaage (mg)	Ampullen- volumen (cm³) Ampullen durchmesser (cm)	Temperatur- gradient (°C)	Transportdauer (h)
1	I ₂ 0,5	200	12,7 0,9	1000 → 900	45
2	I ₂ 0,5	500	12,7 0,9	1000 → 900	45
3	I ₂ 0,5	200	12,7 0,9	875 → 800	45
4	I ₂ 0,5	1500	40 1,6	1000 → 900	45
5	I ₂ 1	1500	40 1,6	1000 → 900	45
6	I ₂ 1,5	1500	40 1,6	1000 → 900	45
7	Br₂ 0,5	200	12,7 0,9	1000 → 900	45

Die als erstes aufgeführten Transportbedingungen stellten die durch die Vorversuche gefundenen Bedingungen dar. Die geringen Ampullendimensionen erlauben einerseits den Einsatz geringer Mengen an Quellsubstanz zum anderen können aber bis zu 11 Experimente in einem Zweizonenofen durchgeführt werden. Damit sind die Reaktionsbedingungen tatsächlich in allen zu vergleichenden Experimenten identisch. Die zweite Versuchsreihe wurde mit einer erhöhten Substanzmenge in der Quelle

durchgeführt, um auszuschließen, dass die beobachteten Phänomene nur aus der geringen Bodenkörpermenge zu erklären sind. Denn bei einer Einwaage von lediglich 200 mg Quellenbodenkörper könnte während der Dauer des Experimentes sich die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers verändern.

Mit der Versuchsreihe 3 sollte ein anderer Temperaturgradient eingestellt werden. Die Reihen 4 bis 6 stellen Experimente in großen Ampullen dar, bei denen der Transportmitteldruck kontinuierlich erhöht wurde.

In Reihe 7 wurde bei diesen Versuchen Brom als Transportmittel eingesetzt.

6.7.1 Versuchsreihe 1

Bedingungen: 1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm; 0,5 bar I₂; 45 h

Die experimentellen Bedingungen und die Versuchsergebnisse der ersten Versuchsreihe sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Die Experimente wurden in Ampullen mit einem Durchmesser von 0,9 cm durchgeführt. Der eingestellte Temperaturgradient betrug 1000 → 900 °C. Alle Experimente wurden mit Iod als Transportmittel durchgeführt. Die einheitliche Transportdauer betrug 45 Stunden.

Tabelle 8: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I₂, 0,5 bar;
1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante <i>a</i> Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke <i>x</i> (ZnS)
NG 50	ZnS 200	14 9 0,64	cub.	5,4060	1,000
NG 51	ZnS _{0,1} Se _{0,9} 200	42 59 1,40	cub.	5,6410	0,106
NG 52	ZnS _{0,2} Se _{0,8} 200	15 5 0,33	cub.	5,6117	0,217
NG 53	ZnS _{0,3} Se _{0,7} 200	42 48 1,14	cub.	5,5860	0,315
NG 54	ZnS _{0,4} Se _{0,6} 200	14 20 1,43	cub.	5,5586	0,419
NG 55	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 200	42 61 1,45	cub.	5,5290	0,532
NG 56	ZnS _{0,6} Se _{0,4} 200	14 11 0,79	cub.	5,5048	0,624
NG 57	ZnS _{0,7} Se _{0,3} 200	42 57 1,36	cub.	5,4820	0,711
NG 58	ZnS _{0,8} Se _{0,2} 200	14 7 0,50	cub.	5,4568	0,806
NG 59	ZnS _{0,9} Se _{0,1} 200	42 65 1,55	cub.	5,4308	0,905
NG 50 Se	ZnSe 200	42 k. T 0,00			

Bis auf das reine Zinkselenid konnten alle Mischkristalle unter den gewählten Bedingungen transportiert werden. Die beobachtete Transportrate variiert über ein breites Spektrum von 0,5 bis 1,5 mg/h. Die Transportdauer wurde kurz gehalten, um aus dem Quellenbodenkörper wenig Substanz auszutransportieren. Da sich die Bodenkörper in diesen Transportexperimenten inkongruent auflösen, verschiebt sich die Quellzusammensetzung ständig. Mit der Absicht, die Gleichgewichtseinstellung bei Reaktionsbeginn zu beobachten, wurde die Transportdauer daher kurz gewählt. Mit dieser kurzen Reaktionsdauer kann die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers über die Versuchsdauer als konstant angenommen werden. Die Transportrate, die bei diesen Experimenten beobachtet wird, muss unter diesen Versuchsbedingungen kritisch betrachtet werden. In den ersten Stunden der Transportreaktion hängt die ermittelte Transportrate sehr stark von der Kinetik der Keimbildung ab. So kann bei rascher Keimbildung sehr schnell eine konstante Transportrate erreicht werden. Bei einer kinetisch gehemmten Keimbildung kann der Beginn des Transportes erst mit Verzögerung einsetzen. Tritt so eine Verzögerung ein, ist die beobachtete Transportrate deutlich kleiner als die durchschnittliche Transportrate bei länger andauernden Experimenten. Dennoch kann eine mittlere Transportrate von 1,06 mg/h durch Mittelwertbildung über die Experimente bestimmt werden. Diese Transportrate liegt zwischen den von CVTrans vorhergesagten Transportraten von 2,74 mg/h für ZnS und 0,79 mg/h für ZnSe. Auch die deutlich niedrigere Transportrate des Zinkselenids wird experimentell bestätigt. Während im Verlauf der Reihe keine Tendenz zu einer geringeren Transportrate zu erkennen ist, wurden beim Transport des reinen Zinkselenids nur mikroskopisch kleine Kriställchen in der Senke gebildet. Diese Beobachtung lässt sich erklären, wenn man die Gleichgewichtslage der Transportreaktion des reinen Zinkselenids genauer betrachtet. Das Gleichgewicht liegt bei 1000 °C bereits weit auf der rechten Seite, die resultierende Partialdruckdifferenz ist daher klein. Damit sinkt die Transportrate, der Transport kann wie in dem beobachteten Experiment auch fast vollständig zum Erliegen kommen.

Die alleinige Betrachtung der Transportraten bestätigen die von CVTrans nach dem Schäferschen Transportmodell berechneten Transportraten. Dieses Ergebnis lässt zunächst auch erwarten, dass die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers sich

auch nach dem Löslichkeitsmodell berechnen lassen müsste. In Tabelle 8 und Abbildung 19 sind die Ergebnisse der diffraktometrisch bestimmten Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper dargestellt.

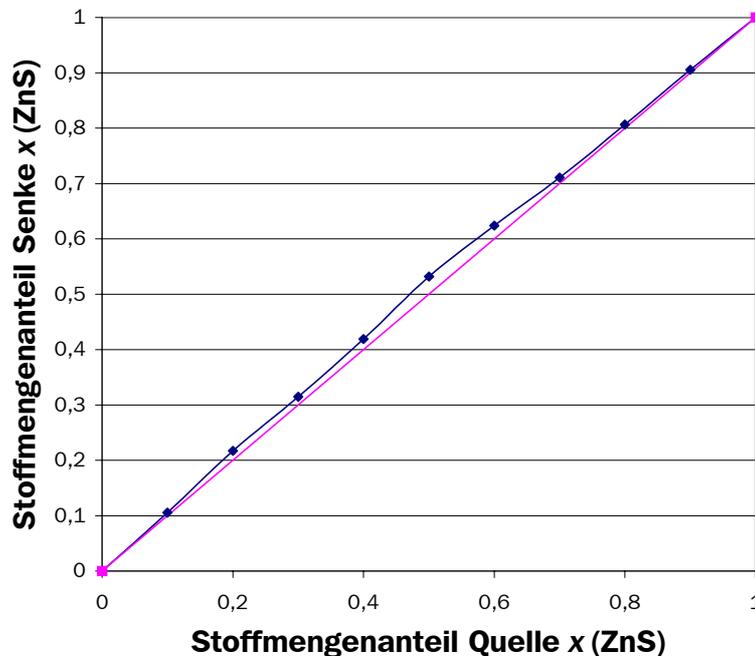


Abbildung 19: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe //
1000 → 900 °C, Ø 0,9 cm, 0,5 bar I₂, 45 h

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse, dargestellt in Abbildung 19, mit den Ergebnissen der Rechnungen mit dem Programm TRAGMIN, welche in der Abbildung 17 (Seite 60) dargestellt waren, zeigt deutliche Abweichungen. Nach den Programmen zugrundeliegenden Modellen werden aus schwefelreichen Quellen noch schwefelreicheren Senken und aus selenreichen Quellen noch selenreichere Senken vorhergesagt. Die in der Abbildung 19 dargestellten Ergebnisse können dagegen nur als einheitliche Sulfidanreicherung über den gesamten Bereich $x(\text{ZnS}) = 0 - 1$ aufgefasst werden.

Das Maximum der Anreicherung wird beim Transport des $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ beobachtet, dabei sollte das Maximum der Mischungsentropie gerade die Bildung dieses

Mischkristalls favorisieren. Daher sollte in diesem Fall eine besonders geringe Abweichung vom kongruenten Transport resultieren.

Die Standardbildungsenthalpie des Zinksulfids ist negativer als die des Zinkselenids; das führt – wie bereits in den Abbildungen zur Gasphasenberechnung über den Mischphasen dargestellt – zu einem deutlich höheren Selenanteil im Verhältnis zum Schwefelanteil in der Gasphase.

Kann die beobachtete Anreicherung dadurch erklärt werden, dass das Transportmittel überwiegend mit dem Selenid zum Zinkiodid reagiert und somit dem Bodenkörper Selen entzieht?

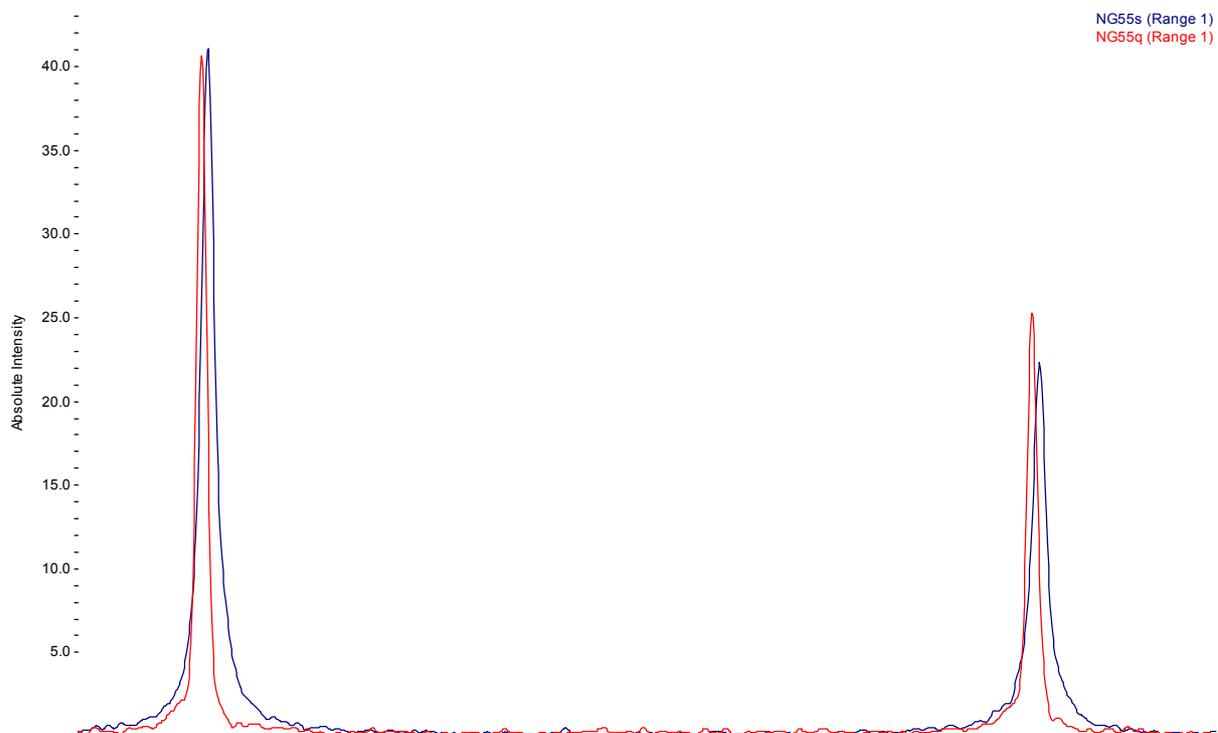


Abbildung 20: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NG 55

Die große Bodenkörpermenge im Verhältnis zur Transportmittelmenge schließt diese Annahme theoretisch aus. Auch der direkte Vergleich der Zusammensetzung von Senken- zu Quellenmaterial nach der Transportreaktion widersprechen dieser Überlegung. Das in Abbildung 20 dargestellte Pulverdiffraktogramm zeigt zwei Reflexe (220 und 311) des Quellenbodenkörpers (rot) und des Senkenbodenkörpers (blau).

Die Verschiebung der (blauen) Reflexe des Senkenbodenkörpers in Richtung höherer Winkel und damit zu einer kleineren Elementarzelle und somit zu einem höheren Schwefelanteil ist deutlich zu erkennen. Die Anreicherung ist also ein tatsächlich zu beobachtendes Phänomen, das nicht auf die höhere Löslichkeit des Selenids in der Gasphase zurückzuführen ist.

6.7.2 Versuchsreihe 2

Bedingungen: 1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm; 0,5 bar I₂; 45 h; 500 mg QBK

In Tabelle 9 sind die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse der Transportversuche der zweiten Versuchsreihe dargestellt. Die Versuchsbedingungen entsprechen denen der vorhergehenden Reihe. Die Quelleneinwaage wurde verdoppelt.

Tabelle 9: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I₂, 0,5 bar; 1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm, 500 mg Quellenbodenkörper

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante a Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke x (ZnS)
NG 211	ZnS _{0,1} Se _{0,9} 500	45 53 1,18	cub.	5,6408	0,106
NG 212	ZnS _{0,2} Se _{0,8} 500	45 62 1,38	cub.	5,6167	0,198
NG 213	ZnS _{0,3} Se _{0,7} 500	45 96 2,13	cub.	5,5878	0,308
NG 214	ZnS _{0,4} Se _{0,6} 500	45 72 1,60	cub.	5,5602	0,413
NG 215	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 500	45 44 0,98	cub.	5,5339	0,513
NG 216	ZnS _{0,6} Se _{0,4} 500	45 52 1,16	cub.	5,5105	0,602
NG 217	ZnS _{0,7} Se _{0,3} 500	45 52 1,16	cub.	5,4811	0,714
NG 218	ZnS _{0,8} Se _{0,2} 500	45 51 1,13	cub.	5,4606	0,792
NG 219	ZnS _{0,9} Se _{0,1} 500	45 49 1,09	cub.	5,4363	0,884

Die beobachteten Transportraten unterscheiden sich nicht merklich von den im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Versuchsergebnissen.

Auch die in der Tabelle 9 und Abbildung 21 dargestellten Ergebnisse der Bestimmung der Zusammensetzung bestätigen die Annahme, dass die Substanzmenge des Quellenbodenkörpers das Ergebnis nicht merklich beeinflusst.

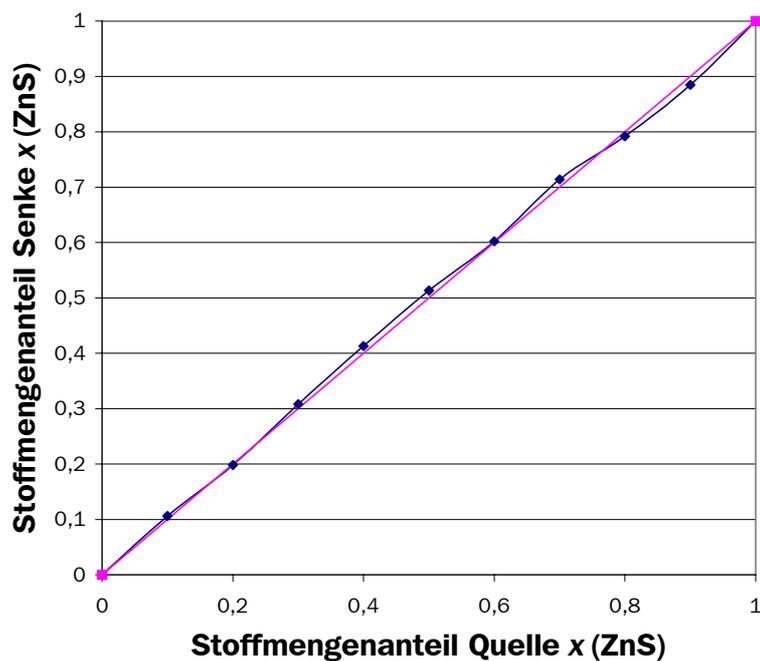


Abbildung 21: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe //
1000 → 900 °C, Ø 0,9 cm, 0,5 bar I₂, 45 h,
500 mg Quellenbodenkörper

Die Abbildung 21 lässt erkennen, wie schwierig die Entscheidung ist zwischen kongruentem Transport und Anreicherung in eine Richtung zu treffen ist. So wurde für das Experiment NG216 ein Stoffmengenanteil des ZnS von 0,602 aus den Gitterkonstanten bestimmt. Der eingesetzte Quellenbodenkörper hatte eine Zusammensetzung von 0,6. Die betrachtete Reaktion sollte also als kongruente Transportreaktion betrachtet werden. Doch der direkte Vergleich der Pulverdiffraktogramme der beiden Bodenkörper nach dem Transportexperiment zeigt, dass auch hier wieder eine leichte Anreicherung des Sulfids zu beobachten ist.

Abbildung 22 weist erneut die Verschiebung der Reflexe des Senkenbodenkörpers (blau) im Vergleich zu den Reflexen des Quellenbodenkörpers (rot) auf. Anhand dieses Beispiels kann der Fehler bei der Bestimmung der Bodenkörperzusammensetzung über die Gitterkonstantenbestimmung gut abgeschätzt werden. Abbildung 22 zeigt: Relativ zueinander kann deutlich eine Verschiebung der Zusammensetzung in Schritten von weniger als einem Prozentpunkt erkannt werden. Bei der absoluten Bestimmung ist eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ zu erreichen.

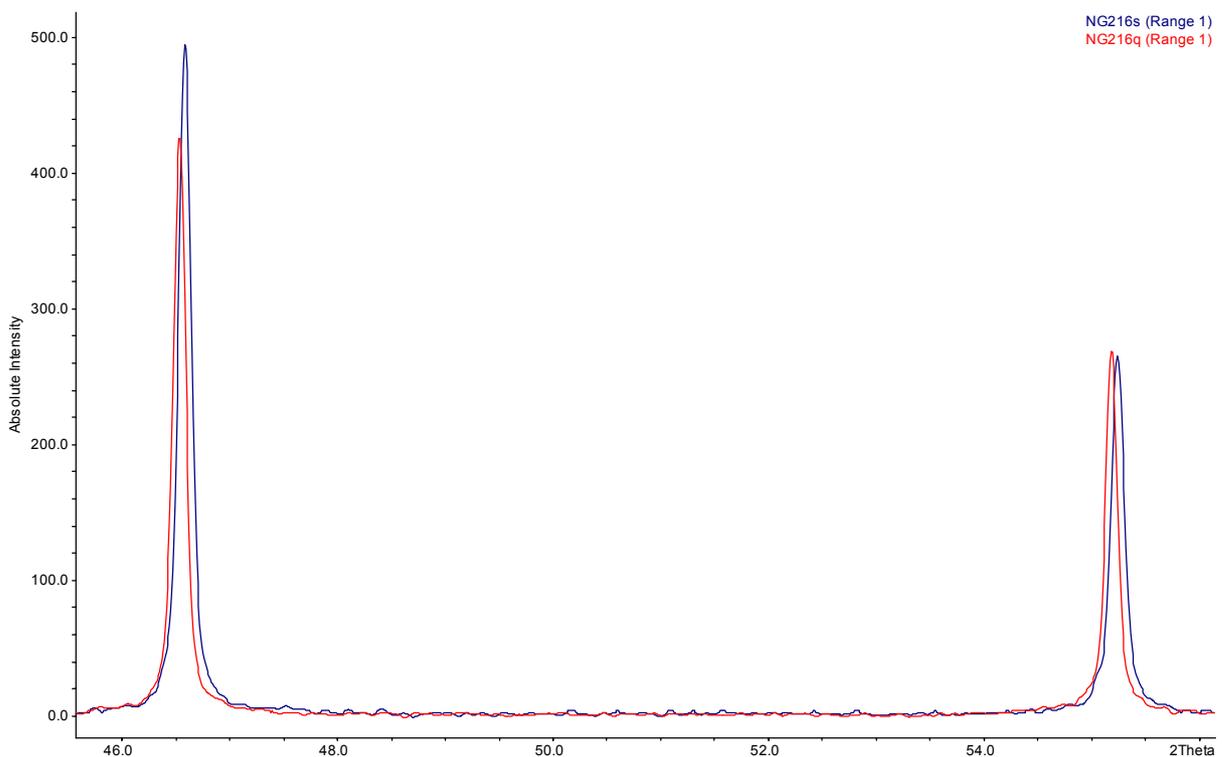


Abbildung 22: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NG216

Zusammengefasst lässt sich feststellen, die Menge des Quellenbodenkörpers beeinflusst die Transportergebnisse erwartungsgemäß nicht. Es ist eine leichte Schwefelanreicherung über den gesamten Bereich der Zusammensetzung der eingesetzten Mischkristalle zu beobachten.

6.7.3 Versuchsreihe 3

Bedingungen: 875 → 800 °C; Ø 0,9 cm; 0,5 bar I₂; 45 h

Die folgende Versuchsreihe sollte den Einfluss einer anderen Transporttemperatur überprüfen. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I₂, 0,5 bar;
875 → 800 °C; Ø 0,9 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante a Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke x (ZnS)
NG U 13	ZnS _{0,3} Se _{0,7} 200	45	cub.	5,5915	0,294
		87			
		1,93			
NG U 15	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 200	45	cub.	5,5365	0,503
		88			
		1,96			
NG U 17	ZnS _{0,7} Se _{0,3} 200	45	cub.	5,4854	0,698
		105			
		2,33			

Die in diesen Experimenten erzielten Transportraten sind etwas größer als die in den Versuchsreihen 1 und 2 beobachteten Transportraten. Sie liegen jedoch in etwa in der in den vorhergehenden Experimenten beobachteten Größenordnung.

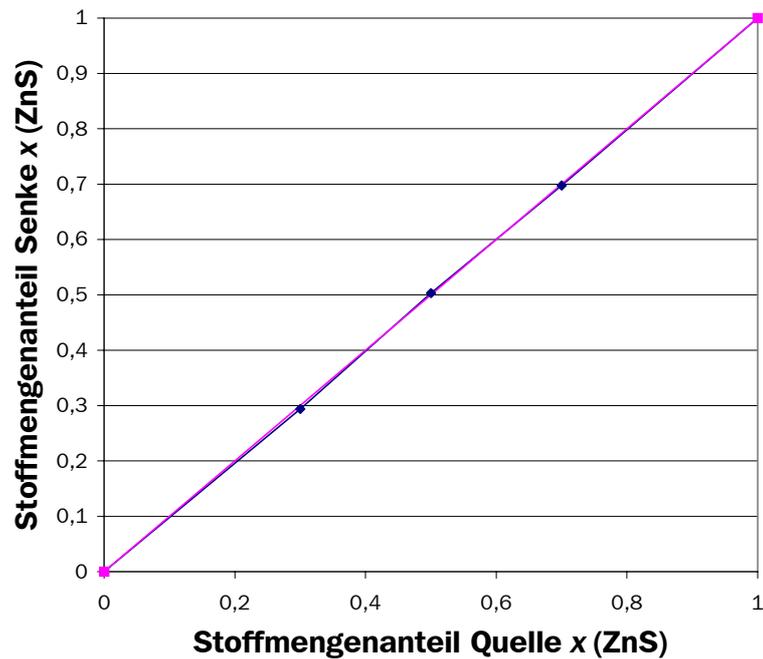


Abbildung 23: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe //
875 → 800 °C, Ø 0,9 cm, 0,5 bar I₂, 45 h

Im Gegensatz zu den Beobachtungen der Transportreaktionen von 1000 → 900 °C ist bei dem Temperaturgradienten von 875 → 800 °C keine Anreicherungen in den Senkenbodenkörpern festzustellen. Diese Beobachtung ist wiederum gut an den Pulverdiffraktogrammen der Quellen- und Senkenbodenkörper zu erkennen, die in Abbildung 24 dargestellt sind. Beim Temperaturgradienten zwischen 875 °C und 800 °C wird ein kongruenter Transport beobachtet.

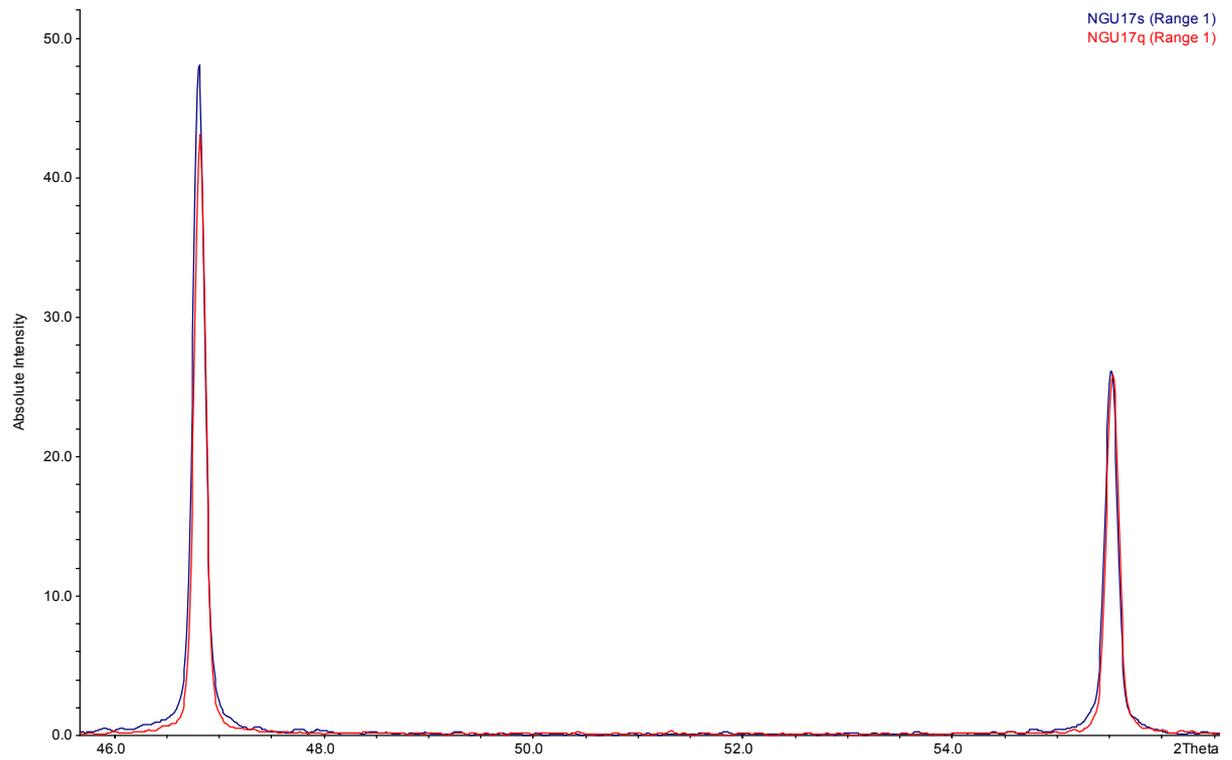


Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NGU17

6.7.4 Versuchsreihe 4

Bedingungen: 1000 → 900 °C; Ø 1,6 cm; 0,5 bar I₂; 45 h

Um die Transportraten zu erhöhen und einen präparativen Zugang zu den bisher nur in kleinen Mengen abgeschiedenen Kristallen zu erhalten, wurden die Ampullendimensionen verändert. Ein größerer Ampullenquerschnitt sollte die Transportrate deutlich erhöhen. Die folgenden Versuchsreihen wurden bei einem Ampullenquerschnitt von 1,6 cm, einem Temperaturgradienten von 1000 → 900 °C und einem Ioddruck von 0,5 bar ausgeführt. Die Tabelle 11 bietet einen Überblick über die im Einzelnen ausgeführten Experimente und deren Bedingungen.

Tabelle 11: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I₂, 0,5 bar;
1000 → 900 °C; Ø 1,6 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante <i>a</i> Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke <i>x</i> (ZnS)
NG 221	ZnS _{0,1} Se _{0,9} 1500	45	cub.	5,6452	0,090
		239			
		5,31			
NG 222	ZnS _{0,2} Se _{0,8} 1500	45	cub.	5,6452	0,090
		292			
		6,49			
NG 223	ZnS _{0,3} Se _{0,7} 1500	45	cub.	5,6014	0,256
		280			
		6,22			
NG 224	ZnS _{0,4} Se _{0,6} 1500	45	cub.	5,5750	0,357
		496			
		11,02			
NG 225	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 1500	45	cub.	5,5399	0,490
		162			
		3,60			
NG 226	ZnS _{0,6} Se _{0,4} 1500	45	cub.	5,5114	0,599
		341			
		7,58			
NG 227	ZnS _{0,7} Se _{0,3} 1500	45	cub.	5,4854	0,698
		157			
		3,49			
NG 228	ZnS _{0,8} Se _{0,2} 1500	45	cub.	5,4619	0,787
		364			
		8,09			
NG 229	ZnS _{0,9} Se _{0,1} 1500	45	cub.	5,4362	0,885
		257			
		5,71			
NG 220 Se	ZnSe 1500	45	cub.	5,6688	0,000
		383			
		8,51			

In Tabelle 11 und Abbildung 25 sind die Ergebnisse der Analyse der Senkenbodenkörper zusammengestellt.

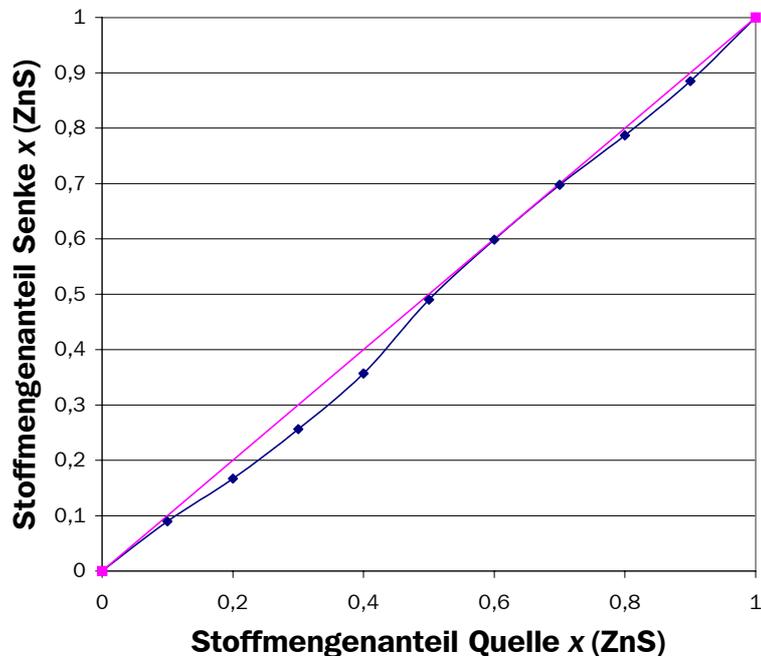


Abbildung 25: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe große Ampulle

Die in Abbildung 25 dargestellten Ergebnisse weisen eine Anreicherung von Selen im Senkenbodenkörper auf, insbesondere bei geringen Schwefelanteilen im Quellenbodenkörper. Die Anreicherung ist nicht so stark ausgeprägt, wie sie nach dem Löslichkeitsmodell erwartet werden sollte, die Richtung der Anreicherung und der nahezu kongruente Transport der Mischphase mit einer Zusammensetzung von $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ entspricht den Berechnungen. Bei höheren Schwefelanteilen sollte nun auch eine Schwefelanreicherung beobachtet werden, tatsächlich beobachtet man jedoch einen kongruenten Transport.

Die Abbildung 26 belegt die Selenanreicherung im Experiment NG 222.



Abbildung 26: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NG222



Abbildung 27: Kristalle aus den Transportversuchen NG 22x

Abbildung 27 zeigt einzelne Kristalle, die in den Experimenten NG229, NG227, NG225, NG223, NG221 und NG220Se dargestellt wurden. Beginnend oben rechts (NG221; $a(\text{ZnS})=0,9$) kann im Uhrzeigersinn die Zunahme der orangen Farbe mit Abnahme der Zinksulfidaktivität bis zum reinen ZnSe (12Uhr) beobachtet werden.

Die erwartete Steigerung in der Transportrate wurde tatsächlich beobachtet. Es konnten die gewünschten Kristalle mit Kantenlängen von bis zu 3 mm gewonnen werden. Die dargestellten Mengen von einigen 100 mg reichen auch aus, um die Transportreaktion als Zugang zu Kristallen guter Qualität zu nutzen. Wie bereits in der ersten Versuchsreihe beobachtet, schwanken die beobachteten Transportraten von Experiment zu Experiment beträchtlich.

Auffällig ist ebenfalls, dass es keine Schwierigkeiten bereitet, in diesen Ampullen mit großem Querschnitt das reine Zinkselenid zu transportieren. Die beobachtete Transportrate entspricht sogar sehr genau der mit Hilfe von CVTrans berechneten Transportrate.

Tabelle 12: Vergleich der Transportraten in Ampullen mit einem Durchmesser von 0,9 cm und 1,6 cm

	Stoffmengenanteil x (ZnS)	Transportrate in Ampullen		Faktor
		mit kleinem Querschnitt (mg/h)	mit großem Querschnitt (mg/h)	
ZnS _{0,1} Se _{0,9}	0,1	1,18	5,31	4,51
ZnS _{0,2} Se _{0,8}	0,2	1,38	6,49	4,71
ZnS _{0,3} Se _{0,7}	0,3	2,13	6,22	2,92
ZnS _{0,4} Se _{0,6}	0,4	1,60	11,02	6,89
ZnS _{0,5} Se _{0,5}	0,5	0,98	3,60	3,68
ZnS _{0,6} Se _{0,4}	0,6	1,16	7,58	6,56
ZnS _{0,7} Se _{0,3}	0,7	1,16	3,49	3,02
ZnS _{0,8} Se _{0,2}	0,8	1,13	8,09	7,14
ZnS _{0,9} Se _{0,1}	0,9	1,09	5,71	5,24
Schnitt		1,31	6,39	4,87
Durchmesser (cm):		0,90	1,64	
Querschnitt (cm ²)		0,64	2,11	3,32
Transportrate CVTrans:	ZnS	3,51	11,58	3,30
	ZnSe	1,02	3,36	3,29

Ein Vergleich der Transportraten zeigt eine Unabhängigkeit von der Zusammensetzung der Quellenbodenkörper. Ein Trend ist bei den Transportraten innerhalb einer Versuchsreihe nicht zu erkennen. Der Vergleich der beobachteten Transportraten mit den von CVTrans berechneten zeigt eine gute Übereinstimmung. Wird die Transportrate durch die Diffusion bestimmt, sollte gemäß Gleichung 6 der Ampullenquerschnitt proportional in die Transportrate eingehen. Tatsächlich aber wird eine noch größere Steigerung der Transportrate in den Ampullen mit großem Querschnitt beobachtet. Die große Bandbreite der beobachteten Transportraten macht eine exakte Interpretation schwierig, diese können jedoch als Hinweis auf eine weitere Möglichkeit der Gasbewegung außer der Diffusion betrachtet werden.

6.7.5 Versuchsreihe 5/6

Bedingungen: 1000 → 900 °C; Ø 1,6 cm; 1,0 bar I₂; 45 h

1000 → 900 °C; Ø 1,6 cm; 1,5 bar I₂; 45 h

Im Folgenden werden zwei weitere Versuchsreihen beschrieben. Die großen Ampullen und Bedingungen der letzten Reihe wurden dabei übernommen und der Transportmitteldruck schrittweise auf 1,5 bar gesteigert. Die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 13: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I₂, **1 bar**;
1000 → 900 °C; Ø 1,6 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante <i>a</i> Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke <i>x</i> (ZnS)
NG 331	ZnS _{0,1} Se _{0,9} 1500	45	cub.	5,6456	0,088
		80			
		1,78			
NG 332	ZnS _{0,2} Se _{0,8} 1500	45	cub.	5,6237	0,171
		152			
		3,38			
NG 333	ZnS _{0,3} Se _{0,7} 1500	45	cub.	5,5914	0,294
		50			
		1,11			
NG 334	ZnS _{0,4} Se _{0,6} 1500	45	cub.	5,5669	0,388
		421			
		9,36			
NG 335	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 1500	45	cub.	5,5411	0,486
		410			
		9,11			
NG 336	ZnS _{0,6} Se _{0,4} 1500	45	cub.	5,5120	0,596
		281			
		6,24			
NG 338	ZnS _{0,8} Se _{0,2} 1500	45	cub.	5,4625	0,785
		80			
		1,78			

Tabelle 14: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I₂, **1,5 bar**;
1000 → 900 °C; Ø 1,6 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante a Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke x (ZnS)
NG 341	ZnS _{0,1} Se _{0,9}	45	cub.	5,6398	0,110
	1500	162			
		3,60			
NG 342	ZnS _{0,2} Se _{0,8}	45	cub.	5,6114	0,218
	1500	211			
		4,69			
NG 343	ZnS _{0,3} Se _{0,7}	45	cub.	5,5833	0,325
	1500	186			
		4,13			
NG 344	ZnS _{0,4} Se _{0,6}	45	cub.	5,5550	0,433
	1500	331			
		7,36			
NG 345	ZnS _{0,5} Se _{0,5}	45	cub.	5,5263	0,542
	1500	127			
		2,82			
NG 346	ZnS _{0,6} Se _{0,4}	45	cub.	5,5011	0,638
	1500	222			
		4,93			
NG 347	ZnS _{0,7} Se _{0,3}	45	cub.	5,4790	0,722
	1500	342			
		7,60			
NG 348	ZnS _{0,8} Se _{0,2}	45	cub.	5,4556	0,811
	1500	167			
		3,71			
NG 349	ZnS _{0,9} Se _{0,1}	45	cub.	5,4296	0,910
	1500	243			
		5,40			

Auch über diese beiden Reihen ist die Transportrate nicht einheitlich, die grobe Tendenz lässt sich jedoch erkennen: Ein steigender Ioddruck führt zu einer sinkenden Transportrate.

Die Ergebnisse der Senkenbodenkörperanalysen sind in Tabelle 13 und Tabelle 14, sowie in Abbildung 28 und Abbildung 29 wiedergegeben.

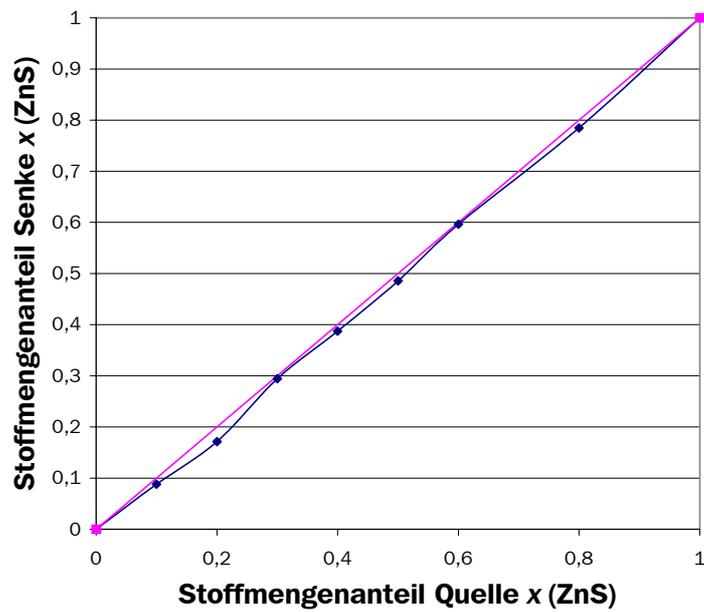


Abbildung 28: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe große Ampulle,
1 bar

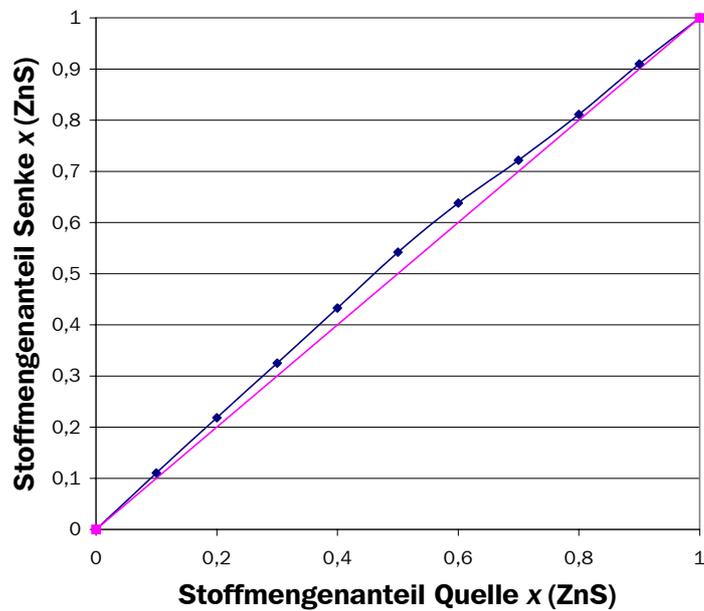


Abbildung 29: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe große Ampulle,
1,5 bar

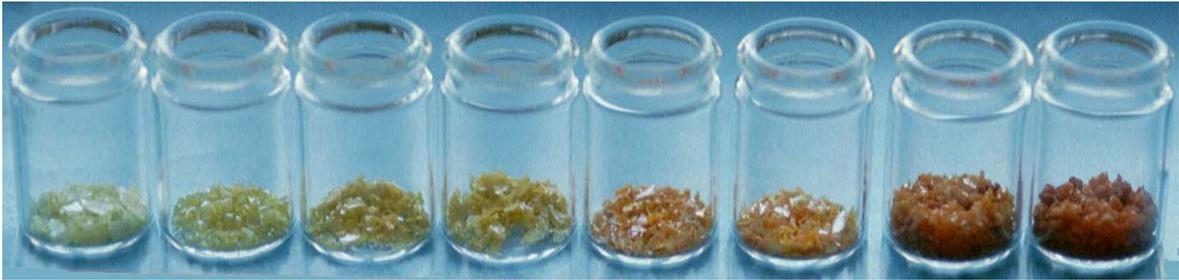


Abbildung 30: Kristalle aus den Transportversuchen NG 24x

Abbildung 30 zeigt die dargestellten Kristalle der Versuche NG248 bis NG241 mit Zinksulfidaktivitäten von $a(\text{ZnS})=0,8$ (links) bis $a(\text{ZnS})=0,1$ in Schritten von 0,1. Ihre Zusammensetzung lässt sich optisch bereits gut abschätzen. Werden die Kristalle gemörsert, verschieben sich ihre Farben nach fast farblos $a(\text{ZnS})=0,8$ bzw. leicht orange $a(\text{ZnS})=0,1$. Mit sinkender mittlerer Teilchengröße nimmt die Farbigkeit ab.

Über die letzten drei Versuchsreihen ist der Einfluss des Transportmitteldrucks gut zu erkennen.

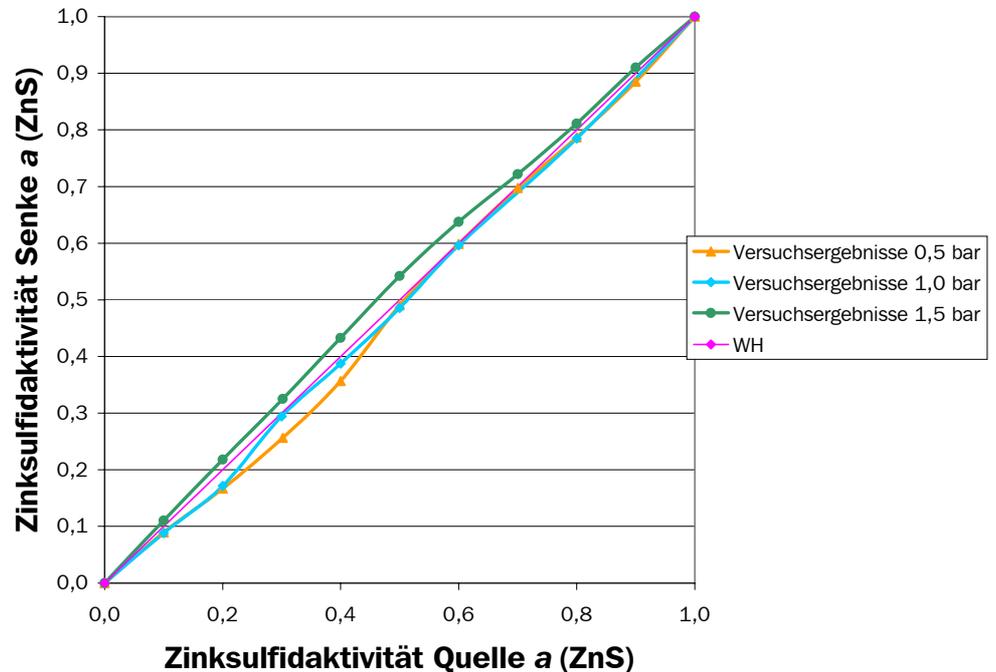


Abbildung 31: Vergleich der Versuchsergebnisse bei unterschiedlichem Ioddruck

Besonders bei niedrigen Stoffmengenanteilen an Zinksulfid ist in Abbildung 31 gut festzustellen, wie bei einem Ioddruck von 0,5 bar zunächst eine Selenanreicherung (orange) zu beobachten ist, bei 1,0 bar ein nahezu vollständig kongruenter Transport (blau). Bei einem Druck von 1,5 bar ist hingegen eine Schwefelanreicherung (grün) über den gesamten Zusammensetzungsbereich der Quellenbodenkörper nachzuweisen.

6.7.6 Versuchsreihe 7

Bedingungen: 1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm; 0,5 bar Br₂; 45 h

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit Brom als Transportmittel durchgeführt, der Ampullendurchmesser betrug dabei 0,9 cm, als Temperaturgradient wurde 1000 → 900 °C eingestellt. Die Dauer der Transportexperimente betrug 45 Stunden.

Die Tabelle 15 gibt einen Überblick über die einzelnen Bedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 15: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM Br₂, 0,5 bar;
1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante a Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke x (ZnS)
NG 60	ZnS 200	45 40 0,89	cub.	5,4062	0,999
NG 61	ZnS _{0,1} Se _{0,9} 200	45 23 0,51	cub.	5,6406	0,107
NG 62	ZnS _{0,2} Se _{0,8} 200	45 43 0,96	cub.	5,6149	0,205
NG 63	ZnS _{0,3} Se _{0,7} 200	45 48 1,07	cub.	5,5909	0,296
NG 64	ZnS _{0,4} Se _{0,6} 200	45 70 1,56	cub.	5,5634	0,401
NG 65	ZnS _{0,5} Se _{0,5} 200	45 60 1,33	cub.	5,5334	0,515
NG 66	ZnS _{0,6} Se _{0,4} 200	45 60 1,33	cub.	5,5032	0,630
NG 67	ZnS _{0,7} Se _{0,3} 200	45 56 1,24	cub.	5,4841	0,703
NG 68	ZnS _{0,8} Se _{0,2} 200	45 58 1,29	cub.	5,4588	0,799
NG 69	ZnS _{0,9} Se _{0,1} 200	45 69 1,53	cub.	5,4360	0,886
NG 60 Se	ZnSe 200	45 52 1,16	cub.	5,6688	0,000

Die beobachteten Transportraten liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die bei den vorhergehenden Transportversuchen mit Iod als Transportmittel. Dieses ist zunächst verwunderlich, da das Reaktionsgleichgewicht mit Brom als Transportmittel

bei den gewählten Temperaturen bereits weit auf der Seite des Zinkbromids liegt. Somit sollten die temperaturabhängigen Partialdruckunterschiede in Quelle und Senke nicht mehr sehr groß sein. Die Berechnung nach der Schäferschen Transportgleichung lässt demnach viel kleinere Transportraten erwarten.

Die Ergebnisse der Senkenbodenkörperanalysen sind in Tabelle 15 und Abbildung 32 dargestellt.

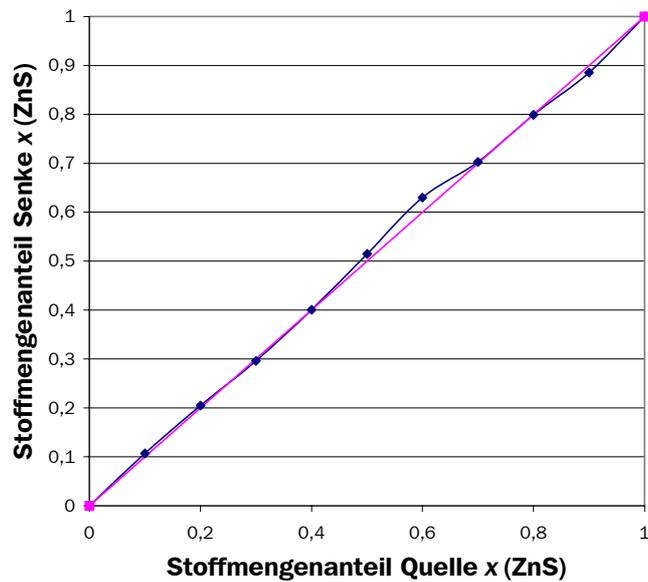


Abbildung 32: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe

6.7.7 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Rechnungen

Abbildung 17 (Seite 60 / Darstellung der Ergebnisse aus TRAGMIN) , Abbildung 18 (Seite 62 / Darstellung der Ergebnisse nach dem Löslichkeitsmodell) und das Kapitel 6.6.5 (Seite 63 / Zusammenfassung der Rechenergebnisse) fassten die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen dahingehend zusammen, dass bei niedrigen Zinksulfidaktivitäten im Quellenbodenkörper eine Anreicherung des Zinkselenids, bei hohen Zinksulfidaktivitäten eine Anreicherung des Zinksulfids im Senkenbodenkörper zu beobachten sein sollte.

Die tatsächlichen Transportergebnisse weisen eher in Richtung auf einen kongruentem Transport (Versuchsreihe 3 und 5) oder zeigen sogar eine Sulfidanreicherung über den gesamten Zusammensetzungsbereich (Versuchsreihen 1, 6 und 7). Eine Ausnahme bieten die Versuche in der Versuchsreihe 4, die im Bereich niedriger Zinksulfidanteile im Quellenbodenkörper tatsächlich eine Selenidanreicherung in der Senke aufweisen.

Im folgenden Kapitel wird daher ein neues Transportmodell erörtert, mit dem sich die Sulfidanreicherungen erklären lassen.

7 Gleichgewichtsmodell

Im vorhergehende Kapitel konnten experimentelle Ergebnisse erzielt werden, die sich mit dem Schäferschen, dem kooperativen oder dem erweiterten Transportmodell nicht beschreiben lassen. Um die experimentellen Befunde wiedergeben zu können, wurde das Gleichgewichtsmodell entwickelt.

7.1 Das Gleichgewichtsmodell

Das Modell dient zur Berechnung der Senkenbodenkörperzusammensetzung von Mischphasen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht im Senkenraum abscheiden. Bei der Berechnung dieser Zusammensetzung ist von entscheidender Bedeutung, auf welche Weise die beiden Gleichgewichtsräume in der Transportampulle miteinander verknüpft sind. In der Ampulle herrscht ein durch den äußeren Temperaturgradienten induziertes Ungleichgewicht. Der Gesamtdruck in der Ampulle ist konstant. Das Gleichgewichtsmodell geht von zwei Gleichgewichtsräumen aus, die durch einen großen Ausgleichsraum verbunden sind. Abbildung 33 zeigt die schematische Darstellung der Gasräume in der Ampulle: Die beiden kleinen Gleichgewichtsräume in unmittelbarer Nähe der Quellen- bzw. Senkenbodenkörper werden in der Folge als Auflösungs- und als Abscheidungsraum bezeichnet; diese beiden Gasräume sind durch einen großen Ausgleichsraum miteinander verbunden.

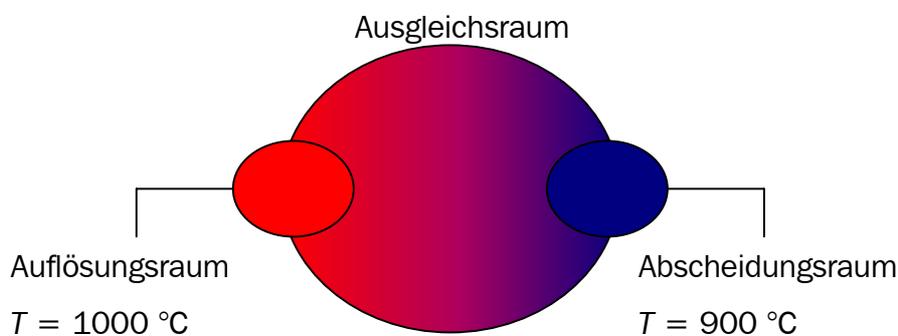


Abbildung 33: Gasräume in der Ampulle im Gleichgewichtsmodell

Die jeweilige Gleichgewichtseinstellung erfolgt in den im Vergleich zum Gesamtvolumen der Ampulle kleinen Auflösungs- und Abscheidungsräumen.

Im ersten Schritt wird die Zusammensetzung der Gasphase in der Ampulle aus der Quelltemperatur, dem Gesamtvolumen der Ampulle und den thermodynamischen Aktivitäten der Komponenten des Bodenkörpers in der Quelle berechnet. Im nächsten Schritt werden aus der Zusammensetzung der Gasphase und der Senktemperatur die neuen Aktivitäten der Komponenten in dem Bodenkörper berechnet, der mit der Gasphase im Abscheidungsraum bei der Senktemperatur im Gleichgewicht steht. Das in der Quelle und Senke gleiche Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) ist das verbindende Element der Gasräume.

In der Senke scheidet sich ein Bodenkörper ab, der die obige Bedingung erfüllt. Aus den Temperaturabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten folgt, dass bei der Senktemperatur die Gasphase übersättigt sein kann (bei einer endothermen Auflösungsreaktion ist die Gasphase auf der kälteren Seite übersättigt, bei einer exothermen Auflösungsreaktion auf der heißeren Seite). Da dieser Abscheidungsschritt einen inkongruenten Abscheidungsschritt darstellen kann, ist zu prüfen, ob die Bedingung des konstanten Verhältnisses der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) dabei erfüllt bleibt.

Betrachtet man zunächst den ersten Moment der Abscheidung, kann davon ausgegangen werden, dass die Stoffmenge des abgeschiedenen Bodenkörpers klein ist gegenüber der Stoffmenge in der Gasphase. Daher ändert sich die Zusammensetzung der Gasphase während der Abscheidung nicht.

Wird über eine längere Zeit ein Bodenkörper in der Senke abgeschieden, ist weiterhin zu prüfen, warum das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase), auch bei inkongruenter Abscheidung im Senkenraum langfristig konstant bleibt.

Diese Bedingung kann nur aufrecht erhalten werden, wenn die Information der inkongruenten Abscheidung in den Quellenraum gelangen kann. Dieser Informationstransfer zwischen Quellen- und Senkenraum wird im Folgenden als Kommunikation bezeichnet. Die Information – in der Senke wird inkongruent

abgeschieden und damit eine Komponente in größerem Umfang aus der Gasphase entfernt als die andere – beeinflusst auch die Gleichgewichtseinstellung im Quellenraum.

Eine Möglichkeit sich diesen Informationsaustausch anschaulich vorzustellen, ist das Bild von einem großen Ausgleichsraum, der den Quellen- mit dem Senkenraum verbindet. Während die Gleichgewichtseinstellung sich jeweils nur im Auflösungs- bzw. Senkenraum (in der direkten Umgebung von Quellen- bzw. Senkenbodenkörper) vollzieht, dient der Ausgleichsraum als Puffer. Wird also durch inkongruente Abscheidung im Senkenraum der Gasphase eine Komponente entzogen, liefert der Ausgleichsraum diese Komponente nach, so dass sich die Zusammensetzung der Gasphase im Senkenraum nicht ändert. Die Verbindung zum Quellenraum sorgt aber auch dafür, dass das dortige Gleichgewicht beeinflusst wird. Verarmt der Puffer infolge einer inkongruenten Abscheidung an einer Komponente, so wird die Gleichgewichtseinstellung im Quellenraum derart verschoben, dass das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) konstant bleibt. In Verbindung mit der Annahme, dass die Quelleneinwaage groß gewählt ist, bleiben somit die Verhältnisse über den gesamten Reaktionsverlauf konstant.

Die eben ausgeführte Vorstellung der Kommunikation über einen Ausgleichsraum, ist eine verständliche aber nicht die einzige Möglichkeit des Informationsaustausch. Auch ein rascher Gasaustausch zwischen Auflösungs- und Abscheidungsraum kann diese Kommunikation liefern. Außer der Gasbewegung durch Diffusion können auch chaotische Gasbewegungen, Strömung oder Konvektion in Betracht kommen, die zu einem höheren Gasaustausch zwischen Quellen- und Senkenraum führen können. Das Modell ist anwendbar, wenn die Trennung zwischen Auflösungs- und Abscheidungsraum nicht gegeben ist, wenn also kein stationärer Zustand zwischen zwei Räumen gegeben ist, der nur über Diffusionsprozesse ausgeglichen wird.

Ein ähnliches Modell wurde bereits von SAEKI [53] diskutiert. Bei der Abscheidung von Titansulfid konnte die genaue Stöchiometrie des Titansulfids, das über eine gewisse Phasenbreite verfügt, über den Schwefelpartialdruck in der Gasphase gesteuert werden.

7.2 Voraussetzungen für die Annahme hoher Kommunikation

Das Gleichgewichtsmodell beruht auf der Annahme, dass im Auflösungs- und Abscheidungsraum das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) konstant bleibt. Es stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen dieser Zusammenhang gilt.

Die in den vorangehenden Kapiteln vorgestellten Programme verknüpfen die Gasräume auf unterschiedliche Weise. Im Einzelnen wird diese Verknüpfung durch Iteration (CVTrans) bzw. die ε -Beziehung (TRAGMIN) geschaffen. Beide Programme berechnen stationäre Zustände in zwei Gasräumen, in denen die Gasphase in ihrer Zusammensetzung im Senkenraum durch die jeweilige Verknüpfung bestimmt ist. Die Gasräume sind in beiden Fällen (CVTrans bzw. TRAGMIN) durch eine Diffusionsstrecke verbunden.

Im realen Experiment kann dieser Zustand nicht immer realisiert werden. Durch das Anlegen des Temperaturgradienten kann ein stationäres Partialdruckgefälle eingestellt und damit das Gesamtsystem im wählenden Ungleichgewicht gehalten werden. Das Gleichgewichtsmodell geht im Gegensatz zu den beiden anderen Modellen davon aus, dass im Abscheidungsschritt nicht die gesamte Gasphase in der Ampulle in das Gleichgewicht einbezogen wird, sondern lediglich der Teil der Gasphase, der sich in unmittelbarer Nähe des Abscheidungsortes befindet. Zwischen den beiden Gleichgewichtsräumen gibt es einen großen Ausgleichsraum. Dieser Ausgleichsraum verbindet die beiden Gleichgewichtsräume derart, dass das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) in beiden Räumen gleich bleibt. Im Sinne der oben eingeführten Kommunikation zwischen Auflösungs- und Abscheidungsraum gibt das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten im Auflösungsraum auch das Verhältnis im Abscheidungsraum vor. Die inkongruente Bodenkörperbildung im Abscheidungsraum wird über den Ausgleichsraum in den Auflösungsraum kommuniziert. De Facto beeinflusst somit die inkongruente Abscheidung auch die Auflösung im Auflösungsraum. Die Frage nach den Voraussetzungen reduziert sich somit auf die Fragen, unter welchen Bedingungen die Kommunikation groß ist.

Im Folgenden sind experimentelle Parameter aufgeführt, die die Bedingungen in die Richtung einer größeren Kommunikation zwischen Abscheidungs- und Auflösungsraum verschieben:

Ampullengeometrie: *größeres Verhältnis von Querschnitt / Länge*

- große Querschnitte erhöhen das Gesamtvolumen, bei gleicher Größe des Abscheidungsraums ergibt sich ein höheres Volumen des Ausgleichsraums

Temperatur: *höhere Temperatur*

- hohe Temperaturen erhöhen die Gasbeweglichkeit und somit die Geschwindigkeit des Ausgleichs zwischen den Gasräumen

Druck: *höherer Gesamtdruck*

- erhöht die Gasmenge im Ausgleichsraum, was eine größere Pufferwirkung des Ausgleichsraums zur Folge hat und zusätzlich konvektive Gasbewegungen bevorzugt

Durch Variation dieser Parameter können experimentelle Bedingungen gefunden werden, in denen das System durch das Gleichgewichtsmodell beschrieben werden kann, es können andererseits aber auch Bedingungen gefunden werden, die eine Beschreibung durch die beiden anderen Modelle erlauben.

7.3 K_p -Programme

Zur Modellierung der Bodenkörper-Gasphasen-Gleichgewichte während des Transports wurden im Rahmen dieser Arbeit drei K_p -Programme entwickelt. Den Kern dieser Programme bildet ein Iterationsverfahren, das von BINNEWIES [54] beschrieben wurde.

Die Programme dienen im Einzelnen dazu, die Partialdrücke in der Gasphase über einem Bodenkörper (Partialdruckberechnung – Einraum), die Gasphasenlöslichkeit der Bodenkörperkomponenten (Gasphasenlöslichkeitsberechnung – Einraum) sowie die

Anreicherung einer Bodenkörperkomponente (Anreicherungsrechnung – Zweiraum) zu berechnen.

Diese K_p -Programme können die Gasphasen über Mischkristallen berechnen. Die Programme CVTrans und TRAGMIN sind durch die Vorgabe diskreter Phasen beschränkt. Diese Beschränkung soll durch die entwickelten K_p -Programme aufgehoben werden.

So gilt für die Mischungsenthalpie (ΔH_M^0) regulärer Lösungen [55 56]:

$$\Delta H_M^0 = \Omega \cdot x (1 - x) \quad \text{Gleichung 13}$$

(x = Stoffmengenanteil, Ω = Wechselwirkungsparameter)

Für die Mischungsentropie (ΔS_M^0) gilt:

$$\Delta S_M^0 = - [x \cdot R \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot R \cdot \ln(1 - x)] \quad \text{Gleichung 14}$$

Hieraus lässt sich die freie Mischungsenthalpie (ΔG_M^0) als Funktion von T und x berechnen

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T \cdot \Delta S_M^0 \quad \text{Gleichung 15}$$

und daraus nach der Tangentenmethode [57] die thermodynamischen Aktivitäten der Komponenten in einer Mischphase berechnen. In unserem Fall sind dies ZnS und ZnSe.

Der Wechselwirkungsparameter Ω kann für eine feste Lösung chemisch ähnlicher und isotyper Verbindungen (ideale Lösung) mit Null angesetzt werden ($\Omega = 0$), von dieser Verfahrensweise wird hier Gebrauch gemacht. In diesem Spezialfall sind die Aktivitäten der beiden Komponenten ZnS und ZnSe zahlenmäßig gleich ihren Stoffmengenanteilen.

7.3.1.1 Partialdruckberechnung – Einraum

Ausgang aller Transportmodelle ist die Kenntnis der Gasphasen in Quellen- und Senkenraum. Daher ist dieses Programm zur Partialdruckberechnung über einer Mischphase die Grundlage aller weiteren Programme.

Die Abbildung 34 zeigt das Flussdiagramm des Programms zur Partialdruckberechnung. Zunächst werden die thermodynamischen Daten der festen Phasen (ZnS(f), ZnSe(f)) sowie aller Gasphasenspezies ($\text{ZnI}_2(\text{g})$, $\text{Zn}_2\text{I}_4(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$, $\text{I}(\text{g})$, $\text{S}(\text{g})$, $\text{S}_2(\text{g})$, $\text{S}_3(\text{g})$, $\text{S}_4(\text{g})$, $\text{S}_5(\text{g})$, $\text{S}_6(\text{g})$, $\text{S}_7(\text{g})$, $\text{S}_8(\text{g})$, $\text{SSe}(\text{g})$, $\text{Se}(\text{g})$, $\text{Se}_2(\text{g})$, $\text{Se}_3(\text{g})$, $\text{Se}_4(\text{g})$, $\text{Se}_5(\text{g})$, $\text{Se}_6(\text{g})$, $\text{Se}_7(\text{g})$, $\text{Se}_8(\text{g})$) eingelesen und die Startparameter (Anfangsdruck, Volumen, Bodenkörperaktivitäten) vorgegeben. Die Anfangstemperatur von 773 K wird eingestellt. Im nächsten Schritt berechnet das Programm die temperaturabhängigen Enthalpien und Entropien gemäß:

$$\Delta_{\text{R}}H_{\text{T}}^0 = \Delta_{\text{R}}H_{298}^0 + \int_{298}^{\text{T}} C_p^0 dT$$

$$C_p^0 = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\int_{298}^{\text{T}} C_p^0 dT = a \cdot [T - 298] + b \cdot [0.5 \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2)] \\ + c \cdot [10^6 (298^{-1} - T^{-1})] + d \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot 10^{-6} (T^3 - 298^3) \right]$$

$$S_{\text{T}}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{\text{T}} C_p^0 \frac{dT}{T}$$

$$\int_{298}^{\text{T}} C_p^0 \frac{dT}{T} = a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) \\ - \frac{1}{2} \cdot c \cdot 10^6 (T^{-2} - 298^{-2}) + d \cdot [0.5 \cdot 10^{-6} (T^2 - 298^2)]$$

Gleichung 16

Anschließend werden die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien für die Reaktionsgleichungen berechnet, die zum Lösen des Gleichungssystems die nötigen Massenwirkungsausdrücke liefern.

Berechnet werden die Reaktionen:

- $\text{ZnS(f)} + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnI}_2(\text{g}) + \text{S(g)}$
- $\text{ZnSe(f)} + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{ZnI}_2(\text{g}) + \text{Se(g)}$
- $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I(g)}$
- $2 \text{S(g)} \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g})$
- $3 \text{S(g)} \rightleftharpoons \text{S}_3(\text{g})$
- $4 \text{S(g)} \rightleftharpoons \text{S}_4(\text{g})$
- $5 \text{S(g)} \rightleftharpoons \text{S}_5(\text{g})$
- $6 \text{S(g)} \rightleftharpoons \text{S}_6(\text{g})$
- $7 \text{S(g)} \rightleftharpoons \text{S}_7(\text{g})$
- $8 \text{S(g)} \rightleftharpoons \text{S}_8(\text{g})$
- $2 \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{Se}_2(\text{g})$
- $3 \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{Se}_3(\text{g})$
- $4 \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{Se}_4(\text{g})$
- $5 \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{Se}_5(\text{g})$
- $6 \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{Se}_6(\text{g})$
- $7 \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{Se}_7(\text{g})$
- $8 \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{Se}_8(\text{g})$
- $2 \text{ZnI}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Zn}_2\text{I}_4(\text{g})$
- $\text{S(g)} + \text{Se(g)} \rightleftharpoons \text{SSe(g)}$

Aus den 19 Reaktionsenthalpien und 19 Reaktionsentropien werden anschließend 19 Gleichgewichtskonstanten K berechnet nach:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_R^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_R^0}{T}$$

Durch Iteration der Drücke für S(g) und $\text{ZnI}_2(\text{g})$ und den Abbruchbedingungen

- $\Sigma p(\text{I}, \text{I}_2, \text{ZnI}_2, \text{Zn}_2\text{I}_4) = p_0(\text{I}_2)$
- $\Sigma p(\text{ZnI}_2, \text{Zn}_2\text{I}_4) = \Sigma p(\text{S}, \text{S}_2, \dots, \text{S}_8, \text{Se}, \text{Se}_2, \dots, \text{Se}_8, \text{SSe})$

wird das Gleichungssystem mit 21 Unbekannten gelöst.

Die berechneten Partialdrücke werden ausgegeben. Das Programm setzt die Temperatur um 10 K hoch und startet die Partialdruckberechnung neu, bis es einen Temperaturbereich von 773 bis 1773 K abgearbeitet hat.

Das Programm liefert so die Partialdruckkurven aller Gasphasenspezies bei beliebiger Bodenkörperzusammensetzung über den Temperaturbereich von 773 bis 1773 K.

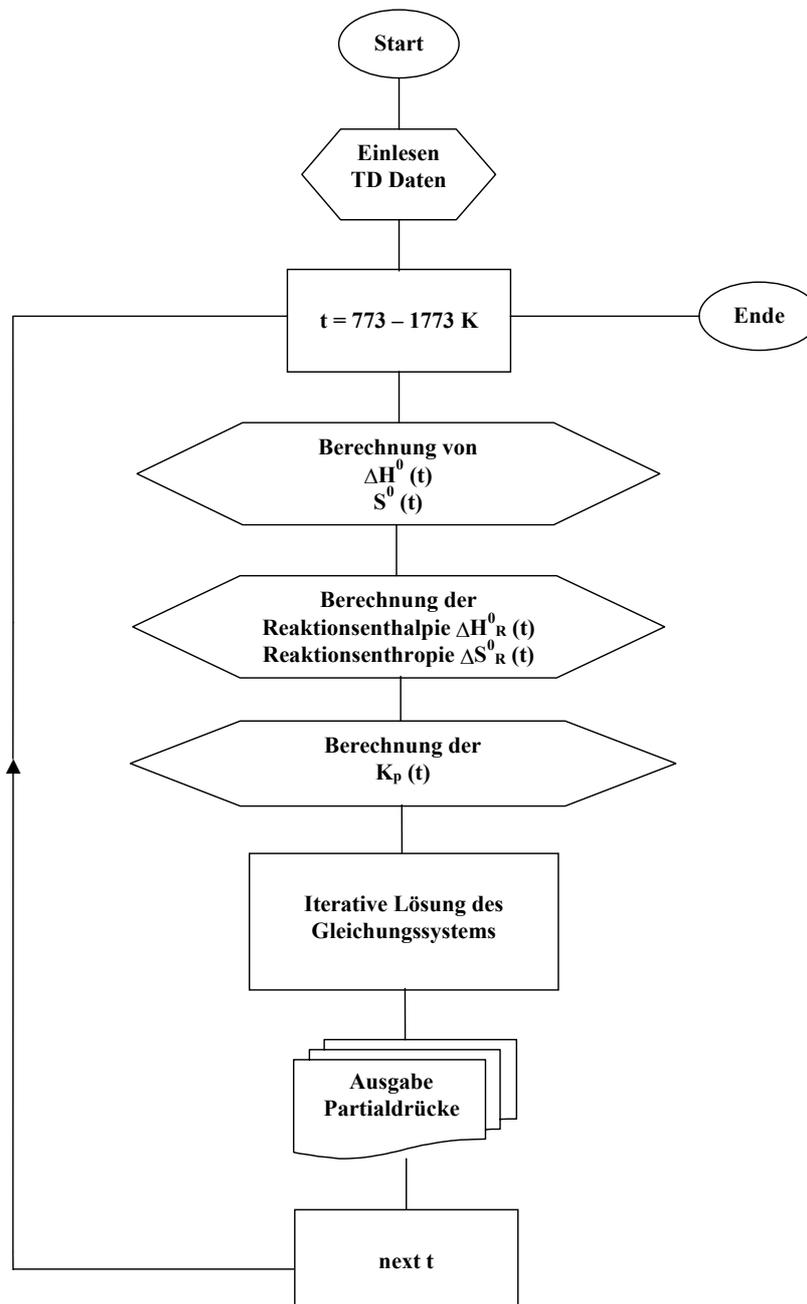


Abbildung 34: Flussdiagramm K_p -Partialdruckberechnung - Einraum

Die Abbildung 35 zeigt einige vom Programm berechnete Partialdruckkurven.

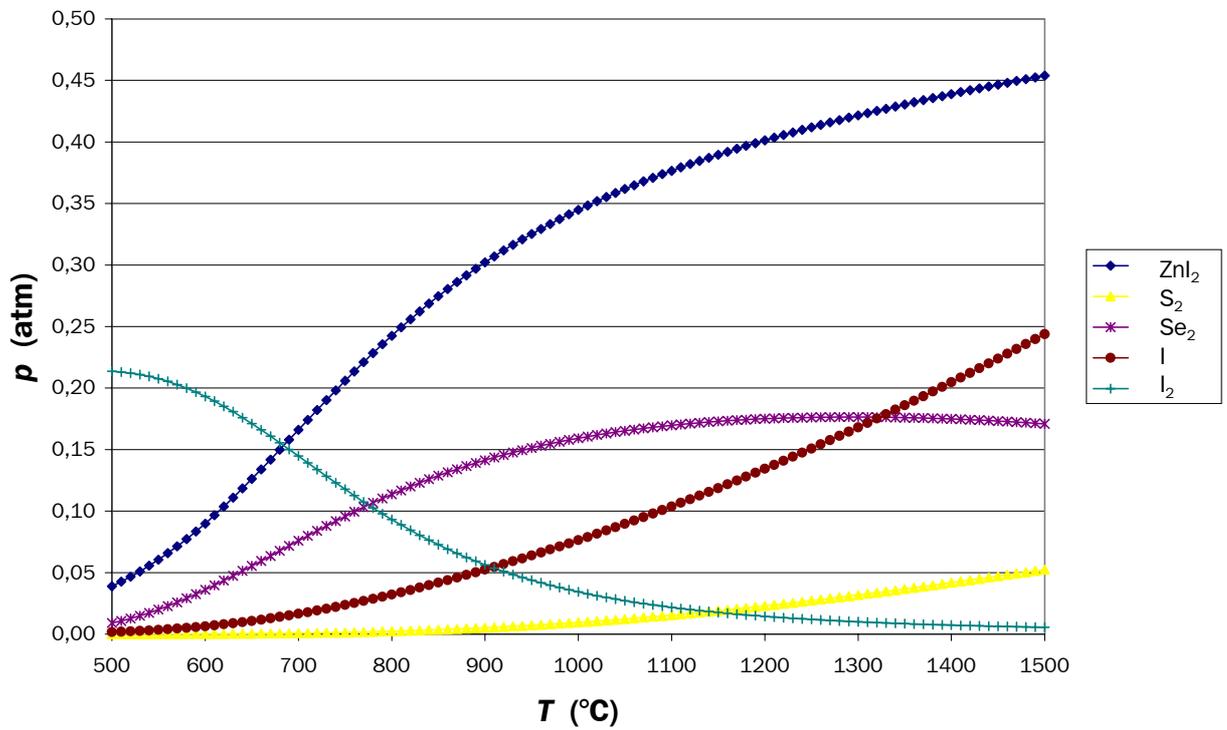


Abbildung 35: Partialdruckkurven über $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ ($a(\text{ZnS})=0,5$; $a(\text{ZnSe})=0,5$) berechnet mit dem K_p -Programm

7.3.1.2 Gasphasenlöslichkeitsberechnung – Einraum – Anreicherung nach dem Löslichkeitsmodell

Auf das im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte K_p -Programm baut das im Folgenden vorgestellte Programm auf. Sowohl im Transportmodell nach Schäfer als auch im erweiterten Transportmodell (siehe oben) wird zur Berechnung der Transportrate und der Senkenzusammensetzung die Gasphasenlöslichkeit der Bodenkörperbestandteile benötigt.

Daher wurde das vorhergehende Programm im Ausgabeschritt um einen Rechenschritt erweitert. Statt die einzelnen Partialdrücke auszugeben, wird aus den zunächst erhaltenen Partialdrücken die Löslichkeit des ZnS(f) ($\lambda(\text{ZnS})$) und des ZnSe(f) ($\lambda(\text{ZnSe})$) berechnet.

Für die Zinksulfidlöslichkeit $\lambda(\text{ZnS})$ gilt:

$$\lambda(\text{ZnS}) = \frac{\sum p(\text{ZnS})}{\sum p(\text{LM})}$$

Bei der Berechnung der Löslichkeit muss beachtet werden, dass die $\text{ZnI}_2(\text{g})$ -Spezies nicht nur durch die Auflösung des ZnS(f) entstehen, sondern auch bei der Auflösung des ZnSe(f) gebildet wird. Man kann aber auf den entsprechenden $\text{ZnI}_2(\text{g})$ - Partialdruck aus der Summierung der Schwefel- bzw. Selenspezies schließen, so dass sich ergibt:

$$\lambda(\text{ZnS}) = \frac{2 \cdot \sum p(\text{S})}{\sum p(\text{LM})}$$

$$\lambda(\text{ZnS}) = \frac{2 \cdot [p(\text{S}) + 2 \cdot p(\text{S}_2) + 3 \cdot p(\text{S}_3) + 4 \cdot p(\text{S}_4) + 5 \cdot p(\text{S}_5) + 6 \cdot p(\text{S}_6) + 7 \cdot p(\text{S}_7) + 8 \cdot p(\text{S}_8) + p(\text{SSe})]}{p(\text{I}_2) + \frac{1}{2} \cdot p(\text{I}) + p(\text{ZnI}_2) + 2 \cdot p(\text{Zn}_2\text{I}_4)}$$

Die Löslichkeit von ZnSe(f) wird analog berechnet und ausgegeben.

Abbildung 36 zeigt die so berechneten Löslichkeitskurven.

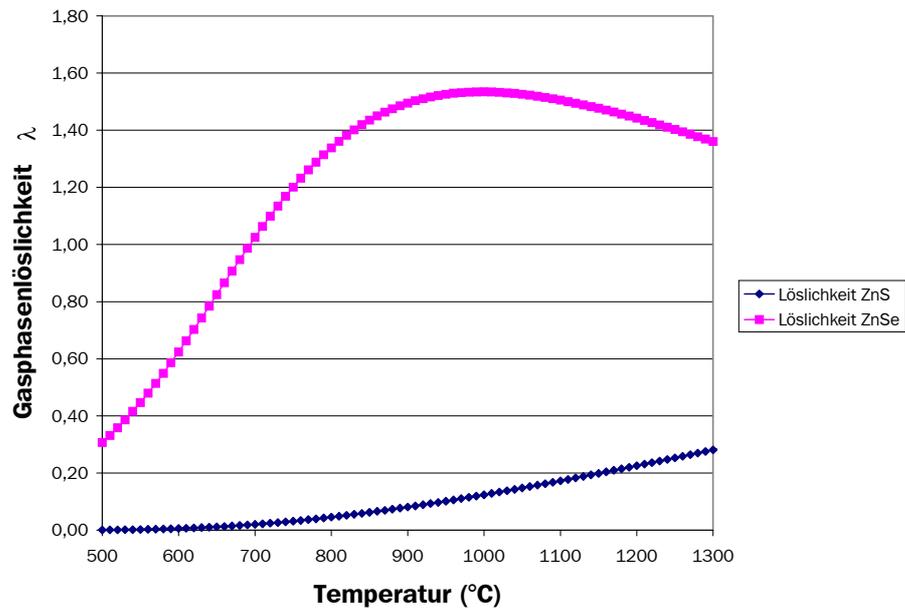


Abbildung 36: Gasphasenlöslichkeit λ über $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$

Neben der Temperaturabhängigkeit der Gasphasenlöslichkeit liefert das Programm auch die Abhängigkeit der Gasphasenlöslichkeit, dargestellt in Abbildung 37.

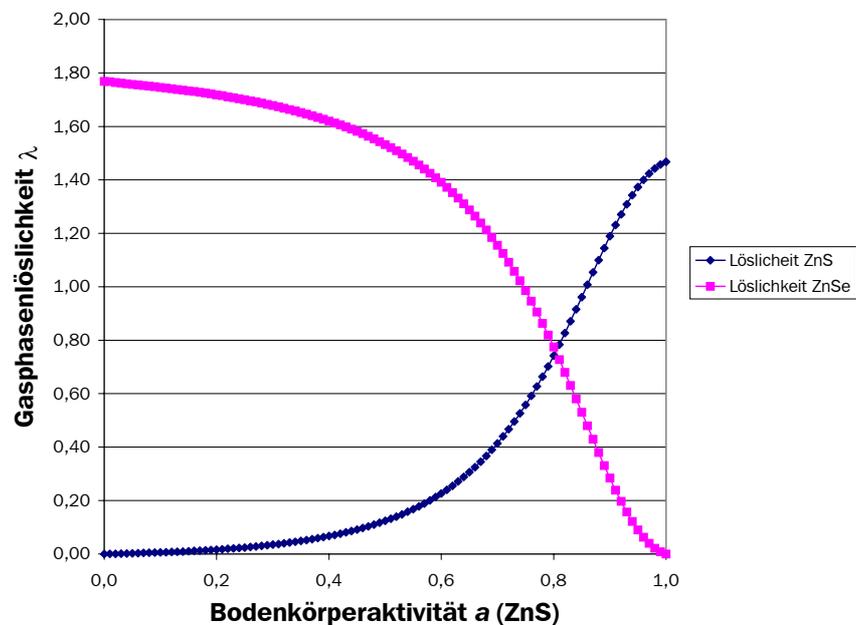


Abbildung 37: Gasphasenlöslichkeit λ bei 1000°C

Aus den so berechneten Daten kann in einem weiteren Schritt die zu erwartende Anreicherung in einem Transportexperiment berechnet werden.

Nach

$$x(A)_{Senke} = \frac{\Delta\lambda_A}{\Delta\lambda_B + \Delta\lambda_A}$$

berechnen sich aus den in den beiden vorhergehenden Abbildungen dargestellten Ergebnissen die folgenden Senkenbodenkörperzusammensetzungen nach dem Löslichkeitsmodell.

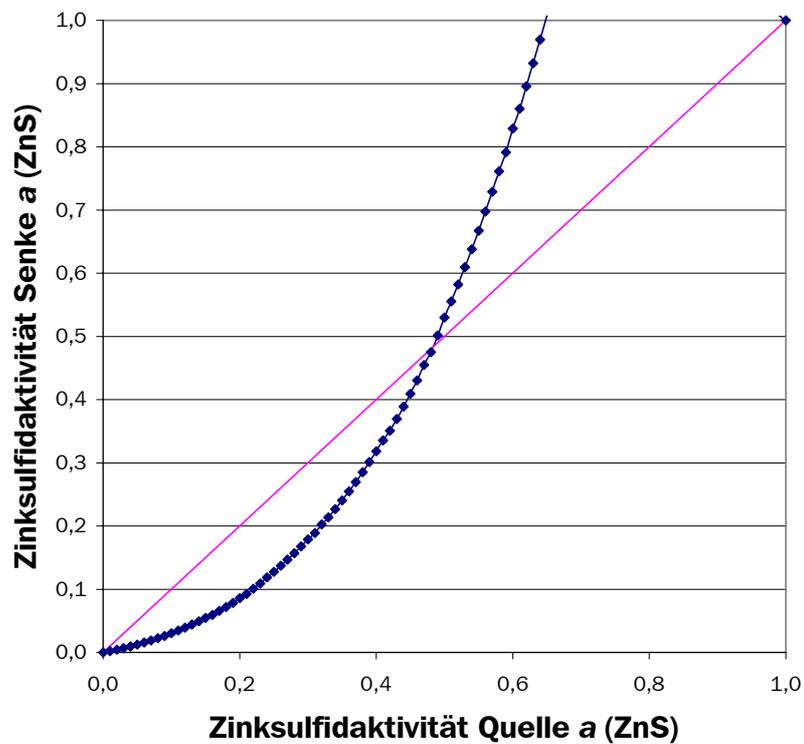


Abbildung 38: Bodenkörperzusammensetzungen nach Löslichkeitsmodell
 $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, $1000 \rightarrow 900 \text{ °C}$

7.3.1.3 Anreicherungsrechnung Gleichgewichtsmodell

Um die Veränderung der Bodenkörperzusammensetzung in der Senke gegenüber der Zusammensetzung in der Quelle nach dem Gleichgewichtsmodell zu berechnen, wurde ein weiteres Programm entwickelt. Im Gegensatz zu den bisher entwickelten Programmen (CVTrans und TRAGMIN) vermag dieses Programm das Transportverhalten eines Mischkristalls zu simulieren.

Das Programm zur Anreicherungsrechnung ist ein Zweiraum-Programm, das heißt: es berechnet die Gasphasen in zwei unterschiedlichen Gasräumen, dem Quellen- und dem Senkenraum. Aus der Verknüpfung beider Gasräume berechnet es die zu erwartende Zusammensetzung im Senkenbodenkörper.

Das Programm beginnt zunächst mit der Eingabe von Quellen- und Senktemperatur. Beginnend mit einer Bodenkörperaktivität von $a(\text{ZnS}(f))_{\text{Quelle}} = 0$ berechnet das Programm analog zum Programm der Partialdruckberechnung die Gasphase im Quellenraum und ermittelt aus den Partialdrücken das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) in der Quellengasphase. Anschließend berechnet das Programm die Gasphasenzusammensetzung bei der Senktemperatur. Dabei durchläuft es eine Reihe möglicher Bodenkörperaktivitäten von $a(\text{ZnS}(f))_{\text{Senke}} = 0$ bis $a(\text{ZnS}(f))_{\text{Senke}} = 1$. Stimmt das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) der berechneten Senkengasphase mit dem Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten der Quellengasphase überein, bricht das Programm seine Rechnungen ab und speichert die gefundene Zinksulfidaktivität in der Senke. Anschließend wird die Bodenkörperaktivität in der Quelle um 0,01 erhöht und die Berechnung startet im Quellenraum erneut. Das Programm ermittelt so zusammengehörige Quellen- und Senkenzusammensetzungen für einen vorgegebenen Temperaturgradienten. In der Abbildung 39 ist das Flussdiagramm des Programms dargestellt.

Die Abbildung zeigt die so berechnete Anreicherungskurve bei einem Temperaturgradienten von 1000° nach 900° C.

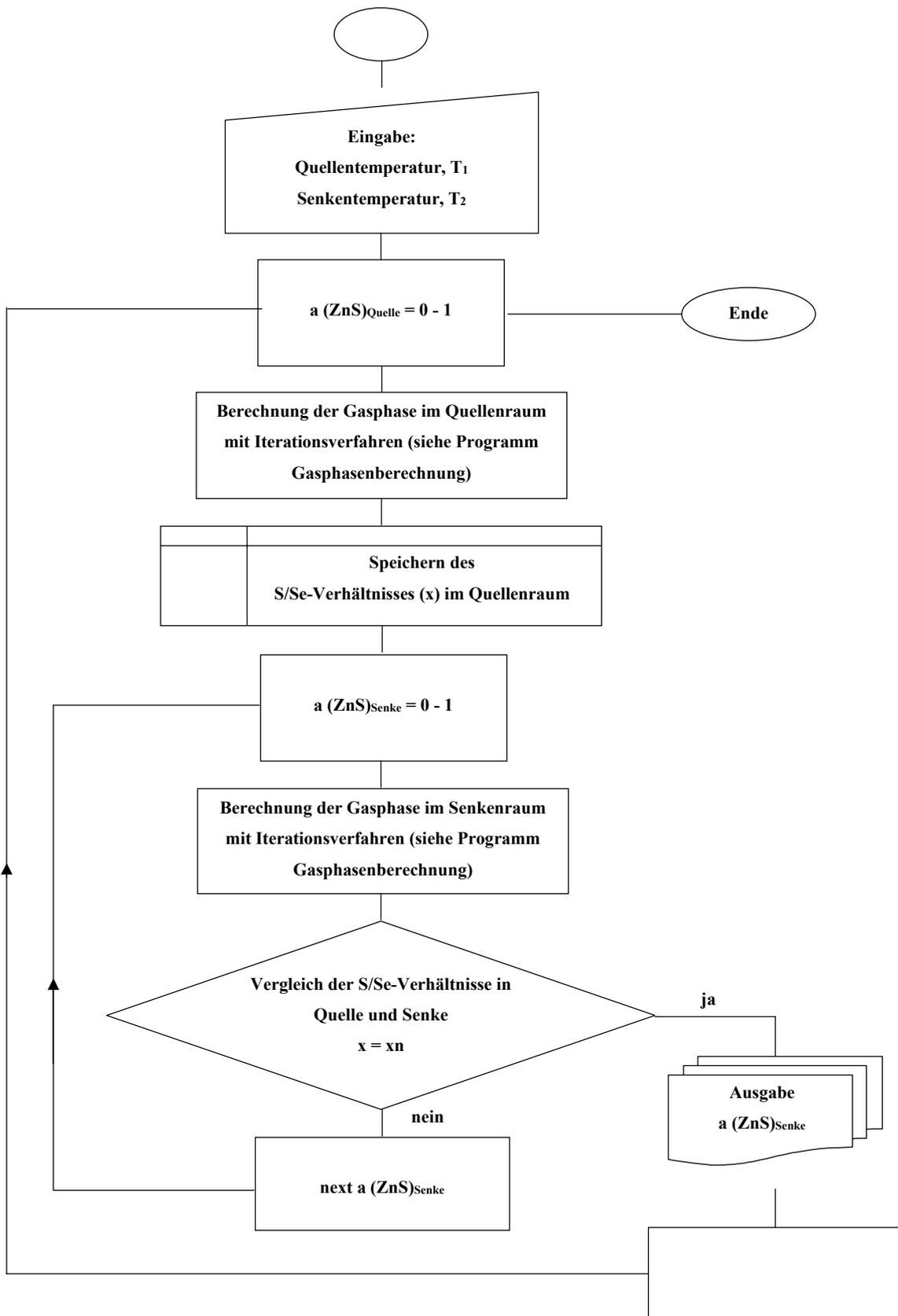


Abbildung 39: Flussdiagramm Anreicherungsrechnung – Zweiraum

7.4 Rechnungen mit K_p -Programmen

7.4.1 Gasphasenberechnung

Mit dem in Kapitel 7.2 vorgestellten Programmen wurde die Gasphase über Zinksulfid, Zinkselenid und einem Gemisch von Zinksulfid / Zinkselenid berechnet und mit den Ergebnissen der im Kapitel 6.6.2 beschriebenen Resultaten der Rechnungen mit CVTrans verglichen.

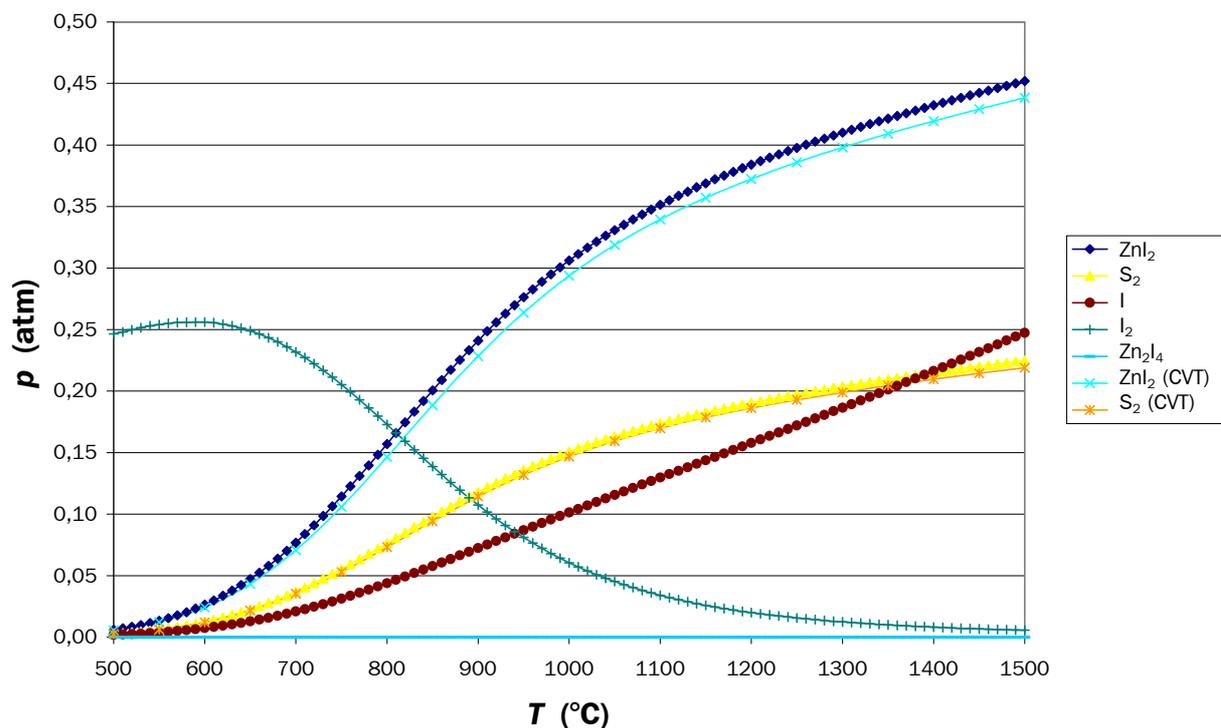


Abbildung 40: Partialdrücke über ZnS Vergleich K_p - CVTrans

In der Abbildung 40 sind die Partialdruckkurven der Gasphasenspezies in der Transportampulle bei unterschiedlichen Temperaturen über Zinksulfid mit Iod dargestellt. Der Partialdruck des Zinkiodids nimmt im Bereich zwischen 750 und 1100 °C stark zu, dagegen fällt der Partialdruck des I_2 stark ab. Dieser Partialdruckabfall bei höheren Temperaturen geht auf die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts der Transportreaktion in Richtung des Zinkiodides und den Zerfall in atomares Iod bei höheren Temperaturen zurück.

Die in der Abbildung 40 zusätzlich dargestellten Partialdruckkurven für Zinkiodid und das S_2 -Molekül, die mit dem Programm CVTrans ermittelt wurden ($ZnI_2(g)$ hellblau; $S_2(g)$ orange), veranschaulichen die gute Übereinstimmung, die mit den unterschiedlichen Rechenmodellen zur Gasphasenberechnung erzielt wird. Die mit der K_p -Methode berechneten Partialdrücke entsprechen exakt den Partialdrücken, die über das im Programm CVTrans implementierte Rechenmodul bestimmt werden, das auf der Minimierung der freien Enthalpie im Gesamtsystem beruht.

Die Abbildung 41 zeigt die gleiche Rechnung für einen Zinkselenid Bodenkörper.

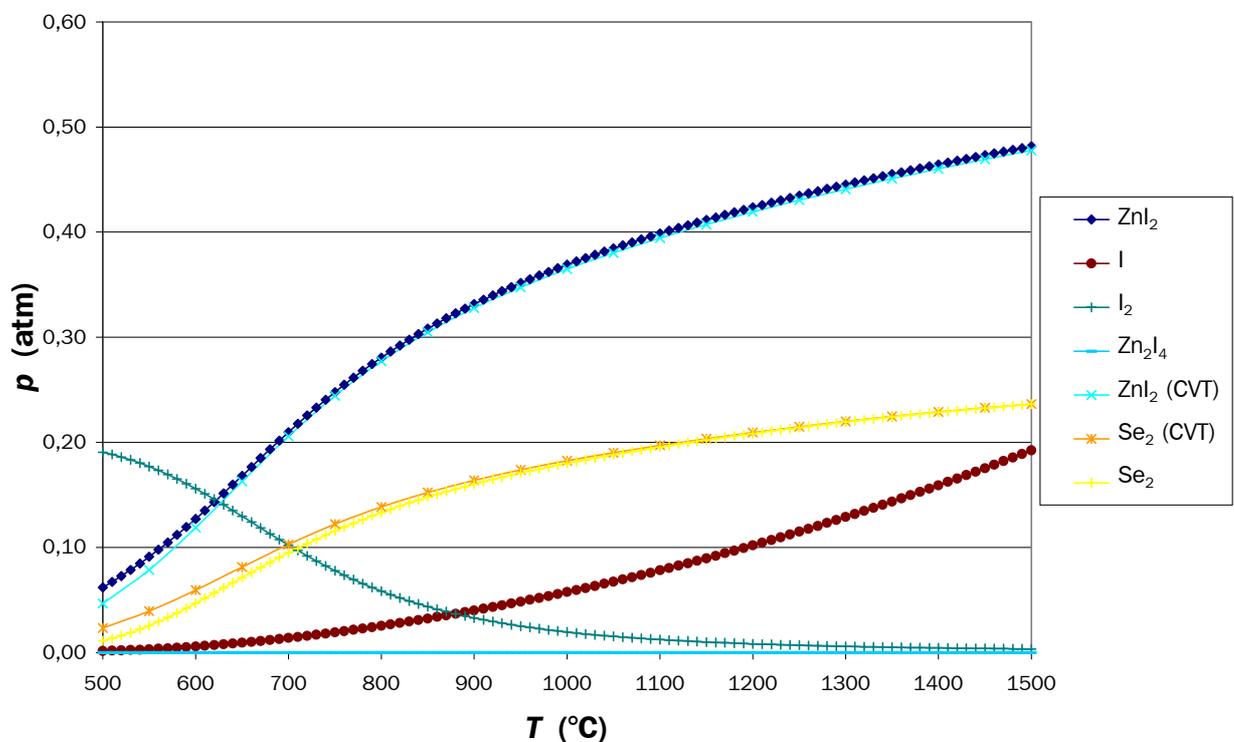


Abbildung 41: Partialdrücke über ZnSe Vergleich Kp - CVTrans

Im Vergleich mit der Rechnung für Zinksulfid ist die etwas nach rechts verschobene Gleichgewichtslage der Transportgleichung zu erkennen. So wird für das Selenid bereits bei 500 °C ein merklicher Partialdruck von Zinkiodid berechnet, während über Zinksulfid bei dieser Temperatur die Gleichgewichtslage noch weitgehend auf der linken Seite liegt.

Die Vergleichsrechnung für einen gemischten Quellenbodenkörper ist in Abbildung 42 dargestellt.

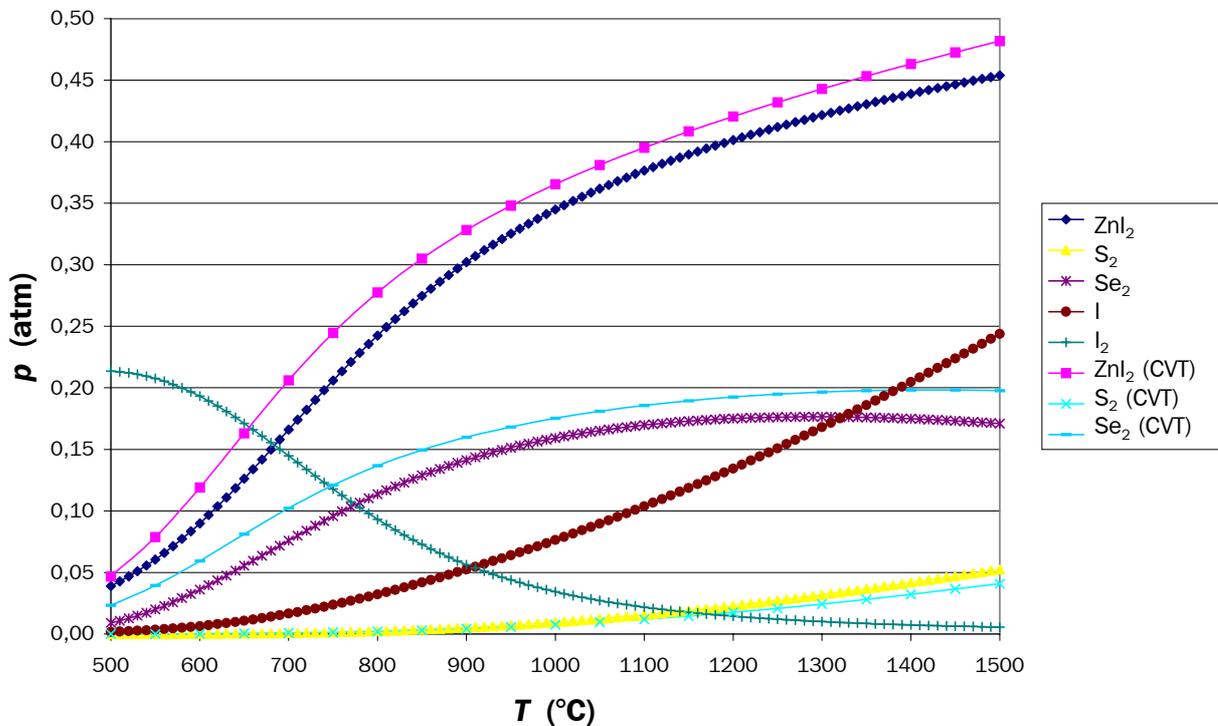


Abbildung 42: Partialdrücke über ZnS / ZnSe Vergleich Kp - CVTrans

Die mit den beiden Programmen berechneten Partialdruckkurven unterscheiden sich etwas voneinander. Der qualitative Verlauf der Partialdruckkurven ist etwa identisch, doch die genau berechneten Drücke unterscheiden sich geringfügig. Diese Unterschiede finden ihre Ursache in den Ausgangsbedingungen der beiden Programme. Während das K_p -Programm von einem Mischkristall mit variabler Aktivität der beiden Komponenten (ZnS und ZnSe) ausgeht, liegt der Berechnung mit CVTrans die Annahme eines zweiphasigen Bodenkörpers aus ZnS und ZnSe zugrunde.

7.4.1.1 Gleichgewichtsprogramm

Schließlich lieferte das Anreicherungsprogramm die auf dem Gleichgewichtsmodell beruhenden Ergebnisse.

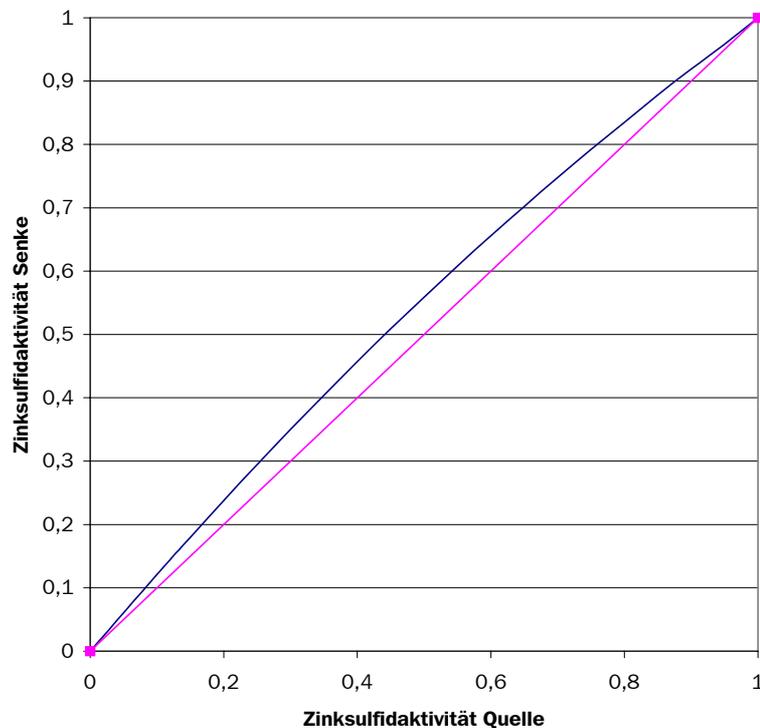


Abbildung 43: Zinksulfidaktivitäten in Quelle und Senke, nach dem Gleichgewichtsmodell, $1000\text{ °C} \rightarrow 900\text{ °C}$, TM Iod (die rote Linie ist zur Orientierung dargestellt, sie beschreibt einen kongruenten Transport)

Die Abbildung 43 zeigt die erwartete Zinksulfidaktivität in der Senke nach dem Gleichgewichtsmodell. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Rechenergebnissen wird nach dem Gleichgewichtsmodell kein Wechsel zwischen Anreicherung und Abreicherung über die gesamte Bandbreite der Bodenkörperaktivität in der Quelle beobachtet. Vielmehr erhöht sich über den gesamten Bereich die Zinksulfidaktivität in der Senke mit einem Maximum der Anreicherung bei etwa 0,5.

7.4.1.2 Ergebnisse der K_p -Programme

- Zinksulfid und Zinkselenid sollten sich gut mit Iod transportieren lassen.
- Ein simultaner Transport der beiden Chalkogenide sollte möglich sein.
- Beim Transport von Mischkristallen sollten sich bei schwefelreichen Quellenbodenkörpern noch schwefelreichere Senkenbodenkörper ausbilden bei Bodenkörperaktivitäten unter 0,48 wird eine Anreicherung des Selen im Mischkristall erwartet. Zwischen einer Aktivität des Zinksulfids von 0,48 bis 0,65 wird die Anreicherung des Sulfids erwartet. Jenseits einer Aktivität von 0,65 scheidet sich nach dem Löslichkeitsmodell das reine Zinksulfid ab.
- Das auf dem Gleichgewichtsmodell beruhende Programm errechnet eine Steigerung der Zinksulfidaktivität über den gesamten Aktivitätsbereich von 0 bis 1. Bei einer Bodenkörperaktivität von 0,5 ist die Erhöhung der Aktivität in der Senke am stärksten ausgeprägt

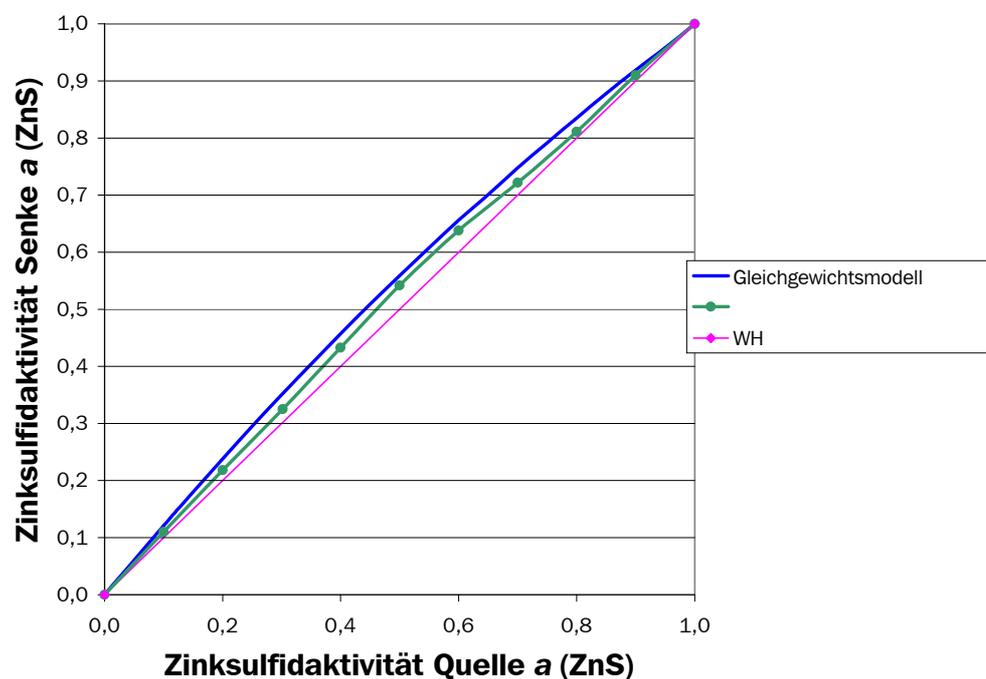


Abbildung 44: Schwefelanreicherung , 1000 → 900 °C, TM: I₂, 1,5bar, 45h und Gleichgewichtsmodell

Abbildung 44 zeigt die gute Übereinstimmung der experimentell Ergebnisse aus der Versuchsreihe 6 mit den durch das K_p -Programm nach dem Gleichgewichtsmodell berechneten Ergebnissen.

Die Übereinstimmung lässt den Schluss zu, dass das Gleichgewichtsmodell diese Versuchsreihe gut beschreibt.

7.5 Berechnung der Bodenkörperzusammensetzung

Die drei Programme CVTrans, TRAGMIN und das K_p -Gleichgewichtsprogramm sind in der Lage, Vorhersagen über die Bodenkörperzusammensetzung in der Senke zu machen, die über chemische Transportreaktionen erzeugt werden. Während die Programme CVTrans und TRAGMIN nur in Kombination mit dem Schäferschen Transportmodell aus den berechneten Gasphasenzusammensetzungen eine indirekte Möglichkeit zur Bodenkörperberechnung bieten, ist das K_p -Gleichgewichtsprogramm in der Lage, eine direkte Aussage zu treffen. Dieser Vorteil des K_p -Programms ergibt sich aus der Programmanlage von CVTrans und TRAGMIN, die nur diskrete Phasen jedoch keine kontinuierlichen Mischphasen in der Berechnung zulassen, während den K_p -Programmen ein Ansatz zur Mischphasenberechnung implementiert ist.

Die Programme CVTrans und TRAGMIN berechnen jeweils einen stationären Zustand, der durch einen konstanten Gesamtdruck in Quellen- und Senkenraum gekennzeichnet ist. Diese Grundbedingung wird durch Variation des Volumens im Senkenraum sichergestellt. Das Gefälle der Partialdrücke wird stationär aufrecht erhalten. Der stationäre Zustand wird von CVTrans durch das kooperative Transportmodell berechnet, während TRAGMIN auf die ε -Beziehung des erweiterten Transportmodells zurückgreift. Die Anreicherung einer Komponente im Senkenbodenkörper kann nun aus den Ergebnissen beider Programme auf zwei Arten abgeleitet werden.

1. Beide Programme wählen zur Berechnung der Gasphase in der Senke aus den ihnen vorgegebenen diskreten Phasen diejenige Phase aus, mit der die geringste freie Enthalpie im Gesamtsystem erreicht wird. Durch diese Auswahl der Programme kann auf die Richtung der Anreicherung im Mischkristall geschlossen werden. Eine exakte Beschreibung liefert diese Möglichkeit jedoch nicht, da einerseits die Anzahl der Phasen, die den Programmen vorgegeben werden können, beschränkt ist (man kann also nicht beliebig viele diskrete Phasen eingeben). Andererseits haben die Programme auch Schwierigkeiten bei zu geringen Unterschieden zwischen den vorgegebenen

Phasen, die Abbruchbedingungen zu erfüllen (man kann also keine beliebig kleinen Abstände zwischen den vorgegebenen Phasen einstellen). Da die Quelltexte der Programme nicht offenliegen, ist eine eigene Anpassung der Programme nicht möglich.

2. Beide Programme liefern ebenfalls eine genaue Gasphasenzusammensetzung in Quellen- und Senkenraum. Mit Hilfe der Schäferschen Transportratengleichung können aus den Partialdruckdifferenzen Transportraten für die jeweiligen Komponenten berechnet werden. Aus den so berechneten Transportraten der einzelnen Komponenten lässt sich wiederum die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischphase berechnen, da die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischphase gleich der Zusammensetzung des Stoffstroms sein muss. Die Zusammensetzung folgt direkt aus den Löslichkeitsdifferenzen. Es gilt:

$$x(A) = \frac{n_A}{n_B + n_A} = \frac{\Delta\lambda_A \frac{\bar{T}^{0,8} q \cdot t}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}}{\Delta\lambda_B \frac{\bar{T}^{0,8} q \cdot t}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} + \Delta\lambda_A \frac{\bar{T}^{0,8} q \cdot t}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4}} = \frac{\Delta\lambda_A}{\Delta\lambda_B + \Delta\lambda_A}$$

Das K_p -Gleichgewichtsprogramm verknüpft die Gasphasenräume über das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) in der Gasphase. Das vorhergehende Kapitel beschreibt, unter welchen Voraussetzungen diese Annahme gemacht werden darf. Wie aus dem Flussdiagramm des K_p -Programms, Abbildung 39 zu erkennen ist, durchläuft das Programm so lange mögliche Bodenkörperaktivitäten, bis diejenige gefunden ist, über der die Gasphase bei veränderter Temperatur das gleiche Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) aufweist. Abbildung 45 verdeutlicht die Vorgehensweise. In der Abbildung ist $x(S)$ als Maß für die Gasphasenzusammensetzung gegen die Bodenkörperaktivität aufgetragen. Die beiden Isothermen bei Quelltemperatur (rosa) und bei Senktemperatur (dunkelblau) geben die Gasphasenzusammensetzung über jeder

Bodenkörperaktivität bei den entsprechenden Temperaturen wieder. Die eingezeichneten Punkte und Linien verdeutlichen die Vorgehensweise.

- Schritt 1: Zunächst wird die Gasphasenzusammensetzung bei den vorgegebenen Quellenbedingungen und der Bodenkörperzusammensetzung der Quelle berechnet (blauer Punkt).
- Schritt 2: Die waagerechte Linie durch diesen Punkt stellt eine Isoplethe dar, deren Schnittpunkt mit der Gleichgewichtskurve bei der Senktemperatur die gesuchte Aktivität von ZnS im Senkenraum ist (grüner Punkt).
- Schritt 3: Berechnungen der Gasphasenzusammensetzung über dem Senkenbodenkörper für unterschiedliche Bodenkörperaktivitäten (rote Punkte).
- Schritt 4: Abbruch der Rechnung und Ausgabe der Aktivität von ZnS in der Senke beim Erreichen des gleichen Verhältnisses der Löslichkeiten der Komponenten (im konkreten Fall die Löslichkeiten von ZnS und ZnSe in der Gasphase) in der Quelle (grüner Punkt).

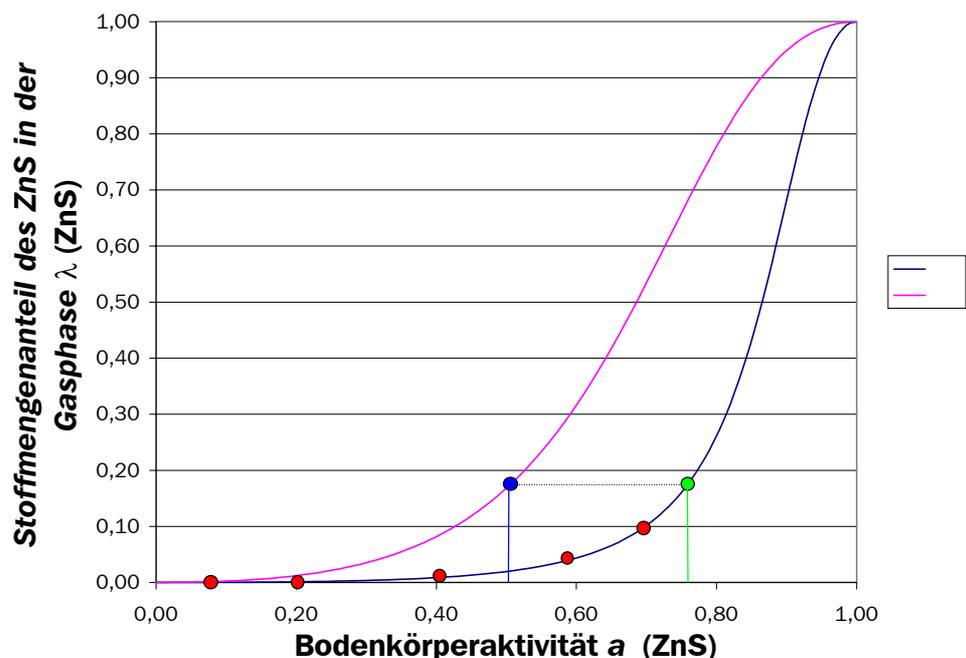


Abbildung 45: Anreicherungsberechnung im K_p -Gleichgewichtsprogramm

7.6 Vergleich der Modelle

Beim Transport einer binären Verbindung AB_x mit einer Phasenbreite oder einer quasibinären Verbindung (ZnS_xSe_{1-x} ; $ZnS = A$, $ZnSe = B$) kann aufgrund einer inkongruenten Auflösung des Quellenbodenkörpers die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers nicht ohne weiteres vorhergesagt werden. Denn erfolgt die Auflösung des Quellenbodenkörpers inkongruent, so ist auch der Abscheidungsschritt in der Regel inkongruent. So resultiert eine unterschiedliche Zusammensetzung des Bodenkörpers in Quelle und Senke.

Die inkongruente Auflösung des ZnS_xSe_{1-x} -Mischkristalls lässt sich exakt durch unterschiedliche Rechenverfahren beschreiben (siehe oben). Zur Beschreibung des Abscheidungsschrittes gilt es, Gleichungssysteme aufzustellen und zu lösen.

Prinzipiell müssen im konkreten Fall des Transportes von ZnS_xSe_{1-x} -Mischkristallen im Abscheidungsraum folgende Unbekannte beschrieben werden:

- die 4 Partialdrücke von:
 - ZnI_2
 - S_2
 - Se_2
 - I_2
- die Aktivität des ZnS im Senkenbodenkörper

Um die Gasphase genau zu erfassen, sind weitere Gasphasenspezies in die Rechnung mit einzubeziehen (Dimere, höhere Schwefel- / Selenspezies, atomares Iod). Für jede neue Unbekannte muss dann ein weiterer Massenwirkungsausdruck gefunden werden, so dass das Gleichungssystem zwar immer komplexer wird, diese zusätzlichen Gasphasenspezies jedoch keinen Einfluss auf die folgenden prinzipiellen Betrachtungen haben.

Um 5 Unbekannten zu berechnen, benötigt man 5 Gleichungen.

4 dieser Gleichungen lassen sich leicht aufstellen, es sind im Einzelnen:

- 2 Massenwirkungsausdrücke aus den Reaktionsgleichungen
- Die Iodbilanz
- Das Zink/Chalkogen-Verhältniss (für ein Chalkogenatom ist stets auch ein Zinkatom in der Gasphase)

Die 5. Gleichung ist schwieriger zu finden und in ihr unterscheiden sich die unterschiedlichen Transportmodelle.

Ein einfacher Ansatz (**Schäfer**), um eine 5. Gleichung zu erhalten, besteht darin, die Aktivität des ZnS im Senkenbodenkörper gleich der Aktivität des ZnS im Quellenbodenkörper zu setzen. Bei geringen Veränderungen der Aktivitäten ist der Fehler, der durch diese Annahme gemacht wird, sicherlich zu vernachlässigen und das System lässt sich so einfach beschreiben.

Eine weitere Möglichkeit, die 5. Gleichung zu erhalten, ist im **erweiterten Transportmodell** diskutiert. Die dort eingeführte ε -Beziehung ist eine exakte Verknüpfung der Gasphasen des Quellen- und Senkenraums. Grundlage für die Berechnung der Anreicherung im Abscheidungsschritt ist dabei das Eintreten eines stationären Zustandes, der zu einem kontinuierlichen Stoffstrom aus der Quelle in den Senkenraum führt, dessen Zusammensetzung berechnet wird. Voraussetzung ist

für dieses Modell ein über die gesamte Reaktionslaufzeit aufrecht zu erhaltendes Ungleichgewicht zwischen Quellen- und Senkenraum.

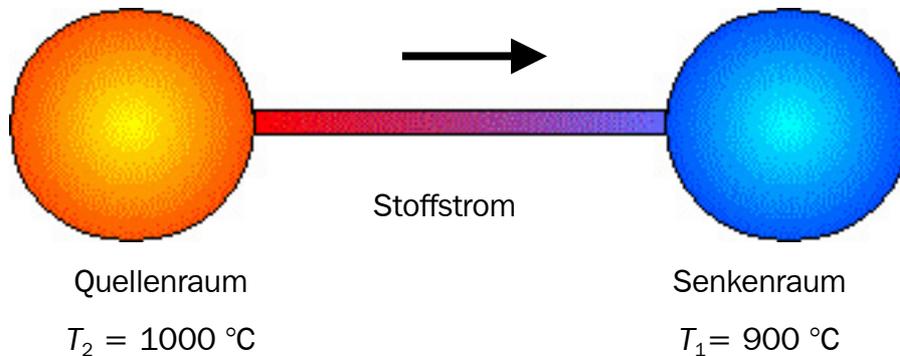


Abbildung 46: Getrennte Gasräume mit Stoffstrom

In unseren Rechnungen mit dem K_p -Programm nach dem Gleichgewichtsmodell wird als 5. Gleichung die Annahme benutzt, dass das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten in den Gasphasen in Quellen- und Senkenraum konstant gehalten wird. Diese Annahme ist ähnlich wie die Gleichsetzung der Bodenkörperaktivitäten mit einem Fehler behaftet, der jedoch umso kleiner wird, je größer die Kommunikation der beiden Gasräume ist.

Unter großer Kommunikation verstehen wir - wie oben bereits erläutert - raschen Austausch zwischen den beiden Gleichgewichtsräumen. Im Gegensatz zu dem vorherigen Modell dient die lange Diffusionsstrecke nicht zur Trennung der beiden Reaktionsräume, vielmehr verknüpft ein großes Austauschvolumen die beiden Reaktionsräume derartig, dass eine Gleichgewichtseinstellung in den beiden Räumen möglich ist, dabei aber das Verhältnis der Löslichkeiten der Komponenten konstant gehalten wird. Der Bodenkörper setzt sich mit der Senkengasphase ins Gleichgewicht, deren Zusammensetzung sich aus der temperaturabhängigen Gleichgewichtslage der Transportreaktion ergibt.

Tabelle 16: Vergleich der Anreicherungsrechnung mit Hilfe der unterschiedlichen Rechenprogramme

Transportmodell	5. Gleichung	Kommentar
Schäfer	$a(\text{ZnS})_{\text{Senke}} = a(\text{ZnS})_{\text{Quelle}}$	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Aktivitätsunterschiede • Geringe Fehler bei der Gasphasenbeschreibung • Anreicherung aus Stoffstrom
erweitertes Transportmodell (TRAGMIN)	$\frac{\left(\frac{p_B^*}{p_L^*}\right)_2 - \left(\frac{p_B^*}{p_L^*}\right)_1}{\left(\frac{p_A^*}{p_L^*}\right)_2 - \left(\frac{p_A^*}{p_L^*}\right)_1} = x_1$	<ul style="list-style-type: none"> • Exakte Verknüpfung der Gasphasen in Quelle und Senke • Ausbildung eines stationären Zustandes • Anreicherung aus Stoffstrom oder Auswahl der diskreten Phase
kooperatives Transportmodell (CVTrans)	Iterative Gasphasenberechnung Überführung der kompletten Gasphase	<ul style="list-style-type: none"> • Iterative Verknüpfung der Gasphasen in Quelle und Senke • Ausbildung eines stationären Zustands (stat.) • Anreicherung aus Stoffstrom oder Auswahl der diskreten Phase
Gleichgewichtsmodell (K_p-Programm)	$\left(\frac{\lambda(\text{ZnS})}{\lambda(\text{ZnSe})}\right)_{(\text{Quelle})} = \left(\frac{\lambda(\text{ZnS})}{\lambda(\text{ZnSe})}\right)_{(\text{Senke})}$	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Kommunikation zwischen Quellen und Senkenraum • Anreicherung aus Gleichgewichtsberechnung im Abscheidungsraum • Das Programm lässt lückenlose Mischphasen zu

8 Die Tendenz zum kongruenten Transport

In den vorhergehenden Kapiteln konnten bezüglich der Anreicherung einer Komponente im Senkenbodenkörper drei unterschiedliche Beobachtungen gemacht werden. Dies wird durch die folgenden drei Abbildungen verdeutlicht.

1. eine Anreicherung von Schwefel

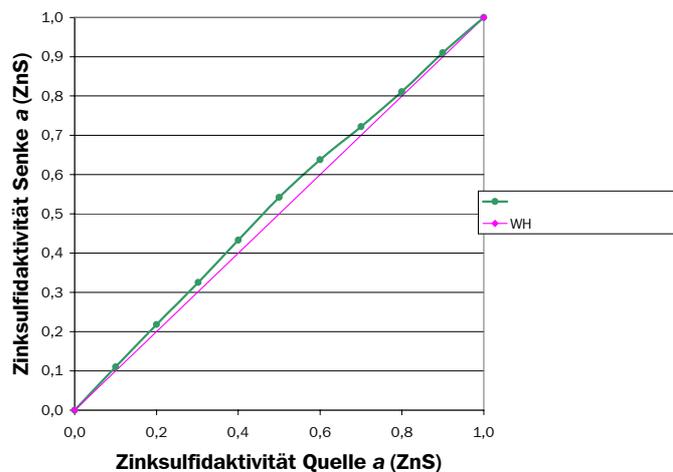


Abbildung 47: Schwefelanreicherung, 1000 → 900 °C, TM: I₂, 1,5bar, 45h

2. eine Anreicherung von Selen

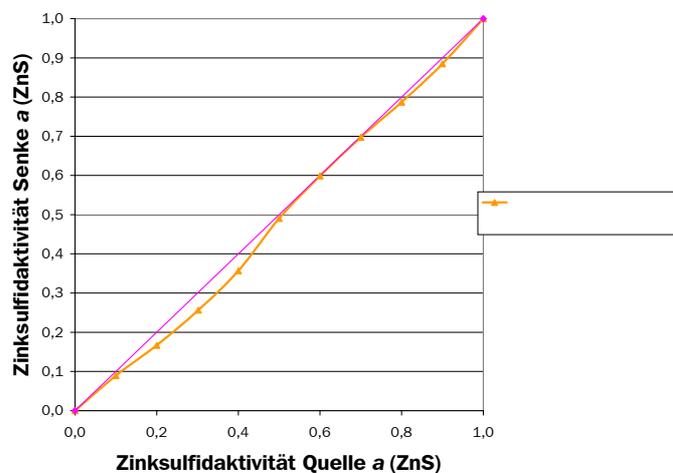


Abbildung 48: Selenanreicherung, 1000 → 900 °C; TM: I₂, 0,5bar; 45h

3. ein kongruenter Transport

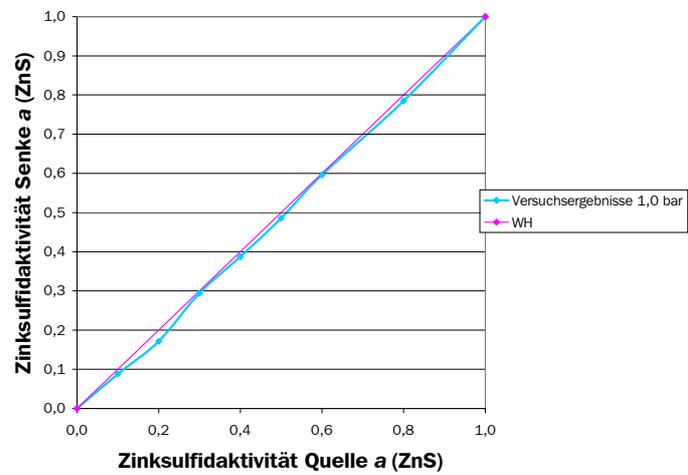


Abbildung 49: kongruenter Transport, 1000 \rightarrow 900 $^{\circ}$ C, TM: I₂, 1,0 bar, 45h

Die Anreicherung von Zinkselenid konnte bei niedrigen Transportmitteldrücken beobachtet werden. Bei hohen Schwefelanteilen in der Quelle wird ein kongruenter Transport beobachtet (Abbildung 48). Die Anreicherung des Selenids im Bereich der selenreichen Quellen lässt sich tendenziell mit dem Löslichkeitsmodell beschreiben. In Abbildung 50 sind die experimentellen Ergebnisse der Modellrechnung direkt gegenübergestellt. Bei schwefelreichen Quellen sollte eine beträchtliche Zinksulfidanreicherung zu beobachten sein, tatsächlich wird in diesen Fällen jedoch ein kongruenter Transport beobachtet.

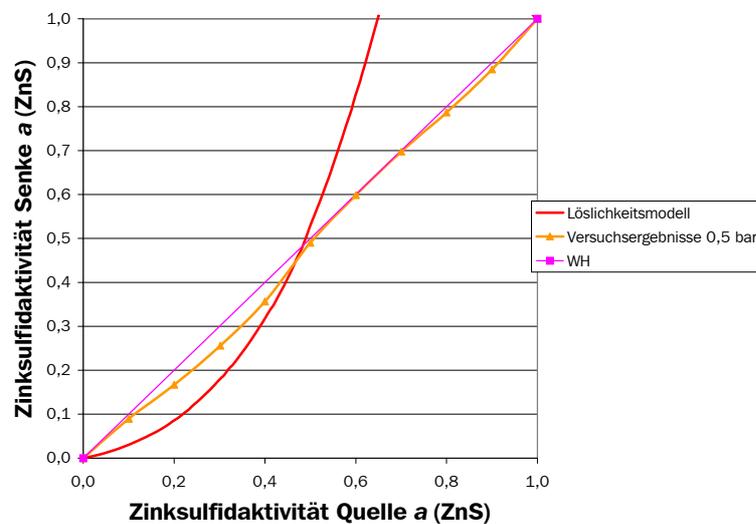


Abbildung 50: Selenanreicherung , 1000 \rightarrow 900 $^{\circ}\text{C}$; TM: I2, 0,5bar; 45h und Löslichkeitsmodell

Die Anreicherung von Zinksulfid wurde dagegen bei hohen Transporttemperaturen und großen Transportmitteldrücken gefunden. Diese Ergebnisse kommen fast gänzlich mit den Vorhersagen des Gleichgewichtsmodells zu Deckung. Die Abbildung 44 verdeutlicht dies.

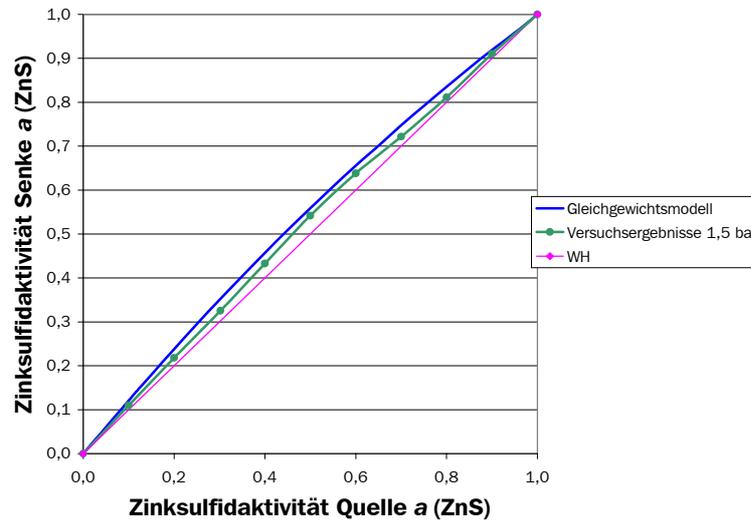


Abbildung 44: Schwefelanreicherung , 1000 - 900 °C, TM: I₂, 1,5bar, 45h und Gleichgewichtsmodell

Bei tieferen Temperaturen oder mittleren Transportmitteldrücken wurde ein vollständig kongruenter Transport beobachtet. Thermodynamisch ist dieser Befund schwer zu erklären. Ein echter kongruenter Transport ist nur bei kongruenter Auflösung des Bodenkörpers möglich. Die thermodynamischen Rechnungen zeigen jedoch, dass im Falle des ZnS_xSe_{1-x} eine inkongruente Auflösung vorliegt. Der Partialdruck der Selenspezies über ZnS_xSe_{1-x} ist bei weitem größer als der Partialdruck der entsprechenden Schwefelspezies.

Ein quantitativer Transport ist notwendigerweise ein kongruenter Transport, auch dann, wenn in zeitlicher Abfolge nacheinander unterschiedlich zusammengesetzte Mischphasen gebildet werden. Bei den betrachteten Versuchen handelt es sich ausnahmslos um unvollständige Transporte, so dass im Prinzip eine mögliche Anreicherung beobachtbar sein sollte.

Allen experimentell gefundenen Anreicherungen war gemein, dass sie die nach dem jeweiligen Modell berechneten Effekte nicht erreichten, sondern stets in Richtung des kongruenten Transports tendierten. Das genaue Studium der Pulverdiffraktogramme einiger Senkenbodenkörper bietet die Möglichkeit, hierfür einen Erklärungsansatz zu finden.

Die meisten Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Senkenbodenkörper zeigen scharfe Reflexe. Diese weisen auf homogen zusammengesetzte Senkenkristalle hin. In einigen Fällen zeigen die röntgenographischen Befunde ein ungewöhnliches Transportverhalten: Es scheiden sich zwei unterschiedlich zusammengesetzte Mischphasen ab. Insbesondere trat dieses Phänomen bei Versuchen mit kurzen Transportzeiten und kleinen Transportraten auf. Die in diesem Kapitel diskutierten Diffraktogramme entstammen alle dem System ZnSe / ZnTe, analoge Beobachtungen konnte jedoch auch im System ZnS / ZnSe gemacht werden.

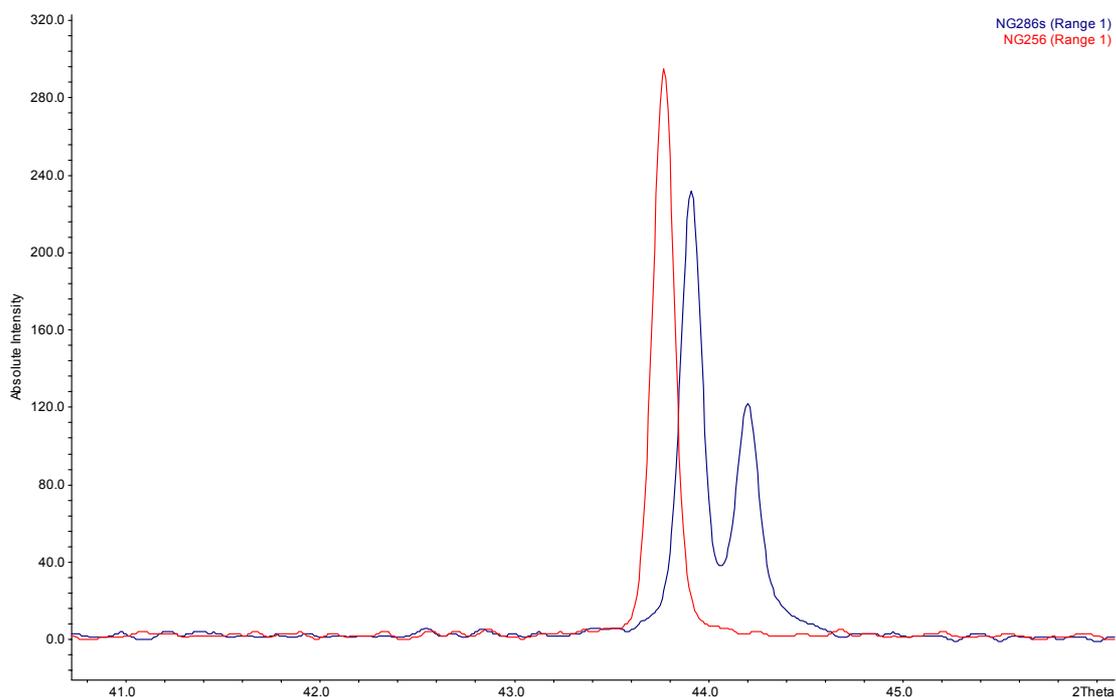


Abbildung 51: Pulverdiffraktogramm der Senkenbodenkörpers aus Versuch NG 286 (blau) und des Quellmaterials (rot)

In Abbildung 51 ist deutlich die Aufspaltung des Reflexes (220) des Senkenbodenkörpers zu erkennen. Beide Beugungsmaxima sind im Vergleich zu dem

gleichen Reflex des Quellenmaterials zu höheren Winkeln verschoben, es ist $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ mit einem höherer ZnSe-Anteil abgeschieden worden. Thermodynamisch ist eine Ausbildung von zwei unterschiedlich zusammengesetzten Mischkristallen bei gleichen Bedingungen in der Senke verboten. Ein gleichzeitiges Abscheiden zweier unterschiedlich zusammengesetzter Kristalle ist unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist die zeitlich unterschiedliche Entwicklung einzelner Kristalle in der Senke. Über längere Zeit werden sich alle gebildeten Kristalle in der Senke über Rekristallisationsprozesse ins thermodynamische Gleichgewicht setzen, also homogen zusammengesetzt sein. Dieser Endzustand wird in den meisten Experimenten auch beobachtet. Tatsächlich aber ist die Keimbildung während einer Transportreaktion nie abgeschlossen, so bilden sich immer wieder neue Kristallkeime, die in ihrer Zusammensetzung dem Gleichgewicht bei den momentan im Abscheidungsraum herrschenden Bedingungen entsprechen. Es ist durchaus denkbar, dass ein zu Beginn gebildeter Kristall nicht oder nur langsam wächst, während später gebildete Kristalle anderer Zusammensetzungen schneller wachsen, so dass letztendlich verschieden zusammengesetzte Mischphasen nebeneinander vorliegen.

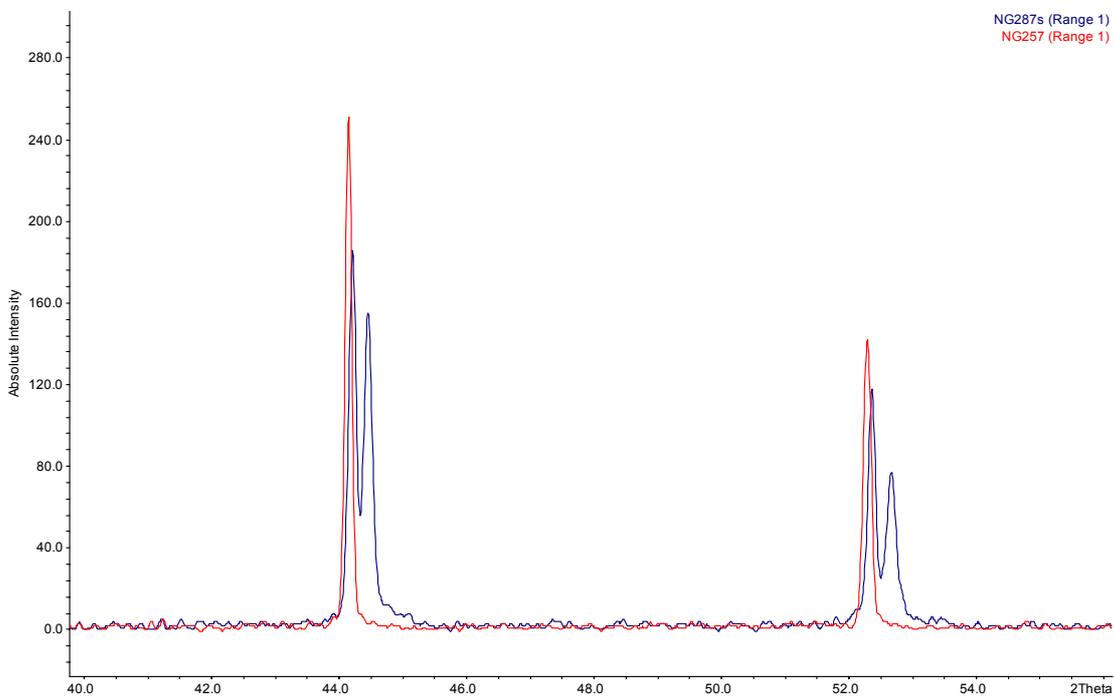


Abbildung 52: Pulverdiffraktogramm der Senkenbodenkörpers des Versuchs NG 287 (blau) und des Quellmaterials (rot)

Abbildung 52 zeigt zwei Reflexe (220; 311) von transportiertem Produkt im System ZnSe / ZnTe. Erneut sind zwei unterschiedliche Kristallzusammensetzungen in der Senke zu erkennen. Im Vergleich zu Abbildung 51 sind die beiden Reflexe nicht ganz so weit voneinander separiert. Die jeweils linken Reflexe des Senkenbodenkörpers sind nur noch wenig in Richtung höherer Winkel verschoben, bei genauer Betrachtung der Schulter bei größerem Winkel ist ein leichtes Tailing zu erkennen. Das in Abbildung 52 dargestellte Pulverdiffraktogramm entstammt der gleichen Versuchsreihe wie das in Abbildung 51 dargestellte Diffraktogramm. Es kann als das Diffraktogramm einer Probe angesehen werden, bei der die thermodynamische Equilibrierung von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung weit fortgeschritten ist. Die noch weiter entwickelte Equilibrierung ist in Abbildung 53 dargestellt.

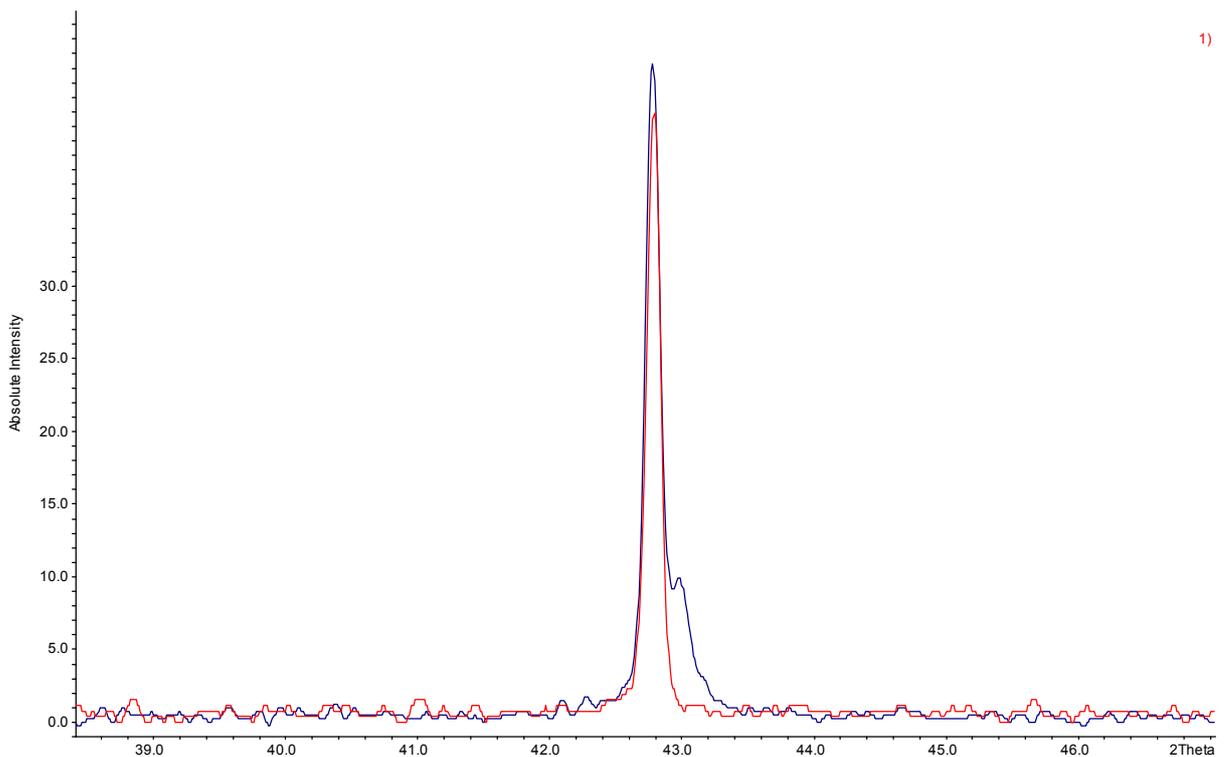


Abbildung 53: Pulverdiffraktogramm der Senkenkristalle des Versuchs NG 283 (blau) und des Quellmaterials (rot)

Zusammenfassend stellt sich der Verlauf des Transportexperiments folgendermaßen dar:

Zu Beginn der Reaktion bilden sich relativ selenreiche Mischkristalle in der Senke, als Folge davon reichert sich Tellur in der Quelle an. Dann wird auch die in der Quelle gebildete Gasphase immer tellurreicher. Der sich daraus in der Senke gebildete Bodenkörper wächst jedoch nicht auf den zunächst gebildeten selenreichen Kristallen, sondern es entstehen neue tellurreiche Keime.

Diese wachsen im Gleichgewicht mit der tellurreichen Gasphase bevorzugt weiter, während die zunächst gebildeten selenreichen Kristalle nicht weiter wachsen, denn deren Gitterkonstanten unterscheiden sich mit zunehmender Versuchsdauer immer mehr von denen der Mischphase, die mit der immer tellurreicheren Mischphase im Gleichgewicht steht. Bei langdauernden Experimenten equilibrieren die Mischkristalle verschiedener Zusammensetzungen über die Gasphase. Bei quantitativem Transport muss die Zusammensetzung des Senkenbodenkörpers gleich dem des eingesetzten Bodenkörpers sein.

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Experimenten handelt es sich jedoch nicht um solche vollständigen Transporte. Aus den Quellen wurden lediglich 10 – 20 % der Quellenmasse austransportiert. Ein Vergleich des Quellbodenkörpers nach dem Experiment mit dem Ausgangsbodenkörper zeigt nahezu keine Veränderung in seiner Zusammensetzung.

Unsere Modellrechnungen stellen Momentaufnahmen mit zeitlich konstanter Bodenkörperzusammensetzung dar. Die röntgenographischen Untersuchungen der Quellenbodenkörper nach den Experimenten bestätigen, dass die Zusammensetzung der Quelle sich in der Regel kaum ändert, solange weniger als 20 % des Materials transportiert werden.

Die Experimente sollten also näherungsweise durch das jeweilige Modell beschrieben werden können. Den zeitlichen Verlauf des Transportexperiments experimentell zu untersuchen und durch ein Modell zu beschreiben ist schwierig. Offenkundig ist, dass mit fortschreitender Dauer des Experiments sich der Transport dem Fall des kongruenten Transports immer weiter annähern muss.

So ist es nicht verwunderlich, dass die beobachteten Anreicherungseffekte stets zwischen dem kongruenten Fall und den modellhaft berechneten Momentaufnahmen des Beginns der Transportreaktion liegen.

9 Röntgenographische Untersuchung der Tempervorgänge

Zur Darstellung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischphasen wurden Gemenge aus Zinksulfid und Zinkselenid 24 Stunden in Gegenwart von Iod (1 bar) als Mineralisator bei 1000 °C getempert.

Verschieden zusammengesetzte Gemenge setzten sich dabei mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit ins Gleichgewicht. Abbildung 54 zeigt die Reflexprofile der Reflexe (220 und 311) für so getemperte Gemenge ZnS / ZnSe 1/9 (blau), 3/7 (rot), 6/4 (grün) und 8/2 (orange). Mit zunehmendem ZnS-Anteil sind die Reflexe immer breiter, was anzeigt, dass die Homogenisierung des Produktes in dieser Reihenfolge zunehmend schlechter erfolgt ist. Es ist anzunehmen, dass die Gasphase an der Homogenisierung maßgeblich beteiligt ist. Da bei einer bestimmten Temperatur die Löslichkeit von ZnSe in der Gasphase größer ist als die von ZnS, erfolgt der Stoffaustausch Festkörperoberfläche/Gasphase bei ZnSe-reichen Proben in größerem Maße als bei ZnS-reichen. So wird verständlich, dass ZnSe-reiche Gemenge schneller homogen werden als ZnS-reiche.

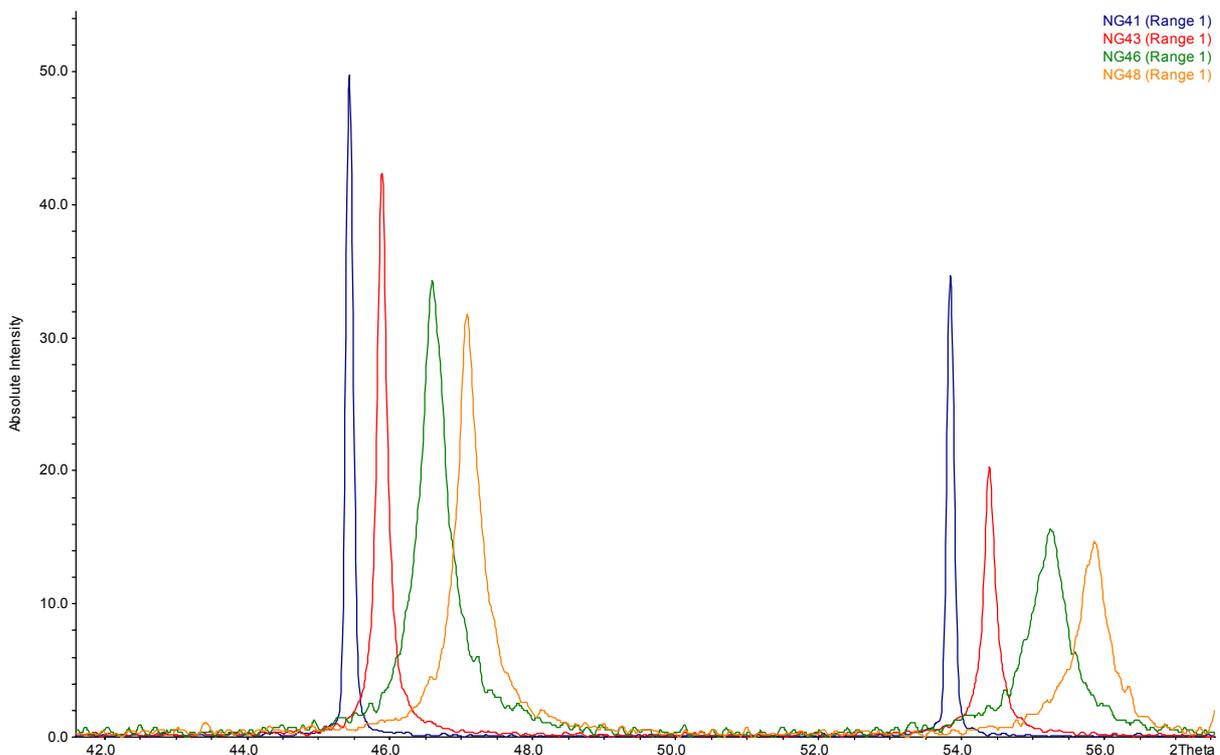


Abbildung 54: Pulverdiffraktogramme von 1d getemperten Mischungen

10 Der chemische Transport im System ZnS / ZnTe

Im Rahmen dieses Kapitels soll der chemische Transport quasibinärer Verbindungen vom Typ $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ dargestellt werden. ZnS und ZnTe sind nicht lückenlos mischbar. Dennoch weisen die Randphasen die Möglichkeit auf, einige Prozent der jeweils anderen Komponente zu lösen. Ob die Technik des chemischen Transportes ein geeignetes Mittel zur gezielten Darstellung dieser Verbindungen in einkristalliner Form ist, wird geprüft.

10.1 Zinktellurid

Zinktellurid wird durch Erhitzen der elementaren Komponenten in einem geschlossenen System auf 950 °C dargestellt [58]. Reines Zinktellurid kristallisiert in der kubischen Zinkblendestruktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 6,089 \text{ \AA}$. Zinktellurid schmilzt bei 1239 °C. Die thermodynamischen Daten können Tabelle 1 entnommen werden.

Zinktellurid gehört zu der Gruppe der II-VI-Halbleiter und gehört zu den Verbindungen, die in der Halbleitertechnologie als Kontaktschichten zum Einsatz kommen.

10.2 Phasendiagramm

Abbildung 55 zeigt das Phasendiagramm im System Zinksulfid / Zinktellurid. Es weist eine große Mischungslücke zwischen den beiden Randphasen Zinksulfid und Zinkselenid auf. Die Randphasen bieten besonders bei höheren Temperaturen die Möglichkeit, jeweils einige Prozent der zweiten Komponente zu lösen. Die Zinktelluridphase kristallisiert über den gesamten Temperaturbereich bis zur Schmelze in der kubischen Zinkblendestruktur, während die Zinksulfidphase zwischen 1020 und 1070 °C in die Wurtzitstruktur übergeht. Die stabilisierende Wirkung für die Zinkblendephase ist gut zu erkennen, je höher der gelöste Zinktelluridanteil ist, desto höher liegt auch die Umwandlungstemperatur.

S-Te-Zn

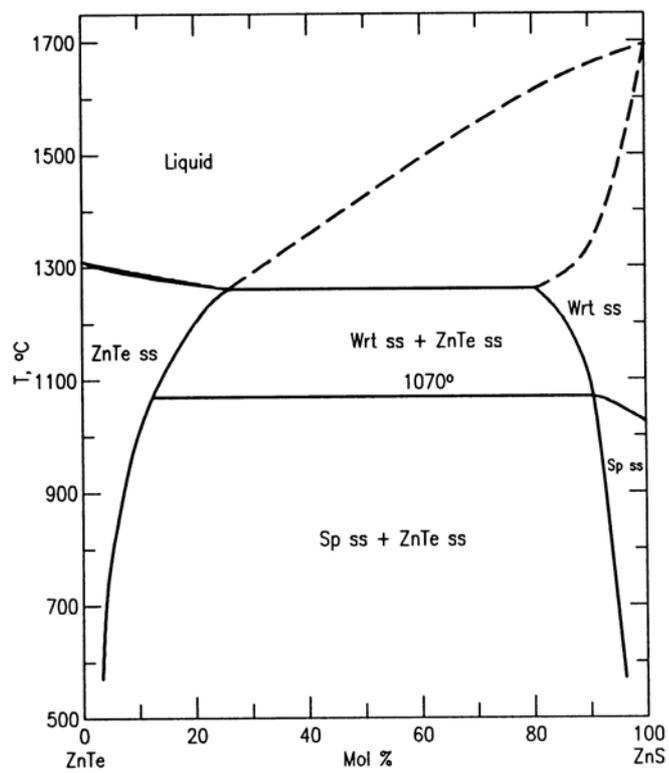


Abbildung 55: Phasendiagramm ZnS – ZnTe

[48]

10.3 Thermodynamische Rechnungen

10.3.1 Optimale Transporttemperatur

In Kapitel 2.1 wurde bereits darauf eingegangen, dass eine optimale Transporttemperatur aus den thermodynamischen Daten der Transportreaktion abgeschätzt werden kann. Daher wurden nach Gleichung 3 als erste Orientierungshilfe die optimalen Transporttemperaturen für den Transport von ZnS und ZnTe mit Iod als Transportmittel berechnet.

$$T_{\text{opt}} = \frac{\Delta_{\text{R}} H_{\text{T}}^0}{\Delta_{\text{R}} S_{\text{T}}^0}$$

Gleichung 3

Als Transportgleichung wird als erste Näherung formuliert:

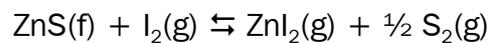


Tabelle 17: Berechnung der optimalen Transporttemperatur

Chalkogenid	Transportmittel	$\Delta_{\text{R}} H_{298}^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{R}} S_{298}^0$ (J/K · mol)	optimale Transporttemperatur (K)
ZnS	I ₂	128,2	114,2	1123
ZnTe / Te _g	I ₂	189,8	162,7	1167
ZnTe / Te _{2,g}	I ₂	58,3	71,35	817

Diese überschlägigen Rechnungen lassen einen guten Transport bei Temperaturen um 1000 °C erwarten. Schwieriger ist ohne tiefgehende Rechnungen die Entscheidung zu treffen, wie sich das Transportgeschehen im Fall des ZnTe darstellt. Das im Vergleich zum ZnS etwas weniger stabile ZnTe sollte die Gleichgewichtslage der Transportreaktion weiter auf die rechte Seite verschieben. Eine niedrigere

optimale Transporttemperatur sollte daher zu erwarten sein. Tatsächlich lässt sich diese auch überschlägig berechnen (siehe Tabelle 17, 3. Zeile). Die tiefere Transporttemperatur lässt sich jedoch nicht nutzen, da bei diesen Temperaturen, Tellur noch flüssig vorliegt und bei Normaldruck erst oberhalb von 950°C in die Gasphase übergeht.

Tabelle 18: CVTrans Simulationen

Rechenmodus	Experimentelle Vorgaben Einwaage Bodenkörper Einwaage Transportmittel	Temperaturgradient (°C)	Ampullengeometrie		Transportrate (mg/h) (mmol/h)
			Volumen (ml)	Querschnitt (cm ²) Länge (cm)	
1 stat.	250 mg ZnS	1000 → 900	12,7	0,5 20	2,74
	12,7 mg I ₂		0,5		0,028
2 stat.	250 mg ZnTe	1000 → 900	12,7	0,5 20	0,20
	12,7 mg I ₂		0,5		0,001
3 stat.	146 mg ZnS / 289 mg ZnTe	1000 → 900	12,7	0,5 20	ZnS 0,41
	12,7 mg I ₂		0,5		0,004

Das Programm CVTrans berechnet eine deutlich höhere Transportrate für das Zinksulfid, im simultanen Transport des Zinksulfids neben Zinktellurid berechnet es sogar den alleinigen Transport des Sulfides, das Tellurid verbleibt nach den Rechnungen in der Quelle. Abbildung 56 zeigt die Partialdruckkurven, die mit dem Programm CVTrans über einem Gemenge von ZnS und ZnTe berechnet wurden. Gestrichelt ist die Dampfdruckkurve über flüssigem Tellur dargestellt, um zu zeigen, dass erst unterhalb von 720°C flüssiges Tellur in der Ampulle vorliegen kann. Die alleinige Betrachtung der Partialdruckkurven zeigt: Konkurrieren Zinksulfid und Zinktellurid um das Transportmittel Iod, so reagiert das Transportmittel mit dem Tellurid. Es sollte ein Transport des Tellurids somit bevorzugt zu beobachten sein. Doch bei der Betrachtung der Gleichgewichtslage fällt auf, dass diese bereits so weit auf Seite des Zinkiodids liegt, dass praktisch kein Δp zwischen Quellen- und Senkenraum auftritt und somit kein Transport des Tellurids zu beobachten sein darf. Dieses Δp zwischen Quellen- und Senkenraum ist im Falle des Zinksulfids noch

vorhanden und es sollte zu einem Transport des Sulfides kommen, wenn dem Sulfid das Transportmittel Iod zur Verfügung steht und es nicht durch das Tellurid gebunden wird.

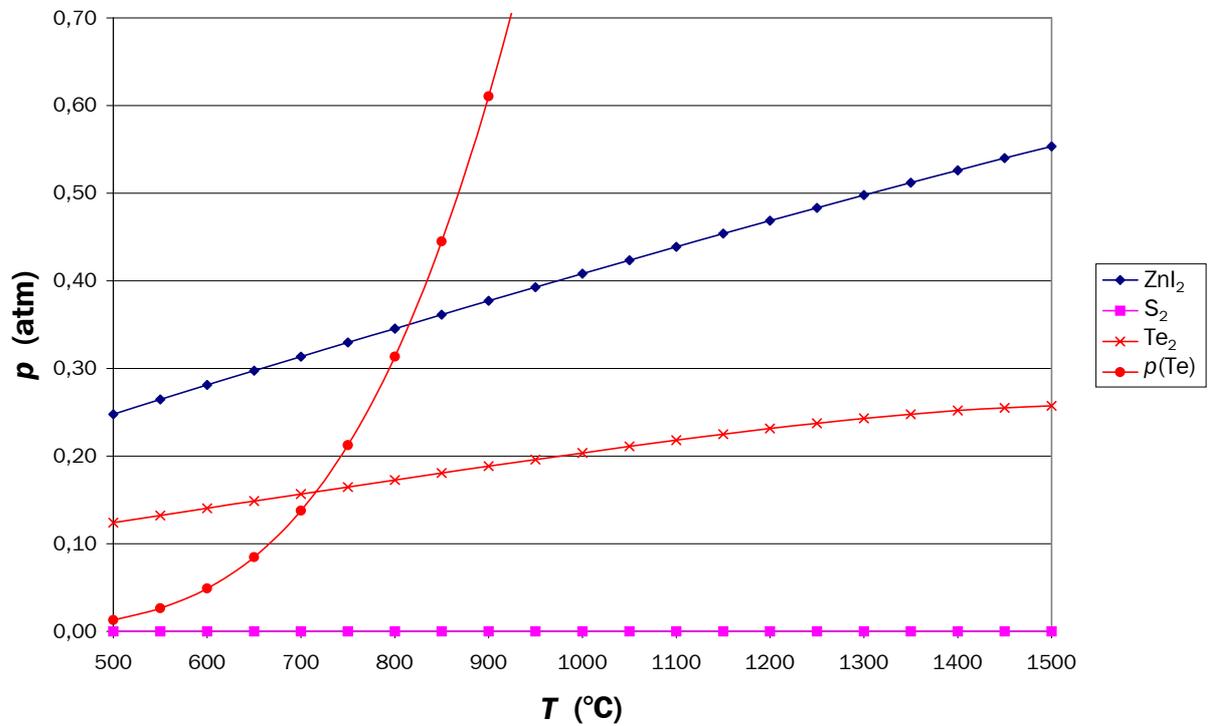


Abbildung 56: Partialdruckkurven über ZnTe ($a(\text{ZnTe})=1$) / ZnS ($a(\text{ZnS})=1$) mit Iod nach CVTrans

10.4 Experimentelle Ergebnisse

10.4.1 Vorbereitung der Quellenbodenkörper

Die Mischungslücke im System lässt es nicht zu, alle gewünschten Mischungsverhältnisse der Komponenten Zinksulfid und Zinktellurid als homogene Bodenkörper vorzulegen. Im Rahmen der Transportexperimente sollen aber auch Mischungsverhältnisse innerhalb dieser Mischungslücke vorgelegt werden. Da die beiden Randphasen jedoch eine gewisse Löslichkeit für die jeweils andere Randphase aufweisen, würde die Vorlage der beiden Randphasen zunächst zu einer Gleichgewichtseinstellung führen, in der jeweils die eine Komponente bis zur Löslichkeitsgrenze in der anderen gelöst würde. Um den Transport unabhängig von dieser Gleichgewichtseinstellung zu beobachten und die festen Lösungen vor dem Transport homogen darzustellen, wurden fein gemörserte Mischungen aus ZnS und ZnTe zunächst für 48h bei 900 °C mit Iod als Mineralisator getempert.

Innerhalb der Homogenitätsgebiete wurden feste Lösungen mit Zinksulfidanteilen von 0,02; 0,04; 0,06; 0,94; 0,96 und 0,98 erzeugt. Die Abbildung 57 und Abbildung 58 zeigen, wie gut das Pulverdiffraktometer die jeweils nur um 2 Prozent in ihrer Zusammensetzung variierenden Mischungen separieren kann. In den beiden Abbildungen sind die Reflexe (220 sowie 311) der sechs Mischphasen mit den Zusammensetzungen $\text{ZnS}_{0,94}\text{Te}_{0,06}$, $\text{ZnS}_{0,96}\text{Te}_{0,04}$ und $\text{ZnS}_{0,98}\text{Te}_{0,02}$ in Abbildung 57 und $\text{ZnS}_{0,02}\text{Te}_{0,98}$, $\text{ZnS}_{0,04}\text{Te}_{0,96}$ sowie $\text{ZnS}_{0,06}\text{Te}_{0,94}$ in Abbildung 58 dargestellt. Weiterhin lassen die schmalen Reflexe darauf schließen, dass die Mischungen komplett zu homogenen Mischkristallen reagiert sind.

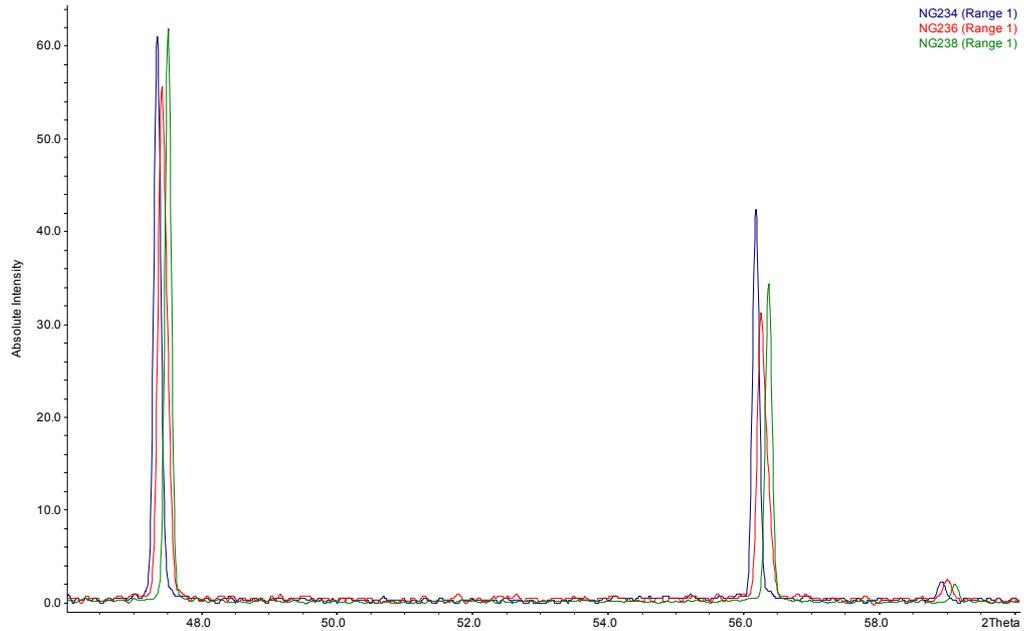


Abbildung 57: Pulverdiffraktogramme der schwefelreichen Mischkristalle im System ZnS / ZnTe

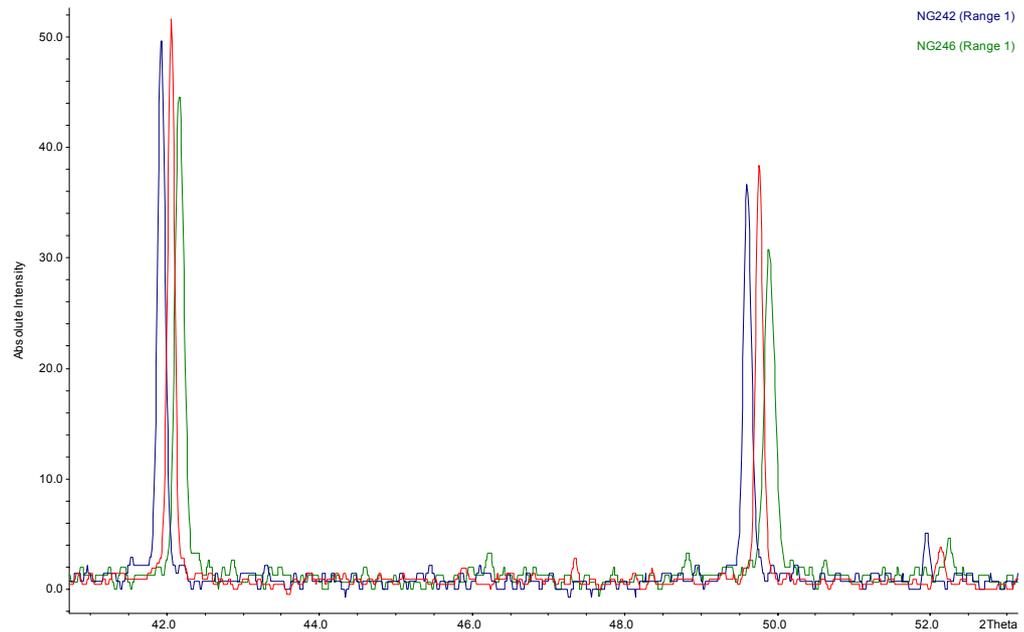


Abbildung 58: Pulverdiffraktogramme der schwefelarmen Mischkristalle im System ZnS / ZnTe

Innerhalb der Mischungslücke wurden Gemische mit steigendem Zinktellurid Anteil in 10 Prozentschritten getempert. Dabei bildeten sich zweiphasige Gemische, deren Pulverdiffraktogramme in der Abbildung 59 dargestellt sind.

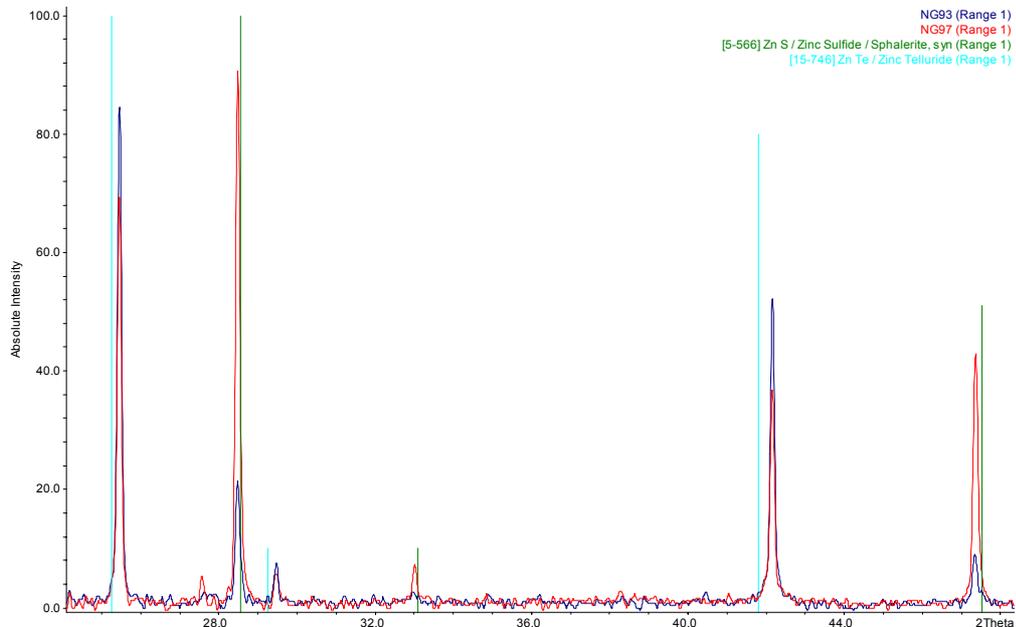


Abbildung 59: Pulverdiffraktogramme der getemperten Mischungen 0,3 ZnS / 0,7 ZnTe (NG93; blau) und 0,7 ZnS / 0,3 ZnTe (NG97; rot)

Es ist zu erkennen, dass sich in beiden Sinterversuchen die beiden Randphasen bilden, deren Mengenverhältnis sich unterscheidet. So sind bei der schwefelreichen Mischung (NG97; rot) die Intensitäten der Reflexe, die zur schwefelreichen Lösung gehören, deutlich größer als die Intensitäten der zu schwefelarmen Lösungen gehörenden Reflexe. Die Zuordnung der Reflexe kann leicht anhand der in die Abbildung zusätzlich eingetragenen Reflexlagen von reinem Zinksulfid und Zinktellurid nachvollzogen werden. Eine genaue Betrachtung der Reflexe der Mischphasen zeigt, dass die telluridreiche Phase weiter zu höheren Winkeln verschoben ist als die schwefelreiche Phase zu tieferen Winkeln. Daraus folgt, es ist mehr Schwefel in ZnTe löslich als umgekehrt.

Die zweiphasigen Gemische wurden als fein gemörsertes Gemisch bei den Transportreaktionen eingesetzt.

10.5 Transportversuche

In der Tabelle 19 sind die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der durchgeführten Transportexperimente der Mischkristalle zusammengefasst.

Tabelle 19: Transportversuche im System ZnS / ZnTe, Mischkristalle;
TM I₂, 0,5 bar; 1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante a Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke x (ZnS)
NG 264	ZnS _{0,94} Te _{0,06} 200	20 9 0,45	cub.	5,4164	0,985
NG 266	ZnS _{0,96} Te _{0,04} 200	82 59 0,72	cub.	5,4122	0,991
NG 268	ZnS _{0,98} Te _{0,02} 200	45 132 2,93	cub.	5,4119	0,992
NG 272	ZnS _{0,02} Te _{0,98} 200	45 62 1,38	cub.	6,0950	0,011
NG 274	ZnS _{0,04} Te _{0,96} 200	45 46 1,02	cub.	6,0747	0,040
NG 276	ZnS _{0,06} Te _{0,94} 200	45 81	cub.	6,0704	0,046

In Tabelle 20 sind die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Versuche innerhalb der Mischungslücke aufgeführt.

Tabelle 20: Transportversuche im System ZnS / ZnTe, Mischungslücke;
TM I₂, 0,5 bar; 1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm

Exp.	QBK Einwaage Verhältnis (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante a Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinksulfids in der Senke x (ZnS)
NG 101	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0373	0,094
	1 / 9	9			
	150	0,47			
NG 102	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0377	0,093
	2 / 8	3			
	150	0,16			
NG 103	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0416	0,088
	3 / 7	7			
	150	0,37			
NG 104	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0433	0,085
	4 / 6	10			
	150	0,53			
NG 105	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0395	0,091
	5 / 5	4			
	150	0,21			
NG 106	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0381	0,093
	6 / 4	7			
	150	0,37			
NG 107	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0442	0,084
	7 / 3	6			
	150	0,32			
NG 108	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0380	0,093
	8 / 2	7			
	150	0,37			
NG 109	ZnS / ZnTe	19	cub.	6,0382	0,092
	9 / 1	10			
	150	0,53			

Tabelle 19, Tabelle 20 und Abbildung 60 fassen die analytischen Ergebnisse der Transportexperimente zusammen.

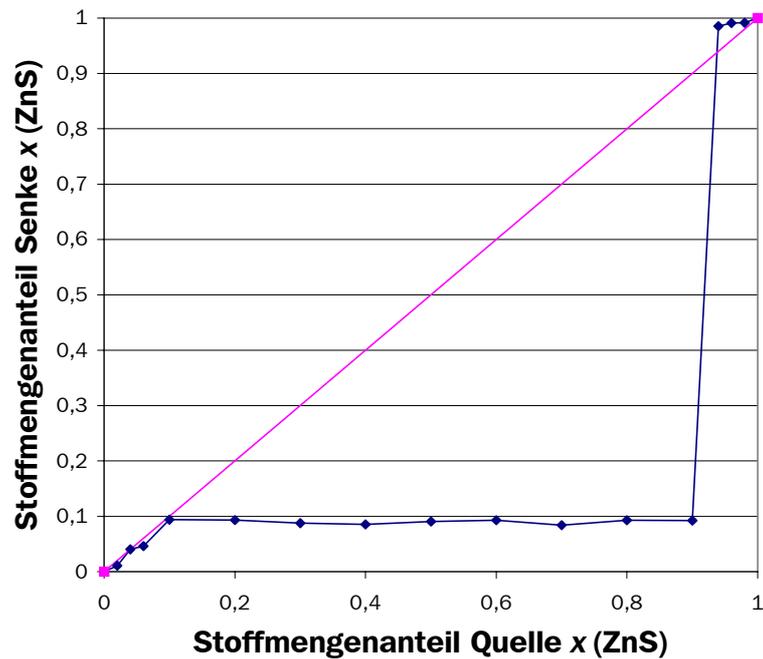


Abbildung 60: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnTe

Im System Zinksulfid / Zinktellurid lässt sich innerhalb der beiden Homogenitätsgebiete sowohl die schwefelreiche als auch die schwefelarme Phase gut transportieren. Während die tellurreichen Mischkristalle nahezu kongruent transportiert werden, ist bei den schwefelreichen Mischkristallen eine deutliche Tendenz zur Anreicherung von Schwefel zu beobachten. Werden Zusammensetzungen, die innerhalb der Mischungslücke liegen, als Quellenbodenkörper eingesetzt, so scheidet sich in der Senke stets die tellurreiche Randphase ab. Obgleich unter den gleichen Bedingungen auch die schwefelreiche Phase transportiert werden kann, wie die Transportexperimente der festen Lösungen zeigen, wird diese Phase nicht neben der tellurreichen Phase transportiert. Wird die Transportdauer auf mehrere Tage verlängert, wird nur die tellurreiche Phase komplett aus der Quelle austransportiert. Anschließend kommt der Transport zum Erliegen; auf diese Art und Weise konnten beide Phasen voneinander getrennt werden.

Die Begründung für dieses Verhalten ist sicher in der hohen Stabilität des Zinksulfids zu suchen. Liegen in einer Transportampulle zwei Phasen vor, eine tellurreiche und eine schwefelreiche, so kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass

die Bildungsenthalpie der jeweiligen Phase entscheidend von der Hauptkomponente geprägt ist. Die schwefelreiche feste Lösung sollte daher viel stabiler sein als die tellurreiche feste Lösung. Das Transportmittel wird dann vornehmlich mit dem Zinktellurid reagieren, es ist somit an das Zink aus dem Zinktellurid gebunden und steht nicht mehr zum Transport des Zinksulfids zur Verfügung. Dieser Effekt, kann auch zur Erklärung der Schwefelanreicherung beim Transport der schwefelreichen Mischkristalle herangezogen werden. Die eingesetzten Mischkristalle enthalten wenig Tellur, es wird ein Transport des Sulfids beobachtet, aufgelöstes Tellurid verbleibt als Zinkiodid und Tellur jeweils in der Gasphase. Beim Transport der tellurreichen Phase wird dagegen das Sulfid mit in der Senke abgeschieden. Es resultiert ein kongruenter Transport dieser Mischkristalle.

Mit Hilfe des chemischen Transports konnten Einkristalle mit einer Kantenlänge von etwa 1 mm in allen Transportexperimenten abgeschieden werden. Die tellurreichen Mischkristalle, die aus den vorgelegten Mischkristallen oder Bodenkörpern mit Zusammensetzungen, die innerhalb der Mischungslücke liegen, erhalten wurden, weisen einen metallischen Glanz auf. Die transportierten schwefelreichen Mischkristalle sind transparent und leicht gelblich gefärbt. Werden die Kristalle pulverisiert, so zeigen die tellurreichen eine tief weinrote Farbe, die schwefelreichen Pulver sind nahezu farblos.

11 Der chemische Transport im System ZnSe / ZnTe

Im Rahmen dieses Kapitels soll der chemische Transport quasibinärer Verbindungen vom Typ $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dargestellt werden. Ein Phasendiagramm dieses Systems liegt noch nicht vor. Es ist jedoch davon auszugehen, dass das System vollständig mischbar ist, denn Verbindungen vom Typ $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ werden bei der Kontaktierung von Halbleiterbauelementen verwendet. Es soll geprüft werden, ob die Technik des chemischen Transportes ein geeignetes Mittel zur gezielten Darstellung dieser Verbindung in einkristalliner Form ist.

Die Eigenschaften und Anwendungen der einzelnen Komponenten sowie die Anwendung der erhaltenen Mischphasen wurde bereits in den beiden vorhergehenden Kapiteln beschrieben.

11.1 Vegards Gesetz

Um einen einfachen analytischen Zugang zur Zusammensetzung der Mischkristalle im System ZnSe / ZnTe über die Bestimmung der Elementarzellenparameter zu gewinnen, muss zunächst die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes für dieses System überprüft werden. Bisher liegen keine Arbeiten vor, die sich mit dieser Fragestellung beschäftigt haben. Es sollte daher geprüft werden, ob die in einer Festkörperreaktion gewonnenen Kristalle das Vegardsche Gesetz erfüllen. Zu diesem Zweck wurden gemörserte Mischungen aus den Reinkomponenten (ZnSe / ZnTe) bei 900°C über 3 Tage in geschlossenen Quarzglasampullen getempert. Als Mineralisator wurden geringe Mengen Iod zugegeben.

Die so präparierten Kristalle wurden mit der Kugelmühle zu einem Pulver vermahlen. Aus den gewonnenen Pulvern wurden die Gitterparameter mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt. Die dargestellten Pulver dienen als Ausgangssubstanz für die folgenden Transportexperimente.

Tabelle 21 gibt einen Überblick der gewonnenen Ergebnisse.

Tabelle 21: Vegard im System ZnSe / ZnTe

Exp.	Gitterkonstante a (Å)	Stoffmengenanteil x (ZnSe)
ZnTe	6,1038	0,0
NG 251	6,0629	0,1
NG 252	6,0163	0,2
NG 253	5,9733	0,3
NG 254	5,9358	0,4
NG 255	5,8834	0,5
NG 256	5,8443	0,6
NG 257	5,7981	0,7
NG 258	5,7567	0,8
NG 259	5,7130	0,9
ZnSe	5,6681	1,0

Abbildung 61 zeigt die graphische Umsetzung der Ergebnisse aus Tabelle 21. Es ist gut zu erkennen, dass alle Messpunkte sehr präzise auf der Regressionsgeraden liegen. Die Gradengleichung der Regressionsgerade ist in der Darstellung angegeben. Der Bestimmtheitsgrad von 0,9998 unterstreicht die hohe Genauigkeit, mit der sich die Zusammensetzung über das Vegardsche Gesetz im System ZnSe / ZnTe beschreiben lässt.

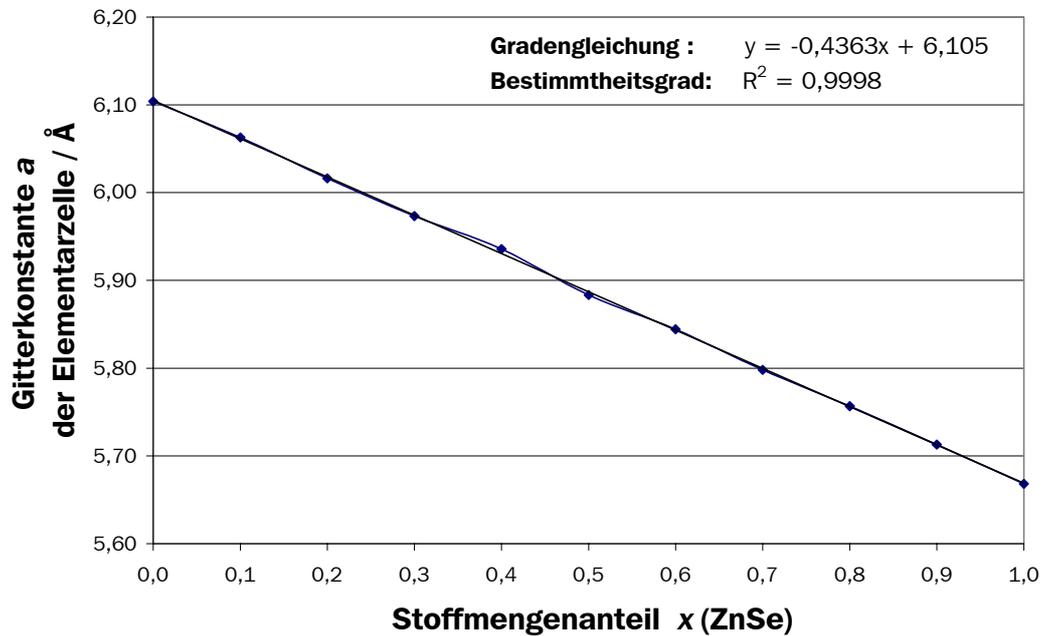


Abbildung 61: Vegardsche Gerade ZnSe / ZnTe

Als Fazit lässt sich festhalten:

Das System ZnSe / ZnTe folgt dem Vegardschen Gesetz. Eine sehr gute Bestimmung der Zusammensetzung aus der Gitterkonstanten ist möglich.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass es sich bei dem System (Zinkselenid / Zinktellurid) um ein lückenlos mischbares System handelt. Alle Mischphasen kristallisieren bei 900 °C in der kubischen Zinkblendestruktur.

11.2 Transportversuche

In Tabelle 22 sind die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der durchgeführten Transportexperimente der Mischphasen zusammengefasst.

Tabelle 22: Transportversuche im System ZnSe / ZnTe; TM I₂, 0,5 bar;
1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante <i>a</i> Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Zinkselenids in der Senke <i>x</i> (ZnSe)
NG 281	ZnSe _{0,1} Te _{0,9} 200	45	cub.	6,0639	0,09
		23			
		0,51			
NG 282	ZnSe _{0,2} Te _{0,8} 200	45	cub.	6,0185	0,19
		23			
		0,51			
NG 283	ZnSe _{0,3} Te _{0,7} 200	45	cub.	5,9741	0,30
		9			
		0,20			
NG 284	ZnSe _{0,4} Te _{0,6} 200	45	cub.	5,9486	0,36
		14			
		0,31			
NG 285	ZnSe _{0,5} Te _{0,5} 200	45	cub.	5,8848	0,50
		16			
		0,36			
NG 286	ZnSe _{0,6} Te _{0,4} 200	45	cub.	5,8275	0,63
		8			
		0,18			
NG 287	ZnSe _{0,7} Te _{0,3} 200	45	cub.	5,7909	0,72
		8			
		0,18			
NG 288	ZnSe _{0,8} Te _{0,2} 200	45	cub.	5,7331	0,85
		9			
		0,20			
NG 289	ZnSe _{0,9} Te _{0,1} 200	45	cub.	5,6904	0,95
		10			
		0,22			

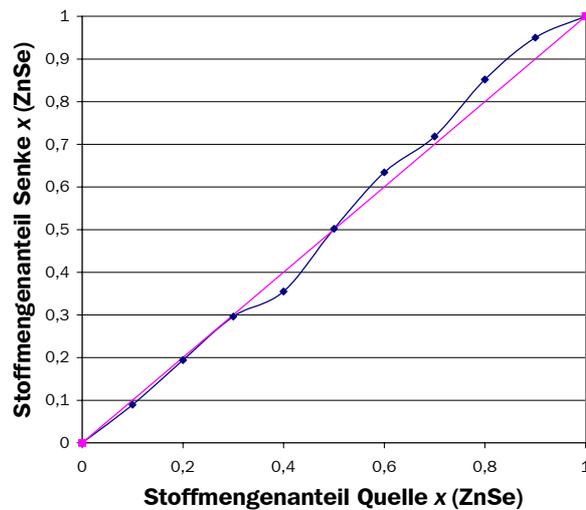


Abbildung 62: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnSe / ZnTe

In Tabelle 22 und Abbildung 62 sind die Ergebnisse der diffraktometrisch bestimmten Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper dargestellt.

Die beobachteten Transportraten liegen unterhalb der Raten, die im System Zinksulfid / Zinkselenid beobachtet wurden. Innerhalb der Versuchsreihe im System Zinkselenid / Zinktellurid lässt sich keinerlei Trend feststellen. Alle eingesetzten Mischkristalle konnten erfolgreich transportiert werden. Die Zusammensetzung der Senkenbodenkörper schwankte geringfügig um die Zusammensetzung der Quellenbodenkörper insgesamt wird jedoch eher ein kongruenter Transport beobachtet.

Mit Hilfe des chemischen Transports konnten Einkristalle mit einer Kantenlänge von etwa 1 mm in allen Transportexperimenten abgeschieden werden. Die Kristalle verfügten über einen metallischen Glanz. Optisch konnten alle erhaltenen Kristalle nicht unterschieden werden. Wurden die Kristalle jedoch pulverisiert, so zeigten die tellurreichen eine tief weinrote Farbe, die selenreichen Pulver waren orange. Die Farbe der Mischphasen hellten sich von tellur- in Richtung selenreich immer weiter auf.

12 Der chemische Transport im System GaP / GaAs

Im Rahmen dieses Kapitels soll der chemische Transport quasibinärer Verbindungen vom Typ $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ dargestellt werden. Es soll geprüft werden, ob die Technik des chemischen Transportes ein geeignetes Mittel zur gezielten Darstellung dieser Verbindung in einkristalliner Form ist.

Galliumarsenid wird durch Erhitzen von Ga_2O_3 im arsenbeladenen Wasserstoffstrom bei 600 °C dargestellt. Eine direkte Darstellung aus den Elementen ist bei Temperaturen bis 800 °C nicht gelungen [59]. Aus den Elementen ist GaAs bei 900°C im geschlossenen System mit Iod als Mineralisator zugänglich. Reines Galliumarsenid kristallisiert in der kubischen Zinkblendestruktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 5,635 \text{ \AA}$. Diese Gitterkonstante ist in technischen Anwendungen von besonderer Bedeutung. Viele technische Anwendungen wie Laser-, LED- und GaAs-Hallsensoren beruhen auf der GaAs-Basis, alle weiteren aktiven Schichten der Halbleiterbauelemente müssen auf das GaAs-Material verspannungs- und kristallfehlerfrei aufgebracht werden. Dieses kann nur gelingen, wenn sich die Gitterkonstante der nächsten Schicht nicht wesentlich von der Gitterkonstante des GaAs unterscheidet. Galliumarsenid schmilzt bei 878 °C. Die thermodynamischen Daten können der Tabelle 1 entnommen werden.

Galliumphosphid wird durch Erhitzen von Galliumhydroxid in einem mit Phosphordampf gesättigten Wasserstoffstrom bis etwa 500 °C erhalten [59]. Reines Galliumphosphid kristallisiert in der kubischen Zinkblendestruktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 5,436 \text{ \AA}$. Auch GaP ist als Halbleitermaterial ein interessantes Objekt wissenschaftlicher Untersuchung.

12.1 Phasendiagramm

Abbildung 63 zeigt das Phasendiagramm im System Galliumarsenid / Galliumphosphid. Das System ist lückenlos mischbar. Das reine Galliumarsenid schmilzt bei 1239 °C, das reine Galliumphosphid schmilzt bei 1467 °C.

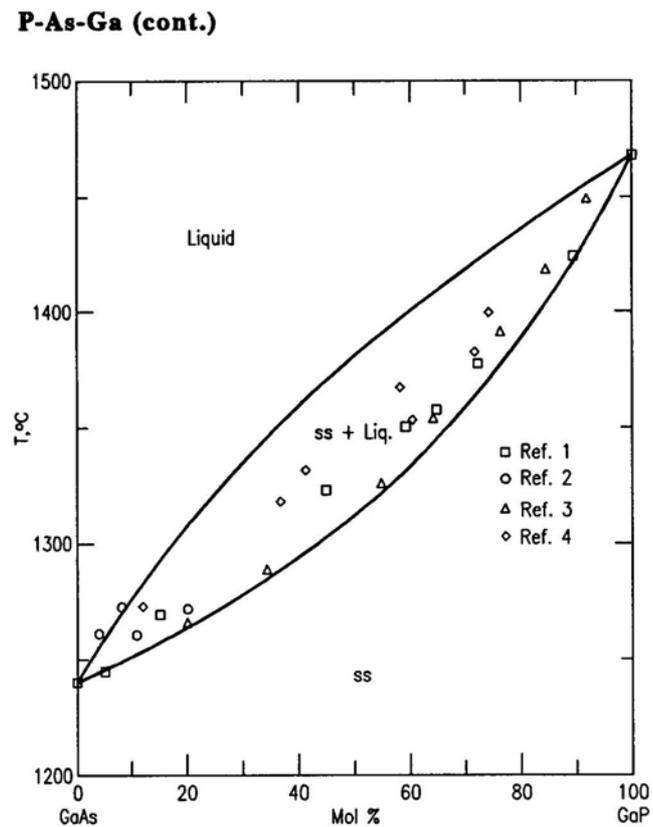


Abbildung 63: Phasendiagramm GaAs - GaP

12.2 Vegards Gesetz

Um einen einfachen analytischen Zugang zur Zusammensetzung der Mischkristalle im System GaP / GaAs über die Bestimmung der Elementarzellenparameter zu etablieren, muss zunächst die Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes für das konkrete System überprüft werden. Es konnten keine Arbeiten gefunden werden, die sich eingehend mit dieser Fragestellung beschäftigt haben. Es sollte daher geprüft werden, ob die in einer Festkörperreaktion gewonnenen Kristalle das Vegardsche Gesetz erfüllen. Zu diesem Zweck wurden grobkörnige Mischungen aus den Reinkomponenten (GaP / GaAs) bei 900°C über 3 Tage in geschlossenen Quarzglasampullen getempert. Als Mineralisator wurden geringe Mengen Iod zugegeben.

Die präparierten Kristalle wurden mit der Kugelmühle zu einem Pulver vermahlen. Aus den gewonnenen Pulvern wurden die Gitterparameter mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt. Die dargestellten Pulver dienen als Ausgangssubstanz für die folgenden Transportexperimente.

Tabelle 23 gibt einen Überblick der gewonnenen Ergebnisse.

Tabelle 23: Vegard im System GaP / GaAs

Exp.	Gitterkonstante a (Å)	Stoffmengenanteil x (GaP)
GaAs	5,6551	0,0
NG 301	5,6423	0,1
NG 302	5,6109	0,2
NG 303	5,5925	0,3
NG 304	5,5750	0,4
NG 305	5,5431	0,5
NG 306	5,5247	0,6
NG 307	5,5037	0,7
NG 308	5,4863	0,8
NG 309	5,4697	0,9
GaP	5,4506	1,0

Abbildung 64 zeigt die graphische Umsetzung der Ergebnisse aus Tabelle 23. Es ist gut zu erkennen, dass alle Messpunkte eng um die Regressionsgerade liegen. Die Gradengleichung der Regressionsgerade ist in der Darstellung angegeben. Der Bestimmtheitsgrad von 0,9955 unterstreicht die hohe Genauigkeit, mit der sich die Zusammensetzung über das Vegardsche Gesetz im System GaP / GaAs beschreiben lässt. Aus der graphischen Darstellung lässt sich entnehmen, dass die einzelnen Messpunkte etwas weiter von der idealen Gerade entfernt liegen, als bei den in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Systemen. Es lässt sich jedoch keine gerichtete Abweichung, sondern lediglich eine statistische Abweichung feststellen. Sie ist in den unterschiedlichen Ansatzgrößen und der Korngröße der GaP Partikel vor dem Sinterprozess begründet. Das verwendete GaP ließ sich nicht leicht im Labor präparieren, daher wurde auf kommerzielles GaP zurückgegriffen. Mit Blick auf den Preis der Chemikalie wurde jeweils nur ein Gramm der Mischkristalle präpariert. Die spröden GaP-Kristalle ließen sich nur unzureichend mörsern. Die geringen Mengen und die Uneinheitlichkeit des GaP begründen die Annahme, dass die Abweichungen von der idealen Vegardschen Gerade eher in Wägefehlern zu suchen ist.

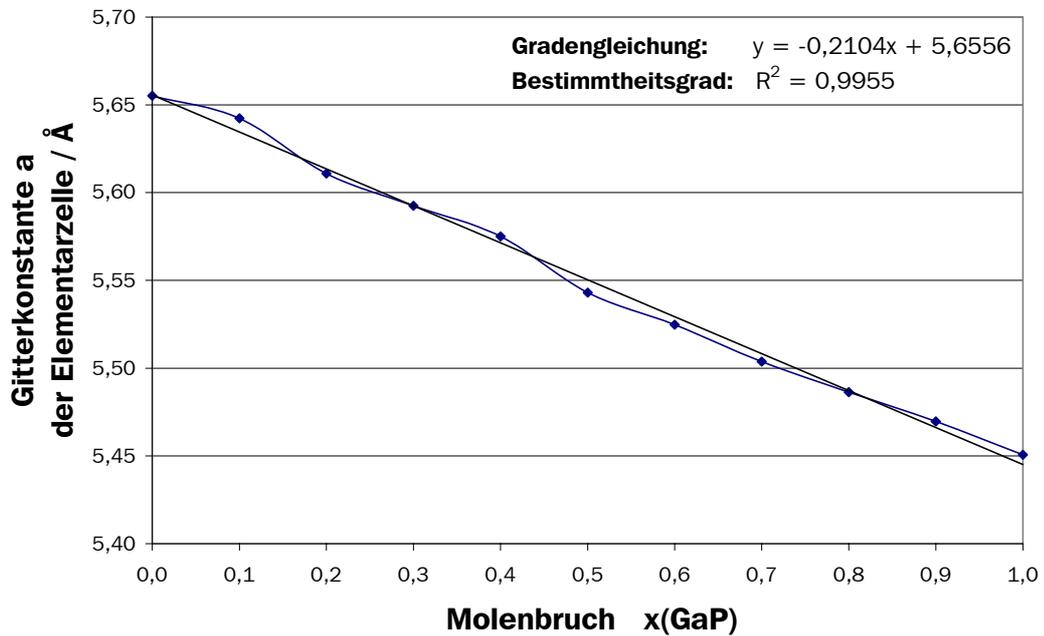


Abbildung 64: Vegardsche Gerade GaP / GaAs

Als Fazit lässt sich festhalten:

Das System GaP / GaAs folgt dem Vegardschen Gesetz. Eine gute Bestimmung der Zusammensetzung aus der Gitterkonstante ist möglich. Die kleinen beobachteten Abweichungen von der idealen Gerade lassen sich schlüssig erklären.

12.3 Thermodynamische Rechnungen

12.3.1 Optimale Transporttemperatur

In Kapitel 2.1 wurde bereits darauf eingegangen, dass eine optimale Transporttemperatur aus den thermodynamischen Daten und der Transportreaktion abgeschätzt werden kann. Daher wurden nach Gleichung 3 als erste Orientierungshilfe die optimalen Transporttemperaturen für den Transport von GaP und GaAs mit Iod als Transportmittel berechnet.

$$T_{\text{opt}} = \frac{\Delta_{\text{R}} H_{\text{T}}^0}{\Delta_{\text{R}} S_{\text{T}}^0}$$

Gleichung 3

Als Transportgleichung wird als erste Näherung formuliert:

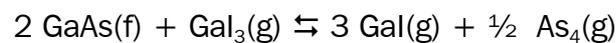


Tabelle 24: Berechnung der optimalen Transporttemperatur

Chalkogenid	Transportmittel	$\Delta_{\text{R}} H_{298}^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{R}} S_{298}^0$ (J/K · mol)	optimale Transporttemperatur (K)
GaAs / As ₄	I ₂	414,1	428,1	967
GaP / P ₄	I ₂	423,8	428,2	990
GaP / P ₂	I ₂	538,5	506,3	1064

12.3.2 CV-Trans

Tabelle 25: CVTrans Simulationen

Rechenmodus	Experimentelle Vorgaben Einwaage Bodenkörper Einwaage Transportmittel	Temperaturgradient (°C)	Ampullengeometrie		Transportrate (mg/h) (mmol/h)
			Volumen (ml) Querschnitt (cm ²) Länge (cm)		
1 stat.	250 mg GaAs 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7		4,01
			0,5		0,03
			20		
2 stat.	250 mg GaP 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7		0,00
			0,5		0,00
			20		
3 stat.	250 mg GaP 12,7 mg I ₂	600 → 500	12,7		0,71
			0,5		0,01
			20		
4 stat.	250 mg GaP _{0,5} As _{0,5} 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7		keine stat. Rechnung möglich
			0,5		
			20		
5 inst.	250 mg GaP _{0,5} As _{0,5} 12,7 mg I ₂	1000 → 900	12,7		kein Transport
			0,5		
			20		
6 inst.	250 mg GaP _{0,5} As _{0,5} 12,7 mg I ₂	600 → 500	12,7		GaP 0,71 0,01
			0,5		
			20		

Die CVTrans-Berechnungen zeigen: GaAs lässt sich gut mit Iod transportieren. Im Falle des GaP liegt die Gleichgewichtslage der Transportreaktion bereits weit auf der rechten Seite. Dies führt dazu, dass das Programm CVTrans bei hohen Temperaturen keinen Transport mehr simuliert, da praktisch kein Partialdruckunterschied mehr zwischen Quelle und Senke herrscht. Es wird jedoch ein Transport bei tieferen Temperaturen berechnet.

12.4 Transportversuche

In Tabelle 26 sind die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der durchgeführten Transportexperimente zusammengefasst.

Tabelle 26: Transportversuche im System GaP / GaAs; TM I₂, 0,5 bar;
1000 → 900 °C; Ø 0,9 cm

Exp.	QBK Einwaage (mg)	Transportdauer (h) Transportmenge (mg) Transportrate (mg/h)	SBK	Gitterkonstante <i>a</i> Senke (Å)	Stoffmengenanteil des Galliumphosphids in der Senke <i>x</i> (GaP)
NG 321	GaP _{0,1} As _{0,9} 250	14 63 4,50	cub.	5,6454	0,041
NG 322	GaP _{0,2} As _{0,8} 250	14 83 5,93	cub.	5,6098	0,217
NG 323	GaP _{0,3} As _{0,7} 250	14 84 6,00	cub.	5,5957	0,286
NG 324	GaP _{0,4} As _{0,6} 250	14 39 2,79	cub.	5,5738	0,394
NG 325	GaP _{0,5} As _{0,5} 250	14 60 4,29	cub.	5,5457	0,532
NG 326	GaP _{0,6} As _{0,4} 250	14 21 1,50	cub.	5,5402	0,559
NG 327	GaP _{0,7} As _{0,3} 250	14 70 5,00	cub.	5,5133	0,691
NG 328	GaP _{0,8} As _{0,2} 250	14 21 1,50	cub.	5,4933	0,790
NG 329	GaP _{0,9} As _{0,1} 250	14 83 5,93	cub.	5,4750	0,880

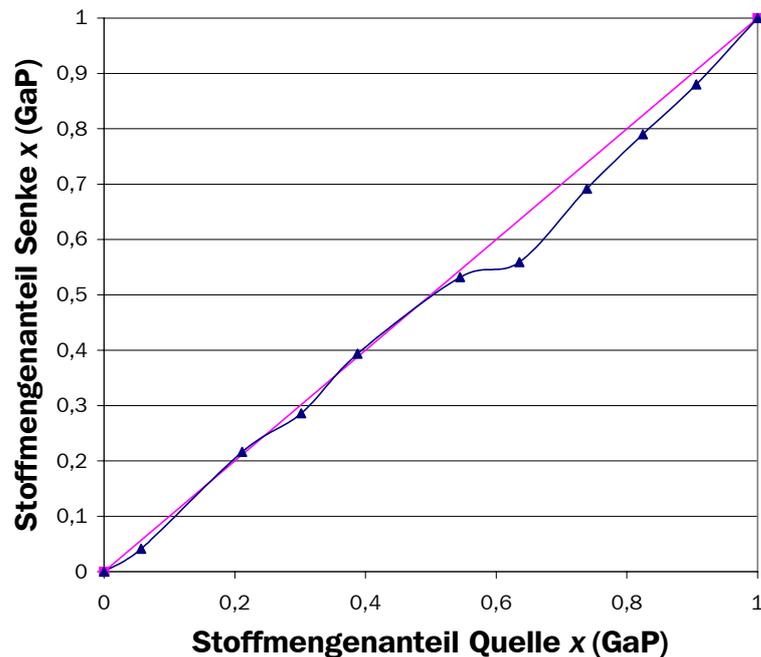


Abbildung 65: Stoffmengenanteile Quelle / Senke GaP / GaAs

In Tabelle 26 und Abbildung 65 sind die Ergebnisse der diffraktometrisch bestimmten Zusammensetzungen der Senkenbodenkörper dargestellt.

Die beobachteten Transportraten liegen deutlich über den Raten, die in den vorangegangenen Systemen beobachtet wurden. Die Transportzeiten mussten daher auf 14 Stunden gesenkt werden, da über 45 Stunden ein quantitativer Transport beobachtet wurde, der somit keine Aussage über die Transportrate oder die Kongruenz des Transportes ermöglichen hätte. Innerhalb der Versuchsreihe im System Galliumphosphid / Galliumarsenid lässt sich keinerlei Trend feststellen. Alle eingesetzten Mischkristalle konnten erfolgreich transportiert werden. Die Zusammensetzung der Senkenbodenkörper schwankte geringfügig um die Zusammensetzung der Quellenbodenkörper bei Galliumphosphidanteilen bis zu 50 %. Bei größeren Phosphidanteilen wird eine leichte Anreicherung des Arsenids beobachtet.

Mit Hilfe des chemischen Transport konnten Einkristalle mit einer Kantenlänge von etwa 1 mm in allen Transportexperimenten abgeschieden werden. Die Kristalle zeigen einen metallischen Glanz.

13 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte der chemische Transport als idealer Zugang zu festen Lösungen in den Systemen ZnS / ZnSe, ZnSe / ZnTe, ZnS / ZnTe (soweit mischbar) sowie GaP / GaAs nachgewiesen werden. In allen vier Systemen diente Iod als Transportmittel. Die Systeme ZnS / ZnSe, ZnSe / ZnTe, sowie GaP / GaAs sind lückenlos mischbar und jede beliebige Zusammensetzung konnte mit Hilfe des chemischen Transports abgeschieden werden. Das System ZnS / ZnTe weist eine große Mischungslücke auf. Werden Zusammensetzungen, die innerhalb der Mischungslücke liegen, als Quellenbodenkörper eingesetzt, so scheidet sich in der Senke stets die tellurreiche Randphase ab. Die sulfidreiche Randphase verbleibt in der Quelle.

Im System ZnS / ZnSe konnten unterschiedliche Anreicherungen während des Transports beobachtet werden. Ein Teil ließ sich mit dem erweiterten Transportmodell erklären. Um die Sulfidanreicherung zu erklären, wurde das Gleichgewichtsmodell entwickelt und neu eingeführt. Die bei höheren Temperaturen auftretende Sulfidanreicherung konnte mit diesem neuen Modell erklärt werden. Es beruht auf der Verknüpfung zwischen Quellen- und Senkenraum mit hoher Kommunikation. So kann die aus der Quelle bekannte Gasphasenzusammensetzung zur Berechnung der Bodenkörperaktivität in der Senke herangezogen werden.

Zur rechnerischen Beschreibung des Gleichgewichtsmodells wurde ein K_p -Programm entwickelt, dessen Rechenergebnisse gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmen.

Zwei weitere K_p -Programme wurden entwickelt, um Transportversuche nach dem Schäferschen Transportmodell auch mit lückenlos mischbaren Mischphasen als Bodenkörper rechnerisch zu beschreiben.

In den Systemen ZnS / ZnSe, ZnSe / ZnTe, sowie GaP / GaAs konnte die Gültigkeit des Vegardschen Gesetz nachgewiesen werden.

14 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, mithilfe des chemischen Transports einen guten und allgemeinen Zugang zu Ionenkristallen mit Substitution im Anionen-Teilgitter zu finden. Im nächsten Schritt sollte nun die gleichzeitige Substitution im Kationen- und Anionen-Teilgitter durchgeführt werden.

Weitere Perspektiven bieten auch die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften der auf dem Wege des chemischen Transports dargestellten Mischphasen.

Von besonderem Reiz sollte auch die Substitution eines Anions durch eines mit einer anderen Oxidationsstufe sein. Auf diese Weise könnte das Redoxverhalten solcher Verbindungen beeinflusst werden, was interessante chemische und physikalische Effekte, z.B. hinsichtlich katalytischer Eigenschaften nach sich ziehen könnte.

15 Anhang

15.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Thermodynamische Daten	39
Tabelle 2: Gemessene Gitterkonstanten im System ZnS / ZnSe	47
Tabelle 3: Ausgewählte Vorexperimente	51
Tabelle 4: Berechnung der optimalen Transporttemperatur.....	52
Tabelle 5: CVTrans Simulationen.....	57
Tabelle 6: Übersicht Simulationen TRAGMIN.....	59
Tabelle 7: Übersicht der Versuchsreihen im System ZnS / ZnSe.....	64
Tabelle 8: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I ₂ , 0,5 bar;.....	66
Tabelle 9: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I ₂ , 0,5 bar;.....	71
Tabelle 10: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I ₂ , 0,5 bar;.....	74
Tabelle 11: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I ₂ , 0,5 bar;.....	78
Tabelle 12: Vergleich der Transportraten in Ampullen mit einem Durchmesser von 0,9 cm und 1,6 cm	81
Tabelle 13: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I ₂ , 1 bar;.....	83
Tabelle 14: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM I ₂ , 1,5 bar;.....	84
Tabelle 15: Transportversuche im System ZnS / ZnSe; TM Br ₂ , 0,5 bar;	89
Tabelle 16: Vergleich der Anreicherungsrechnung mit Hilfe der unterschiedlichen Rechenprogramme	119
Tabelle 17: Berechnung der optimalen Transporttemperatur.....	132
Tabelle 18: CVTrans Simulationen.....	133
Tabelle 19: Transportversuche im System ZnS / ZnTe, Mischkristalle;.....	138
Tabelle 20: Transportversuche im System ZnS / ZnTe, Mischungslücke;	139
Tabelle 21: Vegard im System ZnSe / ZnTe	143
Tabelle 22: Transportversuche im System ZnSe / ZnTe; TM I ₂ , 0,5 bar;.....	145
Tabelle 23: Vegard im System GaP / GaAs	150
Tabelle 24: Berechnung der optimalen Transporttemperatur.....	152
Tabelle 25: CVTrans Simulationen.....	153
Tabelle 26: Transportversuche im System GaP / GaAs; TM I ₂ , 0,5 bar;.....	154

15.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anwendungen von festen Lösungen	13
Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer grün emittierenden Laserdiode	14
Abbildung 3: Bandlücke und Gitterkonstante einiger ausgewählter Halbleiter.....	15
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Transportreaktion.....	20
Abbildung 5: Pulverdiffraktometer mit Probenwechsler	25
Abbildung 6: Eagle μ -Probe	27
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Arbeitsweise des RFA-Systems	28
Abbildung 8: Strukturen des Zinksulfids	41
Abbildung 9: Zn-S Phasendiagramm.....	43
Abbildung 10: Zn - Se Phasendiagramm	44
Abbildung 11: ZnS - ZnSe Phasendiagramm.....	45
Abbildung 12: Vegardsche Gerade ZnS / ZnSe	48
Abbildung 13: Mischkristalle im System ZnS / ZnSe, gepulvert	48
Abbildung 14: Partialdrücke über ZnS mit Iod	54
Abbildung 15: Partialdrücke über ZnSe mit Iod	55
Abbildung 16: Partialdrücke über ZnSe ($a(\text{ZnSe})=1$) / ZnS ($a(\text{ZnS})=1$)	56
Abbildung 17: Stoffmengenanteile Quelle / Senke TRAGMIN //	60
Abbildung 18: Zinksulfidaktivitäten in Quelle und Senke,.....	62
Abbildung 19: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe //	68
Abbildung 20: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NG 55	69
Abbildung 21: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe //	72
Abbildung 22: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NG216 ...	73
Abbildung 23: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe //	75
Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NGU17 ...	76
Abbildung 25: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe große Ampulle.....	79
Abbildung 26: Pulverdiffraktogramme des QBK (rot) und des SBK (blau), NG222 ...	80
Abbildung 27: Kristalle aus den Transportversuchen NG 22x	80
Abbildung 28: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe große Ampulle,..	85
Abbildung 29: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe große Ampulle,..	85
Abbildung 30: Kristalle aus den Transportversuchen NG 24x	86

Abbildung 31: Vergleich der Versuchsergebnisse bei unterschiedlichem loddruk ...	87
Abbildung 32: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnSe	90
Abbildung 33: Gasräume in der Ampulle im Gleichgewichtsmodell	92
Abbildung 34: Flussdiagramm K_p -Partialdruckberechnung - Einraum	100
Abbildung 35: Partialdruckkurven über $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ ($a(ZnS)=0,5$; $a(ZnSe)=0,5$) 101	101
Abbildung 36: Gasphasenlöslichkeit λ über $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$	103
Abbildung 37: Gasphasenlöslichkeit λ bei 1000°C	103
Abbildung 38: Bodenkörperzusammensetzungen nach Löslichkeitsmodell	104
Abbildung 39: Flussdiagramm Anreicherungsrechnung – Zweiraum.....	106
Abbildung 40: Partialdrücke über ZnS Vergleich K_p - CVTrans	107
Abbildung 41: Partialdrücke über ZnSe Vergleich K_p - CVTrans	108
Abbildung 42: Partialdrücke über ZnS / ZnSe Vergleich K_p - CVTrans	109
Abbildung 43: Zinksulfidaktivitäten in Quelle und Senke,.....	110
Abbildung 44: Schwefelanreicherung , 1000 → 900 °C, TM: I_2 ,.....	111
Abbildung 45: Anreicherungsrechnung im K_p -Gleichgewichtsprogramm	115
Abbildung 46: Getrennte Gasräume mit Stoffstrom	118
Abbildung 47: Schwefelanreicherung , 1000 → 900 °C, TM: I_2 , 1,5bar, 45h	120
Abbildung 48: Selenanreicherung, 1000 → 900 °C; TM: I_2 , 0,5bar; 45h	120
Abbildung 49: kongruenter Transport, 1000 → 900 °C, TM: I_2 , 1,0 bar, 45h.....	121
Abbildung 50: Selenanreicherung , 1000 → 900 °C; TM: I_2 , 0,5bar; 45h	122
Abbildung 51: Pulverdiffraktogramm der Senkenbodenkörpers aus Versuch NG 286 (blau) und des Quellmaterials (rot).....	124
Abbildung 52: Pulverdiffraktogramm der Senkenbodenkörpers des Versuchs NG 287 (blau) und des Quellmaterials (rot).....	125
Abbildung 53: Pulverdiffraktogramm der Senkenkristalle des Versuchs NG 283 (blau) und des Quellmaterials (rot).....	126
Abbildung 54: Pulverdiffraktogramme von 1d getemperten Mischungen.....	129
Abbildung 55: Phasendiagramm ZnS – ZnTe.....	131
Abbildung 56: Partialdruckkurven über ZnTe ($a(ZnTe)=1$) / ZnS ($a(ZnS)=1$)...	134
Abbildung 57: Pulverdiffraktogramme der schwefelreichen Mischkristalle im System ZnS / ZnTe	136

Abbildung 58: Pulverdiffraktogramme der schwefelarmen Mischkristalle im System ZnS / ZnTe	136
Abbildung 59: Pulverdiffraktogramme der getemperten Mischungen 0,3 ZnS / 0,7 ZnTe (NG93; blau) und 0,7 ZnS / 0,3 ZnTe (NG97; rot)	137
Abbildung 60: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnS / ZnTe.....	140
Abbildung 61: Vegardsche Gerade ZnSe / ZnTe.....	144
Abbildung 62: Stoffmengenanteile Quelle / Senke ZnSe / ZnTe	146
Abbildung 63: Phasendiagramm GaAs - GaP	148
Abbildung 64: Vegardsche Gerade GaP / GaAs.....	151
Abbildung 65: Stoffmengenanteile Quelle / Senke GaP / GaAs.....	155

15.3 Programmtext des K_p -Programms nach Gleichgewichtsmodell

```
1 open "g:anr04" for output as #1
```

```
17 i2#=1:zni2#=1:s#=1
18 m=0.0127:v=0.0000127:mm=253.8
20 r=8.314
```

```
101 read h1,bs1,a1,b1,c1,d1
102 read h2,bs2,a2,b2,c2,d2
103 read h3,bs3,a3,b3,c3,d3
104 read h4,bs4,a4,b4,c4,d4
105 read h5,bs5,a5,b5,c5,d5
```

```
111 read h11,bs11,a11,b11,c11,d11
112 read h12,bs12,a12,b12,c12,d12
113 read h13,bs13,a13,b13,c13,d13
114 read h14,bs14,a14,b14,c14,d14
115 read h15,bs15,a15,b15,c15,d15
116 read h16,bs16,a16,b16,c16,d16
117 read h17,bs17,a17,b17,c17,d17
118 read h18,bs18,a18,b18,c18,d18
```

```
121 read h21,bs21,a21,b21,c21,d21
122 read h22,bs22,a22,b22,c22,d22
123 read h23,bs23,a23,b23,c23,d23
124 read h24,bs24,a24,b24,c24,d24
125 read h25,bs25,a25,b25,c25,d25
126 read h26,bs26,a26,b26,c26,d26
127 read h27,bs27,a27,b27,c27,d27
128 read h28,bs28,a28,b28,c28,d28
131 read h31,bs31,a31,b31,c31,d31
132 read h32,bs32,a32,b32,c32,d32
```

```
185 Input "Quellen-Temperatur in K?"; t1
188 Input "Senktemperatur in K?"; t2
```

```
189 for a=0.1 to 1 step 0.05
```

```
190 t=t1
```

```
300 h1t = h1+a1*(t-298)+b1*(.5e-3*(t^2-298^2))+c1*(1e6*(298^-1-t^-1))+d1*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
310 h2t = h2+a2*(t-298)+b2*(.5e-3*(t^2-298^2))+c2*(1e6*(298^-1-t^-1))+d2*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
320 h3t = h3+a3*(t-298)+b3*(.5e-3*(t^2-298^2))+c3*(1e6*(298^-1-t^-1))+d3*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
330 h4t = h4+a4*(t-298)+b4*(.5e-3*(t^2-298^2))+c4*(1e6*(298^-1-t^-1))+d4*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
331 h5t = h5+a5*(t-298)+b5*(.5e-3*(t^2-298^2))+c5*(1e6*(298^-1-t^-1))+d5*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
```

```
337 h11t = h11+a11*(t-298)+b11*(.5e-3*(t^2-298^2))+c11*(1e6*(298^-1-t^-1))+d11*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
338 h12t = h12+a12*(t-298)+b12*(.5e-3*(t^2-298^2))+c12*(1e6*(298^-1-t^-1))+d12*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
339 h13t = h13+a13*(t-298)+b13*(.5e-3*(t^2-298^2))+c13*(1e6*(298^-1-t^-1))+d13*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
340 h14t = h14+a14*(t-298)+b14*(.5e-3*(t^2-298^2))+c14*(1e6*(298^-1-t^-1))+d14*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
341 h15t = h15+a15*(t-298)+b15*(.5e-3*(t^2-298^2))+c15*(1e6*(298^-1-t^-1))+d15*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
342 h16t = h16+a16*(t-298)+b16*(.5e-3*(t^2-298^2))+c16*(1e6*(298^-1-t^-1))+d16*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
343 h17t = h17+a17*(t-298)+b17*(.5e-3*(t^2-298^2))+c17*(1e6*(298^-1-t^-1))+d17*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
344 h18t = h18+a18*(t-298)+b18*(.5e-3*(t^2-298^2))+c18*(1e6*(298^-1-t^-1))+d18*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
```

```
347 h21t = h21+a21*(t-298)+b21*(.5e-3*(t^2-298^2))+c21*(1e6*(298^-1-t^-1))+d21*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
348 h22t = h22+a22*(t-298)+b22*(.5e-3*(t^2-298^2))+c22*(1e6*(298^-1-t^-1))+d22*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
349 h23t = h23+a23*(t-298)+b23*(.5e-3*(t^2-298^2))+c23*(1e6*(298^-1-t^-1))+d23*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
350 h24t = h24+a24*(t-298)+b24*(.5e-3*(t^2-298^2))+c24*(1e6*(298^-1-t^-1))+d24*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
351 h25t = h25+a25*(t-298)+b25*(.5e-3*(t^2-298^2))+c25*(1e6*(298^-1-t^-1))+d25*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
352 h26t = h26+a26*(t-298)+b26*(.5e-3*(t^2-298^2))+c26*(1e6*(298^-1-t^-1))+d26*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
353 h27t = h27+a27*(t-298)+b27*(.5e-3*(t^2-298^2))+c27*(1e6*(298^-1-t^-1))+d27*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
354 h28t = h28+a28*(t-298)+b28*(.5e-3*(t^2-298^2))+c28*(1e6*(298^-1-t^-1))+d28*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
```

```
355 h31t = h31+a31*(t-298)+b31*(.5e-3*(t^2-298^2))+c31*(1e6*(298^-1-t^-1))+d31*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)
```

$356 \text{ h}32t = \text{h}32 + \text{a}32 * (t - 298) + \text{b}32 * (.5e - 3 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2)) + \text{c}32 * (1e6 * (298 \wedge -1 - t \wedge -1)) + \text{d}32 * (1/3) * 1e - 6 * (t \wedge 3 - 298 \wedge 3)$
 $400 \text{ s}1t = \text{bs}1 + \text{a}1 * \log(t/298) + \text{b}1 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}1 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}1 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $401 \text{ s}2t = \text{bs}2 + \text{a}2 * \log(t/298) + \text{b}2 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}2 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}2 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $402 \text{ s}3t = \text{bs}3 + \text{a}3 * \log(t/298) + \text{b}3 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}3 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}3 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $403 \text{ s}4t = \text{bs}4 + \text{a}4 * \log(t/298) + \text{b}4 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}4 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}4 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $404 \text{ s}5t = \text{bs}5 + \text{a}5 * \log(t/298) + \text{b}5 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}5 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}5 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$

 $414 \text{ s}11t = \text{bs}11 + \text{a}11 * \log(t/298) + \text{b}11 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}11 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}11 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $415 \text{ s}12t = \text{bs}12 + \text{a}12 * \log(t/298) + \text{b}12 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}12 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}12 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $416 \text{ s}13t = \text{bs}13 + \text{a}13 * \log(t/298) + \text{b}13 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}13 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}13 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $417 \text{ s}14t = \text{bs}14 + \text{a}14 * \log(t/298) + \text{b}14 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}14 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}14 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $418 \text{ s}15t = \text{bs}15 + \text{a}15 * \log(t/298) + \text{b}15 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}15 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}15 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $419 \text{ s}16t = \text{bs}16 + \text{a}16 * \log(t/298) + \text{b}16 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}16 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}16 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $420 \text{ s}17t = \text{bs}17 + \text{a}17 * \log(t/298) + \text{b}17 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}17 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}17 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $421 \text{ s}18t = \text{bs}18 + \text{a}18 * \log(t/298) + \text{b}18 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}18 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}18 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$

 $422 \text{ s}21t = \text{bs}21 + \text{a}21 * \log(t/298) + \text{b}21 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}21 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}21 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $423 \text{ s}22t = \text{bs}22 + \text{a}22 * \log(t/298) + \text{b}22 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}22 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}22 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$

 $424 \text{ s}23t = \text{bs}23 + \text{a}23 * \log(t/298) + \text{b}23 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}23 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}23 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $425 \text{ s}24t = \text{bs}24 + \text{a}24 * \log(t/298) + \text{b}24 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}24 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}24 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $426 \text{ s}25t = \text{bs}25 + \text{a}25 * \log(t/298) + \text{b}25 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}25 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}25 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $427 \text{ s}26t = \text{bs}26 + \text{a}26 * \log(t/298) + \text{b}26 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}26 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}26 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $428 \text{ s}27t = \text{bs}27 + \text{a}27 * \log(t/298) + \text{b}27 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}27 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}27 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $429 \text{ s}28t = \text{bs}28 + \text{a}28 * \log(t/298) + \text{b}28 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}28 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}28 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$

 $430 \text{ s}31t = \text{bs}31 + \text{a}31 * \log(t/298) + \text{b}31 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}31 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}31 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$
 $431 \text{ s}32t = \text{bs}32 + \text{a}32 * \log(t/298) + \text{b}32 * 1e - 3 * (t - 298) - .5 * \text{c}32 * 1e6 * (t \wedge -2 - 298 \wedge -2) + \text{d}32 * (.5 * 1e - 6 * (t \wedge 2 - 298 \wedge 2))$

 $500 \text{ hr}1t = \text{h}3t + \text{h}11t - \text{h}32t - \text{h}1t$
 $502 \text{ hr}2t = \text{h}3t + \text{h}21t - \text{h}32t - \text{h}2t$
 $503 \text{ hr}3t = 2 * \text{h}4t - \text{h}22t - \text{h}12t$
 $504 \text{ hr}4t = \text{h}5t - 2 * \text{h}3t$

 $510 \text{ hr}12t = \text{h}12t - 2 * \text{h}11t$
 $511 \text{ hr}13t = \text{h}13t - 3 * \text{h}11t$
 $512 \text{ hr}14t = \text{h}14t - 4 * \text{h}11t$
 $513 \text{ hr}15t = \text{h}15t - 5 * \text{h}11t$
 $514 \text{ hr}16t = \text{h}16t - 6 * \text{h}11t$
 $515 \text{ hr}17t = \text{h}17t - 7 * \text{h}11t$
 $516 \text{ hr}18t = \text{h}18t - 8 * \text{h}11t$

 $610 \text{ hr}22t = \text{h}22t - 2 * \text{h}21t$
 $611 \text{ hr}23t = \text{h}23t - 3 * \text{h}21t$
 $612 \text{ hr}24t = \text{h}24t - 4 * \text{h}21t$
 $613 \text{ hr}25t = \text{h}25t - 5 * \text{h}21t$
 $614 \text{ hr}26t = \text{h}26t - 6 * \text{h}21t$
 $615 \text{ hr}27t = \text{h}27t - 7 * \text{h}21t$
 $616 \text{ hr}28t = \text{h}28t - 8 * \text{h}21t$

 $617 \text{ hr}30t = 2 * \text{h}31t - \text{h}32t$

 $700 \text{ sr}1t = \text{s}3t + \text{s}11t - \text{s}32t - \text{s}1t$
 $702 \text{ sr}2t = \text{s}3t + \text{s}21t - \text{s}32t - \text{s}2t$
 $703 \text{ sr}3t = 2 * \text{s}4t - \text{s}22t - \text{s}12t$
 $704 \text{ sr}4t = \text{s}5t - 2 * \text{s}3t$

 $710 \text{ sr}12t = \text{s}12t - 2 * \text{s}11t$
 $711 \text{ sr}13t = \text{s}13t - 3 * \text{s}11t$
 $712 \text{ sr}14t = \text{s}14t - 4 * \text{s}11t$
 $713 \text{ sr}15t = \text{s}15t - 5 * \text{s}11t$
 $714 \text{ sr}16t = \text{s}16t - 6 * \text{s}11t$
 $715 \text{ sr}17t = \text{s}17t - 7 * \text{s}11t$
 $716 \text{ sr}18t = \text{s}18t - 8 * \text{s}11t$

 $720 \text{ sr}22t = \text{s}22t - 2 * \text{s}21t$
 $721 \text{ sr}23t = \text{s}23t - 3 * \text{s}21t$
 $722 \text{ sr}24t = \text{s}24t - 4 * \text{s}21t$
 $723 \text{ sr}25t = \text{s}25t - 5 * \text{s}21t$
 $724 \text{ sr}26t = \text{s}26t - 6 * \text{s}21t$
 $725 \text{ sr}27t = \text{s}27t - 7 * \text{s}21t$

726 sr28t = s28t-8*s21t

800 sr30t = 2*s31t-s32t

934 k1# = exp(-hr1t/(r*t) + sr1t/r)

935 k2# = exp(-hr2t/(r*t) + sr2t/r)

940 k3# = exp(-hr3t/(r*t) + sr3t/r)

950 k4# = exp(-hr4t/(r*t) + sr4t/r)

961 k12# = exp(-hr12t/(r*t) + sr12t/r)

962 k13# = exp(-hr13t/(r*t) + sr13t/r)

963 k14# = exp(-hr14t/(r*t) + sr14t/r)

964 k15# = exp(-hr15t/(r*t) + sr15t/r)

965 k16# = exp(-hr16t/(r*t) + sr16t/r)

966 k17# = exp(-hr17t/(r*t) + sr17t/r)

967 k18# = exp(-hr18t/(r*t) + sr18t/r)

1061 k22# = exp(-hr22t/(r*t) + sr22t/r)

1062 k23# = exp(-hr23t/(r*t) + sr23t/r)

1063 k24# = exp(-hr24t/(r*t) + sr24t/r)

1064 k25# = exp(-hr25t/(r*t) + sr25t/r)

1065 k26# = exp(-hr26t/(r*t) + sr26t/r)

1066 k27# = exp(-hr27t/(r*t) + sr27t/r)

1067 k28# = exp(-hr28t/(r*t) + sr28t/r)

1077 k30# = exp(-hr30t/(r*t) + sr30t/r)

1810 pa# = 0.00001*m*r*t/(mm*v)

1960 zni2# = k1#*i2#*a/s#

1970 s2# = k12#*s# ^ 2

1975 s3# = k13#*s# ^ 3

1978 s4# = k14#*s# ^ 4

1979 s5# = k15#*s# ^ 5

1980 s6# = k16#*s# ^ 6

1981 s7# = k17#*s# ^ 7

1982 s8# = k18#*s# ^ 8

1990 se# = ((1-a)*k2#*i2#/zni2#)

1991 se2# = k22#*se# ^ 2

1992 se3# = k23#*se# ^ 3

2978 se4# = k24#*se# ^ 4

2979 se5# = k25#*se# ^ 5

2980 se6# = k26#*se# ^ 6

2981 se7# = k27#*se# ^ 7

2982 se8# = k28#*se# ^ 8

2983 i# = sqrt(k30#*i2#)

2984 sse# = sqrt(k3#*s2#*se2#)

2985 zni4# = k4#*zni2# ^ 2

3002 x# = .5*i# + i2# + zni2# + 2*zni4#

3010

y# = 2*(s2# + se2#) + s# + 3*s3# + 4*s4# + 5*s5# + 6*s6# + 7*s7# + 8*s8# + se# + 3*se3# + 4*se4# + 5*se5# + 6*se6# + 7*se7# + 8*se8# + 2*sse#

3013 if abs(y#/(zni2# + 2*zni4#)-1) < 1e-4 then 3100

3014 s# = s#*((zni2# + 2*zni4#)/y#) ^ .22

3050 goto 1960

3100 if abs((pa#/x#)-1) < 1e-4 then 3116

3110 i2# = i2#*(pa#/x#) ^ .31

3112 goto 1960

3116

xs = (s# + 2*s2# + 3*s3# + 4*s4# + 5*s5# + 6*s6# + 7*s7# + 8*s8# + sse#) / (s# + 2*s2# + 3*s3# + 4*s4# + 5*s5# + 6*s6# + 7*s7# + 8*s8# + se# + 2*se2# + 3*se3# + 4*se4# + 5*se5# + 6*se6# + 7*se7# + 8*se8# + 2*sse#)

3126 $t=t^2$

3200 $i2\# = 1; zni2\# = 1; s\# = 1$

3300 for $ab = .001$ to 1 step 0.001

4300 $h1t = h1 + a1*(t-298) + b1*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c1*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d1*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4310 $h2t = h2 + a2*(t-298) + b2*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c2*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d2*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4320 $h3t = h3 + a3*(t-298) + b3*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c3*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d3*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4330 $h4t = h4 + a4*(t-298) + b4*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c4*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d4*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4331 $h5t = h5 + a5*(t-298) + b5*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c5*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d5*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4337 $h11t = h11 + a11*(t-298) + b11*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c11*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d11*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4338 $h12t = h12 + a12*(t-298) + b12*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c12*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d12*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4339 $h13t = h13 + a13*(t-298) + b13*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c13*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d13*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4340 $h14t = h14 + a14*(t-298) + b14*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c14*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d14*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4341 $h15t = h15 + a15*(t-298) + b15*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c15*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d15*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4342 $h16t = h16 + a16*(t-298) + b16*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c16*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d16*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4343 $h17t = h17 + a17*(t-298) + b17*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c17*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d17*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4344 $h18t = h18 + a18*(t-298) + b18*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c18*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d18*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4347 $h21t = h21 + a21*(t-298) + b21*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c21*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d21*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4348 $h22t = h22 + a22*(t-298) + b22*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c22*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d22*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4349 $h23t = h23 + a23*(t-298) + b23*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c23*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d23*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4350 $h24t = h24 + a24*(t-298) + b24*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c24*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d24*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4351 $h25t = h25 + a25*(t-298) + b25*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c25*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d25*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4352 $h26t = h26 + a26*(t-298) + b26*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c26*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d26*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4353 $h27t = h27 + a27*(t-298) + b27*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c27*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d27*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4354 $h28t = h28 + a28*(t-298) + b28*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c28*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d28*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4355 $h31t = h31 + a31*(t-298) + b31*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c31*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d31*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4356 $h32t = h32 + a32*(t-298) + b32*(.5e-3*(t^2-298^2)) + c32*(1e6*(298^{-1-t^{-1}})) + d32*(1/3)*1e-6*(t^3-298^3)$

4400 $s1t = bs1 + a1*\log(t/298) + b1*1e-3*(t-298) - .5*c1*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d1*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4401 $s2t = bs2 + a2*\log(t/298) + b2*1e-3*(t-298) - .5*c2*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d2*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4402 $s3t = bs3 + a3*\log(t/298) + b3*1e-3*(t-298) - .5*c3*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d3*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4403 $s4t = bs4 + a4*\log(t/298) + b4*1e-3*(t-298) - .5*c4*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d4*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4404 $s5t = bs5 + a5*\log(t/298) + b5*1e-3*(t-298) - .5*c5*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d5*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4414 $s11t = bs11 + a11*\log(t/298) + b11*1e-3*(t-298) - .5*c11*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d11*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4415 $s12t = bs12 + a12*\log(t/298) + b12*1e-3*(t-298) - .5*c12*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d12*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4416 $s13t = bs13 + a13*\log(t/298) + b13*1e-3*(t-298) - .5*c13*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d13*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4417 $s14t = bs14 + a14*\log(t/298) + b14*1e-3*(t-298) - .5*c14*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d14*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4418 $s15t = bs15 + a15*\log(t/298) + b15*1e-3*(t-298) - .5*c15*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d15*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4419 $s16t = bs16 + a16*\log(t/298) + b16*1e-3*(t-298) - .5*c16*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d16*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4420 $s17t = bs17 + a17*\log(t/298) + b17*1e-3*(t-298) - .5*c17*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d17*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4421 $s18t = bs18 + a18*\log(t/298) + b18*1e-3*(t-298) - .5*c18*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d18*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4422 $s21t = bs21 + a21*\log(t/298) + b21*1e-3*(t-298) - .5*c21*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d21*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4423 $s22t = bs22 + a22*\log(t/298) + b22*1e-3*(t-298) - .5*c22*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d22*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4424 $s23t = bs23 + a23*\log(t/298) + b23*1e-3*(t-298) - .5*c23*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d23*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4425 $s24t = bs24 + a24*\log(t/298) + b24*1e-3*(t-298) - .5*c24*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d24*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4426 $s25t = bs25 + a25*\log(t/298) + b25*1e-3*(t-298) - .5*c25*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d25*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4427 $s26t = bs26 + a26*\log(t/298) + b26*1e-3*(t-298) - .5*c26*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d26*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4428 $s27t = bs27 + a27*\log(t/298) + b27*1e-3*(t-298) - .5*c27*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d27*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4429 $s28t = bs28 + a28*\log(t/298) + b28*1e-3*(t-298) - .5*c28*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d28*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4430 $s31t = bs31 + a31*\log(t/298) + b31*1e-3*(t-298) - .5*c31*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d31*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4431 $s32t = bs32 + a32*\log(t/298) + b32*1e-3*(t-298) - .5*c32*1e6*(t^{-2-298^{-2}}) + d32*(.5*1e-6*(t^2-298^2))$

4500 $hr1t = h3t + h11t - h32t - h1t$

4502 $hr2t = h3t + h21t - h32t - h2t$

4503 $hr3t = 2*h4t - h22t - h12t$

4504 $hr4t = h5t - 2*h3t$

4510 $hr12t = h12t - 2*h11t$

4511 $hr13t = h13t - 3*h11t$

4512 $hr14t = h14t - 4*h11t$

4513 $hr15t = h15t - 5*h11t$

4514 $hr16t = h16t - 6*h11t$

4515 hr17t = h17t-7*h11t
4516 hr18t = h18t-8*h11t

4610 hr22t = h22t-2*h21t
4611 hr23t = h23t-3*h21t
4612 hr24t = h24t-4*h21t
4613 hr25t = h25t-5*h21t
4614 hr26t = h26t-6*h21t
4615 hr27t = h27t-7*h21t
4616 hr28t = h28t-8*h21t

4617 hr30t = 2*h31t-h32t

4700 sr1t = s3t+s11t-s32t-s1t
4702 sr2t = s3t+s21t-s32t-s2t
4703 sr3t = 2*s4t-s22t-s12t
4704 sr4t = s5t-2*s3t

4710 sr12t = s12t-2*s11t
4711 sr13t = s13t-3*s11t
4712 sr14t = s14t-4*s11t
4713 sr15t = s15t-5*s11t
4714 sr16t = s16t-6*s11t
4715 sr17t = s17t-7*s11t
4716 sr18t = s18t-8*s11t

4720 sr22t = s22t-2*s21t
4721 sr23t = s23t-3*s21t
4722 sr24t = s24t-4*s21t
4723 sr25t = s25t-5*s21t
4724 sr26t = s26t-6*s21t
4725 sr27t = s27t-7*s21t
4726 sr28t = s28t-8*s21t

4800 sr30t = 2*s31t-s32t

4934 k1# = exp(-hr1t/(r*t) + sr1t/r)
4935 k2# = exp(-hr2t/(r*t) + sr2t/r)
4940 k3# = exp(-hr3t/(r*t) + sr3t/r)
4950 k4# = exp(-hr4t/(r*t) + sr4t/r)

4961 k12# = exp(-hr12t/(r*t) + sr12t/r)
4962 k13# = exp(-hr13t/(r*t) + sr13t/r)
4963 k14# = exp(-hr14t/(r*t) + sr14t/r)
4964 k15# = exp(-hr15t/(r*t) + sr15t/r)
4965 k16# = exp(-hr16t/(r*t) + sr16t/r)
4966 k17# = exp(-hr17t/(r*t) + sr17t/r)
4967 k18# = exp(-hr18t/(r*t) + sr18t/r)

11061 k22# = exp(-hr22t/(r*t) + sr22t/r)
11062 k23# = exp(-hr23t/(r*t) + sr23t/r)
11063 k24# = exp(-hr24t/(r*t) + sr24t/r)
11064 k25# = exp(-hr25t/(r*t) + sr25t/r)
11065 k26# = exp(-hr26t/(r*t) + sr26t/r)
11066 k27# = exp(-hr27t/(r*t) + sr27t/r)
11067 k28# = exp(-hr28t/(r*t) + sr28t/r)

11077 k30# = exp(-hr30t/(r*t) + sr30t/r)

11810 pa# = 0.00001*m*r*t/(mm*v)

11960 zni2# = k1#*i2#*ab/s#

11970 s2# = k12#*s# ^ 2
11975 s3# = k13#*s# ^ 3
11978 s4# = k14#*s# ^ 4
11979 s5# = k15#*s# ^ 5
11980 s6# = k16#*s# ^ 6
11981 s7# = k17#*s# ^ 7
11982 s8# = k18#*s# ^ 8

11990 se# = ((1-ab)*k2#*i2#/zni2#)

```

11991 se2#=k22#*se# ^ 2
11992 se3#=k23#*se# ^ 3
12978 se4#=k24#*se# ^ 4
12979 se5#=k25#*se# ^ 5
12980 se6#=k26#*se# ^ 6
12981 se7#=k27#*se# ^ 7
12982 se8#=k28#*se# ^ 8

12983 i#=sqrt(k30#*i2#)
12984 sse#=sqrt(k3#*s2#*se2#)
12985 zni4#=k4#*zni2# ^ 2

13002 x#=.5*i#+i2#+zni2#+2*zni4#

13010
y#=2*(s2#+se2#)+s#+3*s3#+4*s4#+5*s5#+6*s6#+7*s7#+8*s8#+se#+3*se3#+4*se4#+5*se5#+6*se6#+7
*se7#+8*se8#+2*sse#

13013 if abs(y#/(zni2#+2*zni4#)-1)<1e-4 then 13100
13014 s#=s#*(zni2#+2*zni4#)/y# ^ .22

13050 goto 11960

13100 if abs((pa#/x#)-1)<1e-4 then 13116
13110 i2#=i2#*(pa#/x#) ^ .31

13112 goto 11960

13116
xsn#=(s#+2*s2#+3*s3#+4*s4#+5*s5#+6*s6#+7*s7#+8*s8#+sse#)/(s#+2*s2#+3*s3#+4*s4#+5*s5#+6*s6#
+7*s7#+8*s8#+se#+2*se2#+3*se3#+4*se4#+5*se5#+6*se6#+7*se7#+8*se8#+2*sse#)
13117 print "xsn xs", xsn#, xs

14000 if abs(xs/xsn#-1)<1e-2 then 15000

14002 next ab

15000 write#1 ,a, ab

27001 data -205000, 57.7, 49.25, 5.27, -0.49, 0
27102 data -170300, 77.7, 50.17, 5.77, 0, 0
27200 data -78900, 318, 58.16, 0, 0, 0
27300 data 142300, 241.4, 22.8, -1.3, 0, 0
27350 data -220000, 495, 130, 0, 0, 0

27400 data 277000, 167.8, 24.23, -4.11, 0.06, 1.34
27500 data 128600, 228.2, 35.06, 2.58, -0.29, 0
27600 data 138900, 269.5, 53.78, 4.35, -0.65, 0
27700 data 145800, 310.6, 79.88, 3.28, -1.18, 0
27800 data 109400, 308.6, 106.94, 1.06, -1.58, 0
27900 data 99700, 354.1, 132.13, .5, -1.84, 0
28000 data 111500, 407.7, 155.12, 2.45, -2.04, 0
28100 data 98200, 430.3, 180.32, 1.72, -2.24, 0

28300 data 235400, 176.6, 21.46, 1.51, -.09, 0
28400 data 136700, 243.6, 44.6, -2.66, -.25, 0
28440 data 173500, 315, 58.14, 3.04, -.22, 0
28450 data 180600, 379.2, 83.08, .03, -.25, 0
28460 data 135400, 385.4, 107.93, .09, -.59, 0
28590 data 132500, 433.6, 132.91, .07, -.59, 0
28598 data 141300, 486.5, 157.76, .11, -.83, 0
28600 data 152200, 531.2, 182.74, .09, -.49, 0

28620 data 106800, 180.8, 20.39, 0.4, 0.03, 0
28630 data 62200, 260.2, 37.25, 0.78, -0.05, 0

30000 next a
31000 print ;"Ende"

```

15.4 Literatur

- 1 G. Patzke, M. Binnewies, *Chem. unserer Zeit*, **1999**, 33, 33.
- 2 A. Heintz, G. Reinhardt, *Chemie und Umwelt*, Vieweg, Braunschweig, **1990**.
- 3 T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3250.
- 4 CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag **1995**.
- 5 V. Großmann, *Dissertation*, Universität Bremen, **2000**.
- 6 S. Gerighausen, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**.
- 7 R. Neddermann, *Dissertation*, Universität Hannover, **1997**.
- 8 J. Deichsel, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**.
- 9 T. Plaggenborg, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**.
- 10 J. Wiringa, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**.
- 11 S. Locmelis, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**.
- 12 G. R. Patzke, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**.
- 13 A. Pfeifer, *Dissertation*, Universität Hannover, **2001**.
- 14 S. Knitter, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**.
- 15 R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 706.
- 16 K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch, Thun; Frankfurt/Main, **1988**.
- 17 R. Nitsche, *J. Cryst. Growth*, **1967**, C1, 215.
- 18 H. Wiedemeier, A. G. Sigai, *J. Cryst. Growth*, **1969**, 6, 67.
- 19 S. Fujita, H. Mimoto, H. Takebe, T. Noguchi, *J. Cryst. Growth*, **1979**, 47, 326.
- 20 I. Gordeev, L. Egorov, P. V. Sachanov, *Neorg. Mater.*, **1966**, 2, 1872.
- 21 H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- 22 R. Bunsen, *J. Prakt. Chem.*, **1852**, 56, 53.
- 23 E. A. van Arkel, *Metallwirtschaft*, **1934**, 13, 405.
- 24 A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**, 1153.
- 25 S. Gerighausen, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, **1995**, 936.
- 26 H. Oppermann, G. Stöver, *Z. anorg. allg. Chemie*, **1984**, 511, 72.
- 27 H. Schäfer, M. Trenkel, *Z. anorg. allg. Chemie*, **1975**, 414, 137.
- 28 M. Lenz, R. Gruehn, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2967.
- 29 L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, **1921**, 5, 17.
- 30 H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 400, 242.
- 31 G. Krabbes, H. Oppermann, E. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1975**, 416, 65.
- 32 R. Gruehn, H.-J. Schweizer, *Angew. Chem.*, **1983**, 95, 80.
- 33 R. Gruehn, R. Glaum, O. Trappe, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Gießen, **1997**.
- 34 G. Eriksson, *Acta chem. Scand.*, **1971**, 25, 2651.

-
- 35 B. I. Noläng, M. W. Richardson, *J. Cryst. Growth*, **1976**, 34, 198; B. I. Noläng, M. W. Richardson, *J. Cryst. Growth*, **1976**, 34, 205.
- 36 R. Glaum, <http://za0510pc5.chemie.uni-bonn.de/akglhome/> (**25.12.2002**).
- 37 A. Kohlmann, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **1998**.
- 38 G. Krabbes, W. Bieger, K-H. Sommer, T. Söhnel, *Computerprogramm TRAGMIN*, IFW Dresden e.V., IAC TU Dresden, **1995**.
- 39 M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, 2nd Ed., VCH, Weinheim, **2002**.
- 40 U. Hotje, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2002**.
- 41 I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 2nd, VCH, Weinheim, **1992**.
- 42 O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, **1991**.
- 43 M.W. Chase, *Nist-JANAF Thermochemical Tables*, 4th Ed., **1998**.
- 44 K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, London, **1974**.
- 45 R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, D. Litvinov, A. Rosenauer, D. Gerthsen, *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 5578.
- 46 I. K. Sou, Z. H. Ma, G. K. L Wong, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 3707.
- 47 T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., ASM International, **1990**.
- 48 *Phase Equilibria Diagrams Volume IX*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, **1992**.
- 49 R. Nitsche, *J. Physics and Chem. Solid State*, **1960**, 17, 163.
- 50 D. W. G. Ballentyne, B. Ray, *Brit. J. Appl. Phys.*, **1963**, 14, 157.
- 51 Y. R. Do, K. Dwight, A. Wold, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1014.
- 52 E-J. Popovici, M. Aneculaese, F. Forgaciu, V. Ursu, D. Macarovici, *Revue Roumaine de Chimie*, **1998**, 43, 1099.
- 53 M.J. Saeki, *J. Crystal Growth* **1976**, 36, 77.
- 54 M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte*, VCH, Weinheim, **1996**.
- 55 G. Krabbes, W. Bieger, K. H. Sommer, E. Wolf, *J. Crystal Growth* **1991**, 110, 433.
- 56 H. Schmalzried, A. Navrotsky, *Festkörperdynamik: Chemie des festen Zustandes*, Akademie-Verlag, Berlin **1978**.
- 57 O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed. Pergamon Press, Oxford **1983**
- 58 P. W. Bridgman, *Pr. Am. Acad.*, **1940**, 74, 21.
- 59 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Gallium*, 36, Berlin, Verlag Chemie, **1936**, 95.

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren: Christoph Rose
10.09.1972 in Hannover

Ausbildungsgang und Schule

Dez. 1999	Studienabschluss Diplom-Chemiker Universität Hannover
Okt. 1993 – Dez. 1999	Studium der Chemie Universität Hannover
Aug. 1997 – Okt. 1998	Stanford University, CA, USA
Jul. 1991 – Sep. 1993	Ausbildung zum Reserveoffizier der Bundeswehr Fernschreibzugführer Dienstgrad: Leutnant der Reserve
Jun. 1991	Schulabschluss Abitur
1984 – 1991	Gymnasium Kaiser Wilhelms Gymnasium, Hannover

Nebentätigkeiten und Ehrenämter

Jul. 2002 bis heute	Schriftführer und Pressesprecher der CDU Hannover-Stadt
Nov. 2001 bis heute	Fraktionsvorsitzender der CDU-Fraktion im Bezirksrat Bothfeld / Vahrenheide
Apr. 2000 bis heute	Ortsverbandsvorsitzender CDU Isernhagen
Nov. 1996 – Jul. 1997	Fraktionsassistent CDU-Fraktion im Stadtrat Langenhagen
Okt. 1994 – Okt. 1996	Wahlkreisbüro Dr. Pflüger, MdB
Jul. 1994 – Sep. 1994	Wahlkampfmanager Bundestagswahl 1994, Wahlkreis Dr. Pflüger, MdB

Hannover, den 30. Dezember 2002