

Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung von ionischen Mischphasen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover
Zur Erlangung des Grades

**Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Urte Hotje

geboren am 22.04.1979 in Langenhagen

2005

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies
Korreferent: Prof. Dr. W. Umland

Tag der Promotion : 03. Februar 2005

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit wendet sich der Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung von ionischen Mischphasen zu. Als Synthesemethode wird die chemische Transportreaktion gewählt, da es mit ihrer Hilfe gelingt, kristallines Material mit definierter Struktur und Zusammensetzung darzustellen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der chemischen Bandbreite der Mischkristalle, die auf diese Weise gezüchtet werden können.

In der vorliegenden Arbeit ist der präparative Teil der Arbeit auf Chalkogenide verschiedener Übergangsmetalle fokussiert. Ein Grund für diese Schwerpunktsetzung ist die Anwendungsbandbreite dieser Verbindungen. So besitzen Sulfide und Selenide nützliche physikalisch-chemische Eigenschaften. Besonders die elektronischen Eigenschaften der Chalkogenide sind von Interesse. Auch die strukturellen Besonderheiten einiger Chalkogenide führen zu neuen Anwendungsmöglichkeiten.

Geklärt wird das Ausmaß der Mischphasenbildung in den Systemen CdS/CdTe, CdSe/CdTe sowie Ga₂S₃/Ga₂Se₃. Des Weiteren sind die folgenden quasibinären Systeme TiS₂/TiSe₂, TaS₂/TaSe₂, NbS₂/NbSe₂, MoS₂/MoSe₂, TiS₂/TaS₂, TiS₂/NbS₂, TiS₂/MoS₂, TaS₂/NbS₂, TaS₂/MoS₂, NbS₂/MoS₂, TiSe₂/TaSe₂, TiSe₂/NbSe₂, TiSe₂/MoSe₂, TaSe₂/NbSe₂, TaSe₂/MoSe₂ und NbSe₂/MoSe₂ Gegenstand näherer Untersuchungen.

Thermodynamische Betrachtungen sowie massenspektrometrische Messungen dienen dazu, das Transportverhalten der einzelnen Systeme eingehend beschreiben zu können.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt neben der Darstellung von Mischphasen auch in der theoretischen Beschreibung von Mischungsphänomenen. Dazu wurde basierend auf experimentellen Daten und thermodynamischen Größen ein theoretisches Modell entwickelt, das die Löslichkeit zweier Stoffe ineinander vorhersagt. Mit diesem Modell wurde eine Zahl verschiedener Systeme untersucht, deren Phasendiagramme existieren. Um die Güte der berechneten Ergebnisse zu prüfen, wurden Vergleichsrechnungen mit etablierten Programmen durchgeführt. Zu nennen ist hier neben GULP, das auf molekülmechanischen Ansätzen beruht, das quantenchemische Programm CRYSTAL03. Als zu untersuchendes Modellsystem wurde ZnS/ZnSe gewählt. Es hat sich gezeigt, dass der einfache BORN-HABER-Ansatz in der Lage ist, das Ausmaß der Löslichkeit in den Beispielsystemen gut zu beschreiben.

Schlagwörter: Mischphasen, Mischbarkeit, Born-Haber-Kreisprozess

Abstract

This thesis deals with the preparation, characterisation and description of ionic mixed phases. Chemical vapour reactions have been used to synthesise the mixed crystals. The advantages of these methods lie in the opportunity to create crystalline material with definite structure and composition.

The preparative part of this thesis deals with the chalcogenides of different transition metals. Reasons for this emphasis are the manifold applications of these compounds. Sulphides and selenides have useful physical and chemical properties. Especially the electronic properties are of great interest. The structural peculiarities of some chalcogenides lead to new applications.

The miscibility of the following systems is investigated in this thesis: CdS/CdTe, CdSe/CdTe as well as Ga₂S₃/Ga₂Se₃. Furthermore the quasi binary systems TiS₂/TiSe₂, TaS₂/TaSe₂, NbS₂/NbSe₂, MoS₂/MoSe₂, TiS₂/TaS₂, TiS₂/NbS₂, TiS₂/MoS₂, TaS₂/NbS₂, TaS₂/MoS₂, NbS₂/MoS₂, TiSe₂/TaSe₂, TiSe₂/NbSe₂, TiSe₂/MoSe₂, TaSe₂/NbSe₂, TaSe₂/MoSe₂ and NbSe₂/MoSe₂ were subject of nearer investigations.

Thermodynamic calculations as well as mass spectrometric measurements help to understand and to describe the transport behaviour of the investigated systems.

Another emphasis of this thesis lies in the theoretical description of miscibility phenomenon. Based on experimental and thermo-dynamical data a theoretical model has been developed. This model predicts the miscibility of two compounds. Several systems with known phase diagrams have been investigated using this model. To prove the validity of these results, calculations with established programs such as GULP and CRYSTAL03 have been carried out for the system ZnS/ZnSe. The results of the comparison show the ability of the simple BORN-HABER cycle to describe the range of miscibility for the investigated system.

Key words: mixed phases, miscibility, Born-Haber cycle

Wem sonst als Dir

*Wer aufhört besser zu werden
hat aufgehört, gut zu sein.
(Philipp Rosenthal)*

Danksagung

Hiermit möchte ich meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Binnewies, nicht nur für die Stellung des interessanten Themas sondern auch und vor Allem für die rückhaltlose Unterstützung danken, die mir während der gesamten Zeit entgegengebracht wurde.

Herrn Prof. Dr. Urland danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Milke danke ich sowohl für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen als auch für seine immerwährende Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. Wartchow danke ich für Hilfestellung bei kristallographischen Fragen sowie für die Durchführung von Einkristallmessungen.

Bei Herrn Dr. Homann möchte ich mich für die intensive Betreuung bei der Durchführung der Rechnungen mit GULP und CRYSTAL03 bedanken. Herrn Dr. Bredow danke ich für die Hilfestellung bei quantenchemischen Problemen.

Frau Gruhl danke ich für die Durchführung der ICP-MS-Messungen.

Herrn Amade danke ich für die Durchführung der Impedanzmessungen.

Herrn Dröger (TU Braunschweig) danke ich für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren.

Dem Arbeitskreis danke ich für die nette Zusammenarbeit.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt zu haben und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

Weiter versichere ich, dass diese Dissertation nicht bereits als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Hannover, Dezember 2004

Urte Hotje

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Chemische Transportreaktionen	4
2.1 Das einfache Transportmodell	5
2.2 Das komplexe Transportmodell	6
2.3 Das erweiterte Transportmodell	8
3 Theoretische Grundlagen	10
3.1 Thermodynamische Berechnungen	10
3.1.1 Die K_p -Methode	10
3.1.2 CVTrans	11
3.2 Molekülmechanische Rechnungen	12
3.2.1 COULOMB-Wechselwirkungen	12
3.2.2 BUCKINGHAM-Potential	13
3.2.3 Dreikörper-Potential	13
3.2.4 Shell-Modell	14
3.3 Quantenchemische Rechnungen	16
3.3.1 SCHRÖDINGER-Gleichung	16
3.3.2 HARTREE-FOCK-Verfahren	17
3.3.3 Dichtefunktionalmethoden	21
4 Analytische Methoden	27
4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	27
4.1.1 VEGARDSche Regel	29
4.2 Rasterelektronenmikroskopie	30
4.3 Röntgenmikroanalyse	31
4.4 Massenspektrometrie	33
4.5 Impedanzspektroskopie	36
4.6 LA-ICP-MS	39
4.7 UV/VIS-Spektroskopie	41
5 Mischbarkeit von Ionenverbindungen	44
5.1 Feste Lösungen	44
5.2 Thermodynamische Rechnungen	45
5.2.1 Modellierung der Standardbildungsenthalpien	46
5.2.2 Modellierung der Entropiewerte	49
5.2.3 Modellierung der Werte für die freie Enthalpie	50
5.2.4 Modellierung der Mischungsenthalpie	50
5.2.5 Modellierung der Aktivitäten	51
5.2.6 Modellierung des Wechselwirkungsparameters	52
5.3 Ergebnisse der Modellrechnungen	53
5.3.1 Zinkchalkogenide	54
5.3.1.1 ZnS/ZnSe	54
5.3.1.2 ZnS/ZnTe	57
5.3.2 Oxide der Erdalkalimetalle	59
5.3.2.1 MgO/CaO	59
5.3.3 Oxidische Mischphasen von Erdalkali- und Übergangsmetallen	60
5.3.3.1 MnO/CaO	60
5.3.3.2 CoO/CaO	61

5.3.3.2 NiO/MgO	62
5.3.3.3 NiO/CaO	63
5.3.3.4 MnO/MgO	64
5.3.4 Oxide von Übergangsmetallen	65
5.3.4.1 MnO/CoO	65
5.3.4.2 NiO/CoO	66
5.4 Vergleichende Rechnungen	67
5.4.1 Das Modellsystem ZnS/ZnSe	67
5.4.1.1 experimentelle Befunde	67
5.4.2 Berechnungen mit GULP	70
5.4.3 Berechnungen mit CRYSTAL03	73
6 Chemischer Transport von Cadmiumchalkogeniden	83
6.1 Struktur	83
6.2 Transportverhalten	84
6.3 Experimentelles	87
6.4 Das System CdSe/CdTe	88
6.4.1 Thermodynamische Betrachtungen	88
6.4.2 Transportexperimente	89
6.5 Das System CdS/CdTe	92
6.5.1 Thermodynamische Betrachtungen	92
6.5.2 Transportexperimente	95
7 Mischphasen mit Schichtstruktur	100
7.1 Einleitung	100
7.2 Struktur	102
7.2.1 Tantalchalkogenide	102
7.2.2 Niobchalkogenide	106
7.2.3 Titanchalkogenide	107
7.2.4 Molybdändichalkogenide	108
7.3 Elektronische Eigenschaften	109
7.3.1 Impedanzmessungen in den Systemen TiS ₂ /TaS ₂ und TiSe ₂ /TaSe ₂	110
7.4 Transportraten	111
7.4.1 Das System TiS ₂ /TiSe ₂	112
7.4.2 Das System MoS ₂ /MoSe ₂	113
7.4.3 Das System NbS ₂ /NbSe ₂	114
7.5 Massenspektrometrische Untersuchungen	115
7.6 Experimentelles	119
7.7 Transportexperimente	120
7.7.1 Das System TiS ₂ /TiSe ₂	120
7.7.2 Das System TaS ₂ /TaSe ₂	123
7.7.3 Das System NbS ₂ /NbSe ₂	126
7.7.4 Das System MoS ₂ /MoSe ₂	129
7.7.5 Das System TiS ₂ /TaS ₂	132
7.7.6. Das System TiS ₂ /NbS ₂	136
7.7.7 Das System TaS ₂ /NbS ₂	140
7.7.8 Das System TiS ₂ /MoS ₂	144
7.7.9 Das System NbS ₂ /MoS ₂	146
7.7.10 Das System TaS ₂ /MoS ₂	149
7.7.11 Das System TiSe ₂ /TaSe ₂	153
7.7.12 Das System TiSe ₂ /NbSe ₂	156

7.7.13 Das System TaSe ₂ /NbSe ₂	159
7.7.14 Das System TiSe ₂ /MoSe ₂	162
7.7.15 Das System NbSe ₂ /MoSe ₂	164
7.7.16 Das System TaSe ₂ /MoSe ₂	168
8 Chemischer Transport im System Ga₂S₃/Ga₂Se₃	173
<i>8.1 Phasenverhältnisse</i>	<i>173</i>
<i>8.2 Phasendiagramm</i>	<i>174</i>
<i>8.3 Struktur</i>	<i>175</i>
<i>8.4 Transportverhalten</i>	<i>177</i>
<i>8.5 Massenspektrometrische Untersuchungen</i>	<i>179</i>
<i>8.6 Experimentelles</i>	<i>181</i>
<i>8.7 Transportexperimente</i>	<i>182</i>
9 Mischphasenbildung durch Austausch an der fest/gas-Phasengrenze	188
<i>9.1 Versuchsdurchführung</i>	<i>188</i>
<i>9.2 Versuchsergebnisse</i>	<i>189</i>
10 Zusammenfassung und Ausblick	191
11 Anhang	194
<i>11.1 Verwendete Chemikalien</i>	<i>194</i>
<i>11.2 Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies</i>	<i>195</i>
<i>11.3. Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen</i>	<i>196</i>
<i>11.4 BORNsche Abstoßungskoeffizienten</i>	<i>198</i>
<i>11.5 Thermodynamische Daten der Ionen</i>	<i>198</i>
<i>11.6 Verzeichnis der benutzten Abkürzungen</i>	<i>199</i>
<i>11.7 Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen</i>	<i>200</i>
<i>11.8 Basissätze der CRYSTAL-Rechnungen</i>	<i>201</i>
<i>11.9 Programm zur Bestimmung der Mischbarkeiten von Ionenverbindungen (VBA)</i>	<i>201</i>

1. Einleitung und Zielsetzung

Diese Arbeit wendet sich der Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung von ionischen Mischphasen zu. Als Synthesemethode wird die chemische Transportreaktion gewählt, da es mit ihrer Hilfe gelingt, kristallines Material mit definierter Struktur und Zusammensetzung darzustellen. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der chemischen Bandbreite der Mischkristalle, die auf diese Weise gezüchtet werden können. Im Arbeitskreis BINNEWIES wurde bereits eine Vielzahl verschiedener Systeme eingehend untersucht. Neben intermetallischen (GERIGHAUSEN [1], NEDDERMANN [2], DEICHSEL [3], PLAGGENBORG [4]) und oxidischen (LOCMELIS [5], PATZKE [6], PFEIFER [7]) Mischphasen fanden auch die Chalkogenide (KNITTER [8], ROSE [9], HOTJE [10]) bereits nähere Beachtung.

Auch in der vorliegenden Arbeit ist der präparative Teil der Arbeit auf Chalkogenide verschiedener Übergangsmetalle fokussiert. Ein Grund für diese Schwerpunktsetzung ist die Anwendungsbandbreite dieser Verbindungen. So besitzen Sulfide und Selenide nützliche physikalisch-chemische Eigenschaften. Besonders die elektronischen Eigenschaften der Chalkogenide sind von Interesse. Mischphasen von Zinksulfid und Zinkselenid beispielsweise finden auf Grund ihrer Halbleitereigenschaften Anwendung als IR-Sensoren und in Bewegungsmeldern.

Auch die strukturellen Besonderheiten einiger Chalkogenide führen zu neuen Anwendungsmöglichkeiten. Die Schichtstruktur der Übergangsmetallchalkogenide der 4. bis 6. Nebengruppe ermöglicht die Interkalation beispielsweise von Lithium. Die interkalierten Verbindungen werden als Ionenleiter in Li-Ionenbatterien in Betracht gezogen. Des Weiteren findet etwa Molybdän in der Technik Anwendung als Schmiermittel.

Geklärt werden soll das Ausmaß der Mischphasenbildung in den Systemen CdS/CdTe, CdSe/CdTe sowie $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Des Weiteren sind die folgenden quasibinären Systeme $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$, $\text{TaS}_2/\text{TaSe}_2$, $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$, $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$, $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{TiS}_2/\text{MoS}_2$, $\text{TaS}_2/\text{NbS}_2$, $\text{TaS}_2/\text{MoS}_2$, $\text{NbS}_2/\text{MoS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{MoSe}_2$, $\text{TaSe}_2/\text{NbSe}_2$, $\text{TaSe}_2/\text{MoSe}_2$ und $\text{NbSe}_2/\text{MoSe}_2$ Gegenstand näherer Untersuchungen.

Thermodynamische Betrachtungen sowie massenspektrometrische Untersuchungen sollen dazu dienen, das Transportverhalten der einzelnen Systeme eingehend verstehen und beschreiben zu können.

Austauschreaktionen an Phasengrenzflächen sollen neben dem chemischen Transport als eine weitere Möglichkeit zur Darstellung ionischer Mischphasen untersucht werden. Exemplarisch sollen die dabei ablaufenden Prozesse an dem System $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ erklärt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt neben der Darstellung von Mischphasen auch in der theoretischen Beschreibung von Mischungsphänomenen. Dazu soll basierend auf experimentellen Daten und thermodynamischen Größen ein theoretisches Modell entwickelt werden, das die Löslichkeit zweier Stoffe ineinander beschreibt. Mit diesem Modell soll eine Zahl verschiedener Systeme untersucht werden, deren Phasendiagramme bekannt sind. Die durchzuführenden Untersuchungen erstrecken sich auf vier Gruppen von Systemen: Zinkchalkogenide, Oxide der Erdalkalimetalle, oxidische Mischphasen von Erdalkali- und Übergangsmetallen sowie Oxide von Übergangsmetallen. Am Beispiel der Cadmiumchalkogenide wird die Mischbarkeit in den Systemen CdS/CdTe und CdSe/CdTe sowohl experimentell als auch theoretisch mit Hilfe des Modells untersucht. Diese beiden System ermöglichen den direkten Vergleich von Experiment und Theorie.

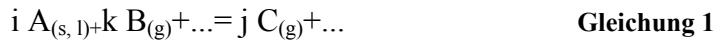
Zur Prüfung der Gültigkeit des in dieser Arbeit vorgestellten Modells werden Vergleichsrechnungen mit etablierten Programmen durchgeführt. Zu nennen ist hier neben GULP, das auf molekülmechanischen Ansätzen beruht, das quantenchemische Programm CRYSTAL03. Als zu untersuchendes Modellsystem wird ZnS/ZnSe gewählt. Neben einer vollständigen Mischbarkeit in diesem System liegen bereits theoretische Untersuchungen [11] vor, die in die Beurteilung der Ergebnisse einfließen können. Des Weiteren sollen experimentelle Befunde wie Gitterparameter und Bandlücken in diesem System dazu dienen, die Ergebnisse der Berechnungen beurteilen zu können.

Literatur:

- [1] S. GERIGHAUSEN, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**
- [2] R. NEDDERMANN, *Dissertation*, Universität Hannover, **1997**
- [3] J. DEICHSEL, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**
- [4] T. PLAGGENBORG, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**
- [5] S. LOCMEELIS, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**
- [6] G. R. PATZKE, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**
- [7] A. PFEIFER, *Dissertation*, Universität Hannover, **2001**
- [8] S. KNITTER, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**
- [9] C. ROSE, *Dissertation*, Universität Hannover, **2002**
- [10] U. HOTJE, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2002**
- [11] F. JANETZKO, K. JUG, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 5449

2 Chemische Transportreaktionen

Chemische Transportreaktionen sind dadurch charakterisiert, dass sich ein fester oder flüssiger Stoff A (Quelle) mit einem Transportmittel unter Bildung ausschließlich gasförmiger Reaktionsprodukte umsetzt und dass anschließend an anderen Stellen des Systems Rückreaktion unter Abscheidung von A (Senke) stattfindet.



Das äußere Bild entspricht häufig dem einer Sublimation oder Destillation. Der Stoff A besitzt jedoch bei den angewendeten Temperaturen keinen hierfür hinreichenden Sättigungsdruck; der Bodenkörper wird chemisch transportiert. Voraussetzung ist neben der Reversibilität der heterogenen Reaktion das Vorliegen eines Konzentrationsgefälles. Dieses kann sich bei einem Temperaturgradienten, bei Änderung der Druckverhältnisse oder bei Differenz in der freien Bildungsenthalpie zweier Bodenkörper einstellen. Im vorliegenden Fall wird das Konzentrationsgefälle durch einen Temperaturunterschied realisiert.

Ab dem Jahre 1925 fanden chemische Transportreaktionen durch VAN ARKEL und DE BOER Anwendung als Verfahren zur Reinigung von Metallen. Dieses Verfahren ist weithin bekannt und praktisch bedeutsam geworden. Das Metall wird hierbei als Iodid verflüchtigt, das an einem Glühdraht zerfällt.



Der chemische Transport kann sowohl mit exothermen als auch mit endothermen Reaktionen durchgeführt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage folgt, dass der Bodenkörper bei endothermen Reaktionen zu niedrigeren Temperaturen, bei exothermen Reaktionen hingegen zu höheren Temperaturen transportiert wird.

In folgender Abbildung 1 sind schematisch die Vorgänge bei einer chemischen Transportreaktion in einer geschlossenen Transportampulle gezeigt. Sowohl im Quellen- als auch im Senkenraum stehen Bodenkörper und Gasphase gemäß Gleichung 1 im Gleichgewicht. Der Quellenbodenkörper wird zum Teil in der Gasphase gelöst, im Senkenraum wird A wieder als Senkenbodenkörper abgeschieden. Aufgrund des Temperaturgradienten ($T_1 \neq T_2$) befinden sich die beiden Reaktionsräume im

thermodynamischen Ungleichgewicht. Dieses Ungleichgewicht induziert den Transport der Gasphase zwischen den Reaktionsräumen.

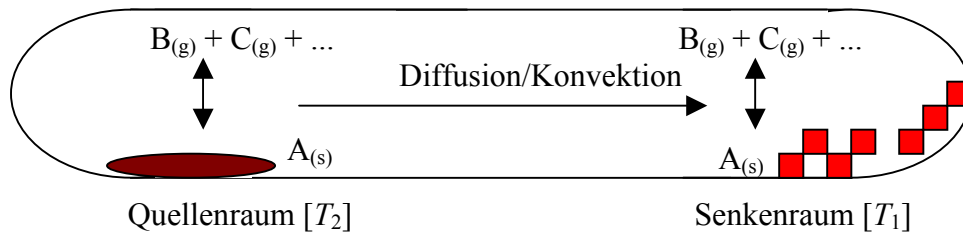


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Transportampulle

2.1 Das einfache Transportmodell

Der Massenfluss von der Quellen- zur Senkenseite lässt sich, sofern der Gasphasentransport ausschließlich durch Diffusion zu beschreiben ist, mittels der SCHÄFER-Gleichung [1] quantitativ bestimmen. Diese Gleichung ist abgeleitet aus dem 1. FICKSchen Gesetz. Ein mittlerer Diffusionskoeffizient von der Größenordnung $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$ sowie dessen Temperatur- und Druckabhängigkeit sind bereits in der Gleichung enthalten.

$$n_a = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p}{\Sigma p} \cdot \frac{T^{0,8} \cdot q \cdot t}{s} \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \quad (\text{mol}) \quad \text{Gleichung 4}$$

- n_a = transportierte Stoffmenge (mol)
- i, j = Koeffizienten der Reaktionsgleichung
- Δp = Partialdruckdifferenz (Quelle/Senke) der Gasspezies C
- Σp = Gesamtdruck im Transportrohr
- T = mittlere Temperatur (K)
- q = Querschnitt des Transportrohres (cm^2)
- t = Versuchsdauer (h)
- s = Länge der Diffusionsstrecke (cm)

Dieses Modell gilt nur für Transportsysteme, die sich mit *einer* Reaktionsgleichung beschreiben lassen.

2.2 Das komplexe Transportmodell

Bei komplizierteren Systemen existieren konkurrierende Gleichgewichtsreaktionen. Die Partialdruckdifferenz zwischen Quellen- und Senkenraumtemperatur allein ist bezüglich des chemischen Transports nicht mehr aussagekräftig. Um dennoch in der Lage zu sein, den chemischen Transport zu beschreiben, bedient man sich des Begriffs der Löslichkeit λ , wobei das Transportmittel als Lösungsmittel betrachtet wird [2].

$$\lambda = \frac{\text{Stoffmenge (oder Druck) des gelösten Bodenkörpers}}{\text{Stoffmenge (oder Druck) des Lösungsmittels}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Verdeutlicht sei das Prinzip der Löslichkeit am Transport von ZnS mit Iod als Transportmittel.

$$\lambda = \frac{p(\text{ZnI}_2) + 2 \cdot p(\text{Zn}_2\text{I}_4) + p(\text{S}) + 2 \cdot p(\text{S}_2) + 3 \cdot p(\text{S}_3) + \dots}{\frac{1}{2} \cdot p(\text{I}) + p(\text{I}_2) + p(\text{ZnI}_2) + 2 \cdot p(\text{Zn}_2\text{I}_4)} \quad \text{Gleichung 6}$$

Mithilfe der Löslichkeitsdifferenz können nun Aussagen über den chemischen Transportprozess, beispielsweise über Anreicherungseffekte, getroffen werden.

Liegt als Quellenbodenkörper ein Mischkristall $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ vor, so kann nicht mehr eindeutig zwischen den vom ZnS und den vom CdS stammenden Schwefelspezies in der Gasphase unterschieden werden. Da aber aufgrund der Elektroneutralität innerhalb des Kristalls pro Metallatom ein Schwefelatom in die Gasphase gehen muss, kann die Löslichkeit des ZnS auch folgendermaßen umschrieben werden:

$$\lambda = \frac{2 \cdot [p(\text{ZnI}_2) + 2 \cdot p(\text{Zn}_2\text{I}_4)]}{\frac{1}{2} \cdot p(\text{I}) + p(\text{I}_2) + p(\text{ZnI}_2) + 2 \cdot p(\text{Zn}_2\text{I}_4)} \quad \text{Gleichung 7}$$

Analoges gilt für das CdS.

Die Anzahl r_u der unabhängigen Reaktionsgleichungen, mit denen sich ein Transportsystem beschreiben lässt, ergibt sich nach der Formel

$$r_u = s + 1 - K \quad \text{Gleichung 8}$$

s steht für die Anzahl der Gasspezies, K für die Anzahl der Komponenten. Aus diesen Reaktionen können r_u Gleichgewichtskonstanten erhalten werden. Um das System vollständig beschreiben zu können, muss die Anzahl der Gasspezies gleich der Anzahl der aufzustellenden Beziehungen sein. Neben den r_u Gleichgewichtskonstanten können über den Gesamtdruck oder die Bilanzdrücke weitere Beziehungen gefunden werden.

Sowohl für das einfache als auch für das komplexe Transportmodell gilt eine kongruente Auflösung des Bodenkörpers. Die Molzahlverhältnisse A:B einer binären, stöchiometrisch vorliegenden Verbindung AB sind in Gasphase und Bodenkörper gleich.

2.3 Das erweiterte Transportmodell

Für den Fall der inkongruenten Auflösung eines Bodenkörpers AB_x , der zur Abscheidung eines in der Stöchiometrie veränderten Bodenkörpers $AB_{x-\delta}$ in Abhängigkeit vom Partialdruck p_B führt, ist zur Behandlung des Transportphänomens die Einführung der ε -Beziehung nach KRABBES, OPPERMANN und WOLF [3] erforderlich. Diese Beziehung stellt eine Verknüpfung der beiden Gleichgewichtsräume in einem Transportsystem her. Für binäre Bodenkörper AB_x gilt:

$$\left[\frac{p_B^* - xp_A^*}{p_L^*} \right]_{T_2} = \left[\frac{p_B^* - xp_A^*}{p_L^*} \right]_{T_1} = \varepsilon = \text{const.} \quad \text{Gleichung 9}$$

Für ternäre Bodenkörper $A_xB_yC_z$ ergeben sich die folgenden zwei ε -Beziehungen:

$$\left[\frac{p_C^* - (z/y)p_B^*}{p_L^*} \right]_{T_2} = \left[\frac{p_C^* - (z/y)p_B^*}{p_L^*} \right]_{T_1} = \varepsilon_1 = \text{const.} \quad \text{Gleichung 10}$$

$$\left[\frac{p_C^* - (z/x)p_A^*}{p_L^*} \right]_{T_2} = \left[\frac{p_C^* - (z/x)p_A^*}{p_L^*} \right]_{T_1} = \varepsilon_2 = \text{const.} \quad \text{Gleichung 11}$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten x , y und z sind immer für den Bodenkörper im Abscheidungsraum einzusetzen.

Über die ε -Beziehungen wird durch die Bilanzdrücke p^* bei T_2 der Komponenten die Abscheidung der Bodenkörperzusammensetzung x , y , z festgelegt, das heißt, die Ab- oder Anreicherung der Komponenten A, B, C im Senkenbodenkörper wird beschreibbar.

Das erweiterte Transportmodell schließt sowohl das einfache als auch das komplexe Transportmodell mit ein. Sie können als Spezialfälle dieser umfassenden Modellierung des chemischen Transports angesehen werden.

Literatur:

- [1] H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**
- [2] J. A. BARTH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 400, 243
- [3] G. KRABBES, H. OPPERMAN, E. WOLF, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1976**, 423, 212

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Thermodynamische Berechnungen

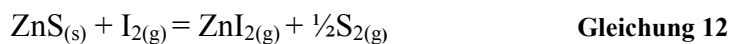
Die Berechnung der Partialdrücke aller auftretenden Gasspezies bei chemischen Transportreaktionen kann zum einen durch iterative Lösung sämtlicher im System existierender Massenwirkungsbeziehungen erfolgen (K_p -Methode). Eine weitere Möglichkeit liegt in der Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems. Dieses Vorgehen ist in dem im Folgenden näher beschriebenen Programm CVTrans realisiert.

3.1.1 Die K_p -Methode

Bei der Betrachtung des Transportgeschehens wird der gesamte Reaktionsraum in der Transportampulle gedanklich in zwei Teilräume aufgeteilt, die Quelle und die Senke.

Für die Berechnung notwendige Angaben sind die thermodynamischen Daten sämtlicher auftretender Komponenten, Transportmittelmenge, Ampullenvolumen und Aktivitäten der Bodenkörper.

Der Gesamtdruck in der Ampulle hängt von der verwendeten Transportmittelmenge, in diesem Fall Iod, ab. Es werden sowohl für die Quellen-, als auch für die Senkentemperatur alle für das System relevanten homogenen und heterogenen Gleichgewichtsreaktionen beschrieben und ihre Massenwirkungsbeziehungen formuliert. Beispielfhaft sei dies an der folgenden, für den chemischen Transport relevanten Reaktion beschrieben:



$$K_p = \frac{p(\text{ZnI}_2) \cdot \sqrt{p(\text{S}_2)}}{a(\text{ZnS}) \cdot p(\text{I}_2)} \quad \text{Gleichung 13}$$

Die Gleichgewichtskonstanten ergeben sich aus den Reaktionsenthalpien ΔH^0_R und den Reaktionsentropien ΔS^0_R für die jeweilige Temperatur. Das resultierende Gleichungssystem kann dann durch Iterationsverfahren [1] gelöst werden. Es werden genauso viele Gleichungen wie Unbekannte benötigt.

Neben den Massenwirkungsbeziehungen werden noch zwei weitere Gleichungen (Stoffmengenbeziehungen) berücksichtigt. Eine beschreibt die Tatsache, dass pro Zink-Atom, das als Zinkiodid in die Gasphase geht, stets ein Schwefelatom (als S, ...S₈) entsteht.

$$p(\text{ZnI}_2) = p(\text{S}) + 2 \cdot p(\text{S}_2) + 3 \cdot p(\text{S}_3) \dots + 8 \cdot p(\text{S}_8) \quad \text{Gleichung 14}$$

Die zweite Beziehung ergibt sich aus der Notwendigkeit, dass die (gewichtete) Summe der Partialdrücke aller iodhaltigen Gasspezies gleich dem Anfangsdruck von Iod sein muss.

$$p(\text{I}_2)_{\text{Anfang}} = \frac{1}{2} p(\text{I}) + p(\text{I}_2) + p(\text{ZnI}_2) \quad \text{Gleichung 15}$$

Die Gleichungen 14 und 15 wirken als Abbruchbedingungen der Iteration. Anhand dieser Rechnungen lassen sich sämtliche Partialdrücke bei gegebener Temperatur berechnen.

3.1.2 CVTrans

Die Berechnungen mit dem Programm CVTrans [2] beruhen auf der Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems. Alle für das System sinnvoll erscheinenden gasförmigen und kondensierten Verbindungen, die aus den vorhandenen Komponenten gebildet werden können, werden bei diesem Verfahren berücksichtigt. Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung ist nicht an Reaktionsgleichungen, die mögliche Vorgänge im System beschreiben, geknüpft, sondern vollzieht sich ausschließlich nach den Kriterien des Energieminimums. Im Gegensatz zur K_p -Methode müssen hier die Einwaagen für die Bodenkörper angegeben werden.

Im Rahmen des Programms CVTrans wird das *kooperative Transportmodell* angewendet. Im ersten Schritt der Modellrechnungen wird die Zusammensetzung der Gasphase auf der Quellenseite berechnet und diese unter Beibehaltung des Gesamtdruckes hypothetisch auf die Senkenseite überführt. Dort existiert zunächst infolge der veränderten Temperatur kein Gleichgewichtszustand mehr; dieser wird durch Abscheidung einer festen Phase wiederhergestellt. Die zurückbleibende Gasphase tritt nun wieder in den Quellenraum ein, und es wird die zur erneuten Einstellung des Gleichgewichtszustandes notwendige Feststoffmenge gelöst. Der Zyklus beginnt von Neuem, bis keine Veränderungen in der Gasphase und den feste Phasen mehr eintreten und ein stationärer Zustand erreicht wird.

3.2 Molekülmechanische Rechnungen

Bei dem Programm GULP [3] (General Utility Lattice Program) handelt es sich um eine Kraftfeldmethode, mit der sich Festkörper, Oberflächen und Polymere simulieren lassen. Zur Beschreibung der energetischen Verhältnisse in Festkörpern gibt es verschiedene theoretische Ansätze. Sowohl langreichweitige als auch kurzreichweitige Wechselwirkungen müssen hierbei berücksichtigt werden, um die tatsächlichen Eigenschaften des Festkörpers realistisch beschreiben zu können.

3.2.1 COULOMB-Wechselwirkungen

Betrachtet man einen ionisch aufgebauten Festkörper, so handelt es sich bei den zu beschreibenden Bindungsverhältnissen um eine Ionenbindung. Hierbei handelt es sich um eine elektrostatische, ungerichtete Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen. In einem Ionenkristall bilden die Ionen eine Gleichgewichtskonfiguration, in der die anziehenden Kräfte zwischen den positiven und negativen Ionen gegenüber den abstoßenden Kräften zwischen gleich geladenen Ionen überwiegen. Für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Punktladungen, die die Ladungszahlen q_i und q_j tragen, gilt das COULOMBGesetz:

$$E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r} \quad \text{Gleichung 16}$$

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (\text{Elementarladung})$$

$$\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1} \quad (\text{elektrische Feldkonstante})$$

Der Hauptbeitrag der Gitterenergie eines Ionenkristalls wird von der elektrostatischen Energie geliefert. Die COULOMB-Wechselwirkungen in einem ionischen Material machen bis zu 90 % der Gesamtenergie aus. Sie allein reichen also nicht aus, um das System vollständig zu beschreiben.

3.2.2 BUCKINGHAM-Potential

Um eine vollständige Beschreibung des vorliegenden Systems zu gewährleisten, müssen auch kurzreichweitige Wechselwirkungen Berücksichtigung finden. Diese können durch interatomare Potentiale (z.B. Zweikörper- beziehungsweise Dreikörperpotentiale) beschrieben werden. Neben dem MORSE- oder dem LENNARD-JONES-Potential [3] existieren auch noch weitere Ansätze zur Beschreibung von Zweikörper-Potentialen. Ein Beispiel für eine analytische Funktion eines Zweikörper-Potentials ist das BUCKINGHAM-Potential. Es beschreibt die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ionen. Die stets anziehend wirkenden Dispersionskräfte (LONDONSche Kräfte) zwischen Gitterteilchen ist näherungsweise proportional zu r^{-6} , wobei r der Abstand zwischen den Atomen ist. Die Attraktionskräfte können also durch einen sogenannten C_6 -Term beschrieben werden. Für die Repulsionskräfte zwischen den Ionen wird meist ein Exponentialansatz gewählt. Deshalb ergibt sich für das BUCKINGHAM-Potential folgender Ansatz:

$$U(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad \text{Gleichung 17}$$

Die Parameter A , C und ρ müssen für jedes System bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden A , C und ρ an den Kristalldaten des ZnS justiert. Zusätzlich muss ein Grenzabstand r_{max} eingeführt werden. r_{max} ist der kleinste positive Wert, für den $dU(r)/dr=0$ gilt, und wird in GULP durch iterative Lösung obiger Gleichung gewonnen. Der Grund für die Einführung dieses Grenzabstands liegt in der Tatsache, dass für sehr kleine Abstände das exponentielle C_6 -Potential negative Werte annehmen würde.

3.2.3 Dreikörper-Potential

Dreikörper-Potentiale liefern in einem geringeren aber nicht zu vernachlässigenden Maße einen Beitrag zu den kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Sie sind Funktionen der Koordinaten der drei beteiligten Atome und haben einen signifikanten Einfluss auf die Vibrations-Eigenschaften ionischer Materialien. Der Beitrag zur Gitterenergie ist allerdings gering. Das Dreikörperpotential wird mit steigendem kovalenten Anteil wichtiger. Aus diesem Grund ist auch die Einbeziehung des Dreikörperpotentials für das betrachtete System

ZnS/ZnSe wichtig. Bei den Chalkogeniden des Zinks sind die kovalenten Bindungsanteile bereits deutlich ausgeprägt. Für Dreikörperpotentiale gibt es zwei physikalische Interpretationen, abhängig davon, ob Kovalenz oder ionische Bindungen vorherrschen [3]. Bei Ersterem repräsentiert das Dreikörperpotential die Repulsion zwischen Elektronenpaaren, die an einer Bindung beteiligt sind. Unter gewissen Umständen finden auch nichtbindende Elektronenpaare Berücksichtigung.

Ionische Materialien besitzen auf Grund des Anteils der Dreikörper-Dispersion sogenannte Dreikörper-Kräfte, die vor allem zwischen den stärker polarisierbaren Anionen wirken. Einen exponentiellen Ansatz liefert folgende Gleichung:

$$U = k \exp\left(-\frac{r_{12}}{\rho_{12}}\right) \exp\left(-\frac{r_{13}}{\rho_{13}}\right) \exp\left(-\frac{r_{23}}{\rho_{23}}\right) \quad \text{Gleichung 18}$$

k ist hierbei die Kraftkonstante des Dreikörperpotentials, r_{ij} sind die Vektoren zwischen den Ionen i und j , ρ_{ij} sind zum Potential zwischen i und j gehörige Parameter.

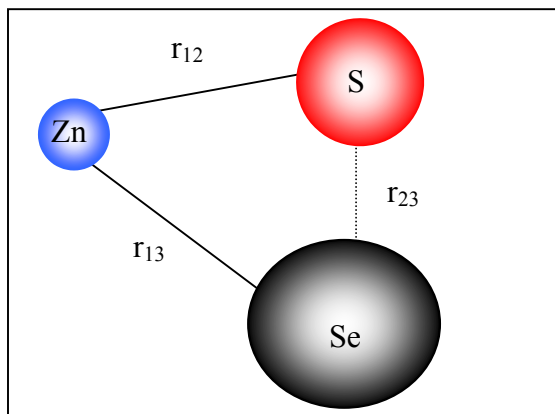


Abbildung 2: Dreikörper-Potential im System ZnS/ZnSe

Neben diesem exponentiellen existieren noch weitere Ansätze zur Beschreibung von Dreikörper-Potentialen [3]. Sie sollen hier aber keine weitere Erwähnung finden.

3.2.4 Shell-Modell

Atome können im elektrischen Feld ein induziertes Dipolmoment ausbilden. Dies resultiert aus der räumlichen Trennung der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladung. Größe und Richtung des Dipolmoments können sich in Abhängigkeit von der Umgebung im Kristallgitter ändern.

Die Einbeziehung der Polarisierbarkeit gelingt mit dem Shell-Modell, das von DICK und OVERHAUSER [4] entwickelt wurde. Es basiert auf einem einfachen mechanischem Modell. Das Ion wird in Kern (*core*) und Schale (*shell*) geteilt. Der *core* repräsentiert den Atomkern und die inneren Elektronen und beinhaltet demnach die gesamte Masse, während die *shell* die Valenzelektronen verkörpert. In einigen Fällen kann dieses physikalische Bild dergestalt durchbrochen werden, dass die *shell* -besonders bei Metall-Kationen- ebenfalls positive Ladung tragen kann. Zwischen *shell* und *core* bestehen keinerlei COULOMB-Wechselwirkungen, aber sie sind untereinander durch eine harmonische Feder mit der Federkonstante k_{cs} miteinander verbunden. Der Gleichgewichtsabstand zwischen *core* und *shell* repräsentiert die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Atoms beziehungsweise des Ions. Dies ist wichtig, da im Shell-Modell keinerlei Elektronen auftreten; alle Atome beziehungsweise Ionen sind effektiv durch Punktladungen beschrieben, wobei die *shell* die Effekte des Elektronendichteflusses bei atomistischen Wechselwirkungen beschreibt.

Die Wechselwirkungen zwischen *cores* und *shells* setzen sich aus folgenden Faktoren zusammen:

1. COULOMB-Wechselwirkungen zwischen den Ionen
2. VAN DER WAALS-Wechselwirkungen
3. kurzreichweitige Repulsions-Wechselwirkungen

3.3 Quantenchemische Rechnungen

3.3.1 SCHRÖDINGER-Gleichung

Die Grundlage für die quantenchemische Berechnung von Atom- und Moleküleigenschaften bildet die SCHRÖDINGER-Gleichung [5]:

$$\hat{H}\cdot\Psi = E\cdot\Psi \quad \text{Gleichung 19}$$

Ψ ist hierbei die Wellenfunktion, \hat{H} ist der HAMILTON-Operator für das betrachtete System, E die dazugehörige Gesamtenergie. Mathematisch stellt diese Gleichung eine Eigenwertgleichung dar, wobei E der Eigenwert ist und Ψ die dazugehörige Eigenfunktion. Der HAMILTON-Operator \hat{H} lässt sich in atomaren Einheiten unter Vernachlässigung relativistischer Effekte durch folgende Gleichung darstellen:

$$\hat{H} = - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad \text{Gleichung 20}$$

N ist hierbei die Zahl der Atome, M_I die Masse des Atomkerns I im Verhältnis zur Elektronenmasse, Z_I die Ordnungszahl von Kern I und n ist die Zahl der Elektronen des Systems.

Die ersten beiden Terme beschreiben die kinetische Energie der Elektronen sowie der Kerne. Der dritte und vierte Summand bezeichnen die Kern-Elektron- sowie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Der letzte Term beschreibt die Abstoßung zwischen den Atomkernen.

Da die Masse der Kerne um ein Vielfaches größer ist als die der Elektronen, kann die kinetische Energie der Kerne gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen vernachlässigt werden. Dieser Sachverhalt bildet die Grundlage der BORN-OPPENHEIMER-Näherung, nach der sich die Bewegung der Elektronen von der Bewegung der Kerne separieren lässt. Daraus ergibt sich die elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung mit einem elektronischen HAMILTON-Operator für einen konstanten Kernabstand. Die elektronische Energie sowie die elektronische Wellenfunktion hängen lediglich parametrisch von den Ortskoordinaten der Kerne R ab.

$$\hat{H}^{\text{el}} \cdot \Psi^{\text{el}}(r, R) = E^{\text{el}} \cdot \Psi^{\text{el}}(r, R) \quad \text{Gleichung 21}$$

$$\hat{H}^{\text{el}} = - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung lässt sich exakt nur für das Wasserstoffatom lösen. Auf Grund der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen ist sie für ein Mehrelektronensystem nur durch weitere Näherungen lösbar.

3.3.2. HARTREE-FOCK-Verfahren

Die vollständige Beschreibung eines Elektrons erfolgt durch eine Wellenfunktion ψ . Diese besteht aus dem Produkt seiner Raumfunktion $\Phi(r)$ und seiner Spinfunktion $\omega(\sigma)$. Bei den Raumfunktionen handelt es sich um Molekülorbitale. σ ist die Spinkoordinate und kann für Elektronen nur die Werte $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen. Spinkoordinaten σ und Raumkoordinaten r werden im Folgenden zu q zusammengefasst, wobei r und q in Vektorform vorliegen.

Im Rahmen des HARTREE-FOCK-Verfahrens wird die elektronische Gesamtwellenfunktion Ψ^{el} als SLATER-Determinante Ψ_0 der Spinorbitale χ dargestellt [5]. Jedes dieser Spinorbitale stellt eine Eielektronenfunktion dar und besteht aus dem Produkt eines Raumorbitals $\psi(r)$, auch Molekülorbital (MO) genannt, und seiner Spinfunktion $\omega(\sigma)$. Die Spinorbitale bilden einen Satz orthonormierter Funktionen. Für ein System mit $2n$ Elektronen ergibt sich für Ψ_0 die folgende Form:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(q_1) & \chi_2(q_1) & \cdots & \chi_{2n}(q_1) \\ \chi_1(q_2) & \chi_2(q_2) & \cdots & \chi_{2n}(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(q_{2n}) & \chi_2(q_{2n}) & \cdots & \chi_{2n}(q_{2n}) \end{vmatrix} \quad \text{Gleichung 23}$$

Die Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen entspricht der Vertauschung zweier Zeilen einer SLATER-Determinanten. Diese Vertauschung bewirkt eine Vorzeichenänderung von Ψ_0 , was der vom PAULI-Prinzip geforderten Antisymmetrie der Wellenfunktion genügt. Sind zwei Zeilen der SLATER-Determinante identisch, so verschwindet diese. Dieser

Sachverhalt trägt dem PAULI-Verbot Rechnung, wonach in einem System keine zwei Elektronen in *allen* Quantenzahlen übereinstimmen [5].

Im HARTREE-FOCK-Verfahren lässt sich der Energieerwartungswert E_0^{HF} für ein geschlossenschaliges System nach Integration über die Spinkoordinaten folgendermaßen beschreiben:

$$E_0^{\text{HF}} = \left\langle \Psi_0 \left| \hat{H}^{\text{el}} \right| \Psi_0 \right\rangle = 2 \sum_i^n h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Gleichung 24}$$

Der erste Summand beschreibt die Elektron-Kern-Wechselwirkungen sowie die kinetische Energie der Elektronen. Das Integral J_{ij} wird als COULOMB-Integral bezeichnet. Es entspricht der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einem Elektron im Orbital ψ_i und einem Elektron im Orbital ψ_j . K_{ij} ist das Austauschintegral. Hierfür existiert kein klassisches Analogon. Austauschwechselwirkungen finden nur zwischen Elektronen parallelen Spins statt. Die Molekülorbitale sind orthogonal zueinander.

Die Variation des Energiefunktionals (Gleichung 24) bezüglich der Molekülorbitale führt auf ein System von Pseudoeigenwertgleichungen [6], die als HARTREE-FOCK-Gleichungen bekannt sind.

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad \text{Gleichung 25}$$

Die Molekülorbitale ψ_i sind hierbei Eigenfunktionen des FOCK-Operators, der effektiv als Eielektronenoperator fungiert. ε_i , die Eigenwerte obiger Eigenwertgleichung, repräsentieren die Orbitalenergien. Nach dem KOOPMANS-Theorem [7] stellen diese Energien der Molekülorbitale in erster Näherung die negativen Ionisierungsenergien dar, die bei dem Entfernen eines Elektrons aus dem jeweiligen Molekülorbital aufgewandt werden müssen.

Eine direkte Lösung der HARTREE-FOCK-Gleichungen ist für Moleküle nicht möglich, da sich die Elektronenkoordinaten der Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht entkoppeln lassen. Die Gleichungen lassen sich allerdings durch Entwicklung der Raumorbitalfunktionen in einen Satz von Basisfunktionen in eine Matrixdarstellung überführen:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \text{Gleichung 26}$$

Die ψ_i werden als Molekülorbitale (MOs) bezeichnet. Als Basisfunktionen ϕ_μ lassen sich Atomorbitale (AO) verwenden. Dieser LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals) wurde von Roothaan [8] systematisch beschrieben. Er führt auf die Roothaan-Hall-Gleichungen in Matrixform:

$$FC = SC\varepsilon \quad \text{Gleichung 27}$$

Hierbei handelt es sich um ein verallgemeinertes Matrixeigenwertproblem. ε stellt hierbei die Diagonalmatrix der Orbitalenergien dar:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon_n \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 28}$$

C ist die $n \times n$ -Matrix der aus dem LCAO-Ansatz stammenden Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 29}$$

Die n -te Spalte der Matrix enthält die Entwicklungskoeffizienten des Molekülorbitals ψ_n .

S ist die sogenannte Überlappungsmatrix. Ihre Elemente sind die Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu dr \quad \text{Gleichung 30}$$

Hierbei stellen ϕ_μ und ϕ_ν die sich überlappenden Atomorbitale dar.

Die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ gehen über die Dichtematrixelemente $P_{\mu\nu}$ in die Fock-Matrix ein:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^n c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad \text{Gleichung 31}$$

Die Summation erfolgt in Gleichung 30 über die besetzten Orbitale.

Durch Orthogonalisierung der Basisfunktionen ϕ_μ wird aus \mathbf{S} eine Einheitsmatrix; Gleichung 26 geht in eine echte Matrixeigenwertgleichung über:

$$\mathbf{F}^\lambda \mathbf{C}^\lambda = \mathbf{C}^\lambda \varepsilon \quad \text{Gleichung 32}$$

Die symmetrische Orthogonalisierung mit $\mathbf{S}^{-1/2}$ ist eine Möglichkeit für solch eine Transformation.

Aufgrund der Abhängigkeit der FOCK-Matrix \mathbf{F} von den Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ sind die ROOTHAAN-HALL-Gleichungen nicht linear. Sie lassen sich nur durch ein iteratives Verfahren lösen. Ein mögliches Verfahren liegt in dem Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF), in dem die Molekülorbitale durch Variation der Entwicklungskoeffizienten optimiert werden. Der Ablauf gliedert sich folgendermaßen:

1. Molekülspezifizierung durch Festlegung der Kernkoordinaten, Ordnungszahl und Anzahl der Elektronen
2. Berechnung aller molekularen Integrale, zum Beispiel $S_{\mu\nu}$
3. Diagonalisierung der Überlappungsmatrix \mathbf{S} und Berechnung von $\mathbf{S}^{-1/2}$
4. Festlegung einer Startdichtematrix \mathbf{P}
5. Aufbau der FOCK-Matrix \mathbf{F} und Transformation in \mathbf{F}^λ
6. Bestimmung der Energieeigenwerte aus der Determinantengleichung
7. Berechnung von \mathbf{C}^λ mit ε und anschließende Rücktransformation von \mathbf{C}^λ nach \mathbf{C}

Mit dem aus Schritt 7 resultierenden Ergebnis wird eine neue Dichtematrix aufgebaut; die Vorgänge 4 bis 7 werden erneut durchlaufen. Dieser SCF-Zyklus wird solange wiederholt bis sich die Dichtematrix nur noch innerhalb einer vorgegebenen Genauigkeit ändert.

Als Basis $\{\phi_\mu\}$ kommen bei quantenchemischen Rechenmethoden zwei Typen von Funktionen zum Einsatz. Neben den SLATER-Funktionen, auf die im Folgenden nicht näher eingegangen wird, gibt es die GAUSS-Funktionen [9], die in kartesischen Koordinaten folgendermaßen zusammengesetzt sind:

$$X_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad \text{Gleichung 33}$$

Die Summe aus l_x, l_y, l_z bestimmt hierbei den Typ des Orbitals. Zum Beispiel ist $l_x + l_y + l_z = 1$ ein p-Orbital. r beschreibt in obiger Gleichung den Abstand des Elektrons zum Kern, N ist hierbei ein Normierungsfaktor.

Durch Verwendung einer vollständigen Basis können theoretisch die exakten HARTREE-FOCK-Orbitale und die exakte HARTREE-FOCK-Energie erhalten werden. In der Realität muss jedoch mit einer endlichen Zahl m von Basisfunktionen gearbeitet werden, die m HF-Molekülorbitale liefern. Die errechnete Energie konvergiert mit zunehmender Größe des Basissatzes gegen die exakte HARTREE-FOCK-Energie. Die aus den Rechnungen resultierende Energie ist dabei stets größer als die tatsächliche Energie des Systems.

3.3.3. Dichtefunktionalmethoden

Eine weitere Möglichkeit, zu effektiven Einteilchengleichungen zu gelangen, stellen die Dichtefunktionalmethoden [10] dar. Der Grundgedanke dieser Methoden besteht darin, dass sich die Energie eines Systems als Funktional der elektronischen Dichte ρ ausdrücken lässt: E

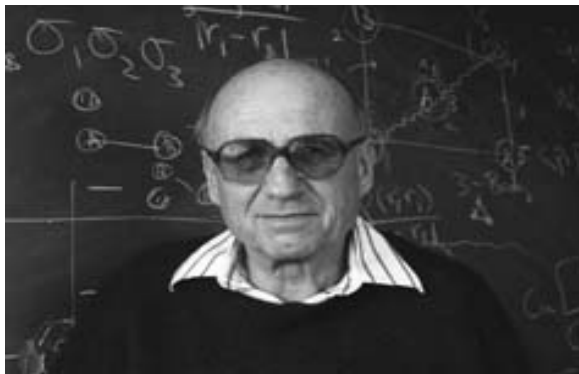


Abbildung 1: Kohn, der 1998 für DFT den Nobelpreis erhielt

$= E[\rho]$.

Die Basis für diese Dichtefunktionaltheorie (DFT) bildet der Beweis von HOHENBERG und KOHN [11], nach dem die Energie der Elektronen im Grundzustand lediglich von der Elektronendichte beeinflusst wird.

Die Bedeutung dieses Sachverhalts wird am Besten durch den Vergleich mit dem Ansatz der Wellenfunktion verdeutlicht. Die

Wellenfunktion eines N -Elektronen-Systems beinhaltet $3N$ Koordinaten, drei für jedes Elektron. Die Elektronendichte ergibt sich aus dem Quadrat der Wellenfunktion integriert über $N-1$ Elektronenkoordinaten. Die Elektronendichte selbst besitzt unabhängig von der Anzahl der Elektronen immer nur drei Koordinaten. Die Komplexität der Wellenfunktion steigt also mit der Anzahl der Elektronen, während die Elektronendichte unabhängig von der Größe des Systems immer über die gleiche Anzahl von Variablen (x, y, z) verfügt.

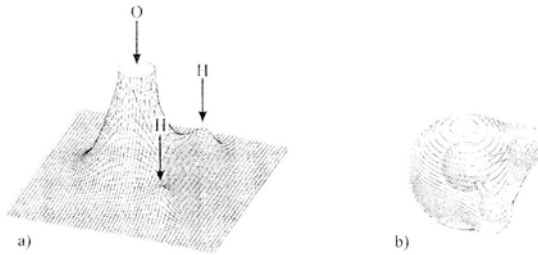


Abbildung 3: Darstellung der Elektronendichte in einem Wassermolekül

Die Schwierigkeit bei DFT-Rechnungen liegt in der Tatsache, dass die funktionale Abhängigkeit der Gesamtenergie von der Elektronendichte nicht genau bekannt ist. Aus diesem Grund arbeiten die Dichtefunktionalmethoden mit mehr oder weniger aufwendigen Näherungen für die einzelnen Funktionalterme der Gesamtenergie.

Zur Klärung des Begriffs Funktional sei Folgendes gesagt: Funktionen bilden eine Vorschrift zur Ermittlung eines Wertes aufgrund von Variablen, zum Beispiel:

$$f(x) = 2 \cdot x - 3$$

Gleichung 34

Ein Funktional bildet die Vorschrift zur Ermittlung eines Wertes unter Verwendung einer Funktion, die analog Gleichung 33 auf Variablen beruht, zum Beispiel:

$$F[f] = f(x)^2$$

Gleichung 35

Eine Wellenfunktion und die Elektronendichte sind demnach Funktionen, während eine Energie, die von einer Wellenfunktion oder der Elektronendichte abhängt, ein Funktional darstellt

Das Energie-Funktional lässt sich in drei Komponenten aufteilen, die kinetische Energie $T[\rho]$, die Anziehung zwischen dem Kern und den Elektronen $E_{ne}[\rho]$ und die Elektron-Elektron-Repulsion $E_{ee}[\rho]$:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

Gleichung 36

Die Elektron-Elektron-Repulsion lässt sich aufteilen in einen klassischen COULOMB-Term $J[\rho]$ und einen nicht klassischen Austausch-Term $K[\rho]$, wobei die Korrelationsenergie in allen

Termen Berücksichtigung findet. Die Coulomb-Korrelation beruht auf der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen untereinander, während die Austausch-Korrelation darauf zurückzuführen ist, dass sich Elektronen mit gleichem Spin nicht unabhängig voneinander bewegen.

THOMAS und FERMI begannen bereits im Jahr 1927, Informationen über atomare und molekulare Systeme aus der Elektronendichte zu ziehen. Sowohl $J[\rho]$ als auch $E_{\text{ne}}[\rho]$ lassen sich auf klassische Weise beschreiben. Um Funktionale für die kinetische wie auch die Austausch-Energien zu erhalten, wurde zunächst ein nicht-wechselwirkendes homogenes Elektronengas angenommen. Dadurch ergibt sich folgendes Energie-Funktional, das als THOMAS-FERMI-Funktional (TF) bekannt ist:

$$E_{\text{TF}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] \quad \text{Gleichung 37}$$

Die Annahme eines nicht-wechselwirkenden homogenen Elektronengases ist nur bedingt für atomare und molekulare Systeme geeignet. Zum einen weichen die so berechneten Energien um bis zu 50 % von den experimentell bestimmten ab, zum anderen existieren Moleküle in der TF-Theorie gar nicht, da sich Bindungen nicht vorhersagen lassen. Das Hauptproblem in den TF-Modellen liegt in den Annahmen für $T_{\text{TF}}[\rho]$ begründet: das wechselwirkungsfreie homogene Elektronengas sowie die Vernachlässigung von Austausch-Korrelationseffekten bei der Elektron-Elektron-Repulsion.

Mit Einführung eines externen Potentials v_{ext}

$$v_{\text{ext}}(r) = - \sum_i^n \sum_l^N \frac{Z_l}{r_{il}} \quad \text{Gleichung 38}$$

ergibt sich für den elektronischen HAMILTON-Operator folgende Form:

$$\hat{H}^{\text{el}} = - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(r) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Gleichung 39}$$

\hat{H}^{el} ist dann eindeutig definiert und die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist dann formal bekannt, wenn aus der Dichte der Elektronen eindeutig die Anzahl der Elektronen n und das externe Potential folgen. Die Elektronenzahl ergibt sich unmittelbar aus der Definition der Elektronendichte:

$$n = \int \rho(r) dr \quad \text{Gleichung 40}$$

Die eindeutige Definition des externen Potentials über die Dichte lässt sich lediglich indirekt zeigen. Als Prämisse dient die Annahme, dass zwei verschiedene externe Potentiale existieren, aus denen die gleiche Dichte erzeugt werden kann. Diese Hypothese mündet in einem Widerspruch [12] und beweist somit die Eindeutigkeit des HAMILTON-Operators bezüglich der Dichte sowie die Existenz eines Energiefunktionals folgender Form (HOHENBERG-KOHN-Theorem):

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \quad \text{Gleichung 41}$$

Das Funktional $F_{HK}[\rho]$ wird als universelles HOHENBERG-KOHN-Funktional bezeichnet. Da es unabhängig vom externen Potential ist, hat es für alle Atome und Moleküle den gleichen Wert. Das HOHENBERG-KOHN-Theorem klärt lediglich die Existenz, nicht aber die Form des universellen Funktionals. KOHN und SHAM [13] zerlegten dieses Funktional nach weiterführenden Überlegungen in einen kinetischen Anteil $T[\rho]$, einen COULOMB-Anteil $J[\rho]$ und einen Austausch-Korrelationsanteil [16]. Die SCHRÖDINGER-Gleichung lässt sich so für ein fiktives System lösen, in dem keinerlei Wechselwirkungen zwischen den Elektronen auftreten, dessen Dichte ρ_{KS} jedoch der des realen Systems entsprechen soll. Hierzu werden sogenannte KOHN-SHAM-Orbitale $\psi_i(r)$ eingeführt. Dies führt zu folgenden Eigenwertgleichungen:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \text{Gleichung 42}$$

Für das Energiefunktional (Gleichung 40) folgt mit $T_{KS}[\rho]$ als kinetischer Energie der Elektronen im Referenzsystem folgt:

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Gleichung 43}$$

$J[\rho]$ beschreibt die klassische COULOMB-Wechselwirkung der Elektronen. Alle nichtklassischen Wechselwirkungen sowie die Abweichung der kinetischen Energie von fiktivem und realem System vereinigen sich in der sogenannten Austauschkorrelationsenergie

$E_{xc}[\rho]$. Die Variation des Energiefunktional nach den Koeffizienten der Basisfunktionen führt zu den KOHN-SHAM-Gleichungen, die den HARTREE-FOCK-Gleichungen (Gleichung 24) analog sind. Auch sie lassen sich mit Hilfe der SCF-Methode lösen.

Bei der KOHN-SHAM-Methode bestimmt die Qualität der Näherung des Austauschkorrelationsterms die Genauigkeit der Ergebnisse. Die lokale Dichteapproximation (LDA-Methode) ist die einfachste Methode, die Austauschkorrelationsenergie in einem Elektronen-System zu beschreiben. Die Dichte wird lokal als Elektronengas betrachtet. Bei der LDA-Methode wird der Einfachheit halber angenommen, dass die Austauschkorrelationsenergie eines zu betrachtenden Elektronengases mit der Dichte ρ an dem Punkt r identisch ist mit der Austauschkorrelationsenergie eines homogenen Elektronengases der selben Dichte an der zu untersuchenden Stelle r . Diese Art von Funktional ist besonders geeignet zur Berechnung von Molekülstrukturen.

Eine Weiterentwicklung der LDA-Methode ist die generalisierte Gradientenapproximation (GGA-Methode). Bei dieser Approximation wird der Gradient der Ladungsverteilung an der Stelle r mit in Betracht gezogen. Es wird ein inhomogenes Elektronengas angenommen, weshalb die Austauschkorrelationsenergie nicht mehr nur von der Dichte, sondern auch von den Ableitungen der Dichte abhängt (nonlocal methods).

Eine weitere Möglichkeit der Näherung bieten sogenannte Hybridfunktionale. Hybridmethoden nutzen neben dem exakten Austausch-Term der HF-Rechnungen auch die Korrelations-Terme der DFT-Methode. Das am weitesten verbreitete Hybridfunktional dieser Art ist das B3LYP-Funktional. Es eignet sich neben der Durchführung von strukturellen Untersuchungen auch zur Berechnung elektronischer sowie insbesondere thermodynamischer Eigenschaften. Dabei steht B für das Austauschfunktional nach BECKE [14], LYP repräsentiert das Korrelationsfunktional nach LEE, YANG und PARR [15]. Die 3 bezeichnet die Anzahl der empirischen Parameter, die den HF-Austausch festlegen. Das Funktional enthält 20 % HF-Austausch.

Literatur:

- [1] M. BINNEWIES, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie, Weinheim, **1996**
- [2] R. GRUEHN, R. GLAUM, O. TRAPPE, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Gießen, **1997**
- [3] J. D. GALE, A. L. ROHL, *Molecular Simulation*, **2003**, 29 (5), 291
- [4] B. G. DICK, A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, **1958**, 112, 90
- [5] A. SZABO, N. S. OSTLUND, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, **1996**
- [6] F. L. PILAR, *Elementary Quantum Chemistry*, 2nd ed. Dover Publications, New York, **2001**
- [7] T. KOOPMANS, *Physica*, **1934**, 1, 104
- [8] C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Phys.*, **1971**, 54, 1948
- [9] S. F. BOYS, *Proc. R. Soc. (London) A*, **1950**, 200, 542
- [10] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**
- [11] P. HOHENBERG, W. KOHN, *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, 864
- [12] R. G. PARR, W. YANG, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**
- [13] W. KOHN, L. J. SHAM, *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, 1133
- [14] A. D. BECKE, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098
- [15] C. LEE, W. YANG, R. G. PARR, *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, 785
- [16] W. KOCH, M. C. HOLTHAUSEN, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, Weinheim, New York, **1999**

4 Analytische Methoden

4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

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

Bei der Bestrahlung von Kristallen durch Röntgenstrahlung entstehen Beugungsmaxima. Diese lassen sich geometrisch als partielle Reflexion der einfallenden Welle am Atomgitter interpretieren. Als „Reflektor“ fungiert jeweils eine der Netzebenenscharen. Zu konstruktiver Interferenz kommt es nur dann, wenn die Phasenverschiebung zwischen zwei an den Atomen zweier benachbarter Ebenen der Schar „reflektierten“ Wellenabschnitten gleich null ist. Dieser Sachverhalt wird durch die BRAGG'sche Gleichung beschrieben.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Gleichung 44

Die BRAGG'sche Gleichung sagt aus, dass bei gegebener Wellenlänge λ der richtige Einfallswinkel θ nur von dem Netzebenenabstand d_{hkl} der betreffenden Ebenenschar abhängt. Die Amplituden und Phasen sämtlicher Reflexe stellen zwei Sätze von Daten dar, in denen die gesamte Information über die Elementarzelle verschlüsselt ist.

Als Schwierigkeit tritt das „Phasenproblem“ auf. Die Phasenwerte der Reflexwelle sind unzugänglich, werden aber zur Charakterisierung der vorliegenden Kristalle benötigt. Alle Lösungswege, auf die nicht näher eingegangen werden soll, laufen darauf hinaus, den Phasendatensatz aus dem Amplitudendatensatz abzuleiten. Ausgehend von diesen Berechnungen können Atom-Lage-Koordinaten erhalten werden, aus denen Atomabstände sowie Bindungs- und Diederwinkel resultieren.

Routinemäßig wurden sämtliche Proben mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometer der Firma STOE mit automatischem Probenwechsler vermessen. Das Gerät arbeitet mit der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Es besitzt eine Guinier-Geometrie (Abbildung 4), die gebeugte Strahlung wird mit einem linearen PSD (Position Sensitive Detector = ortsempfindlicher Zähler) gemessen. Ein Ge-Kristall als Primär-Monochromator unterdrückt die Cu-K $_{\beta}$ -Reflexe und die Cu-K $_{\alpha 2}$ -Reflexe. Der Anodenstrom betrug 30 mA, die Kathodenspannung 40 kV. Die gemörserten Proben wurden zwischen röntgenamorphen Folien auf Flachbeträgern eingebracht.

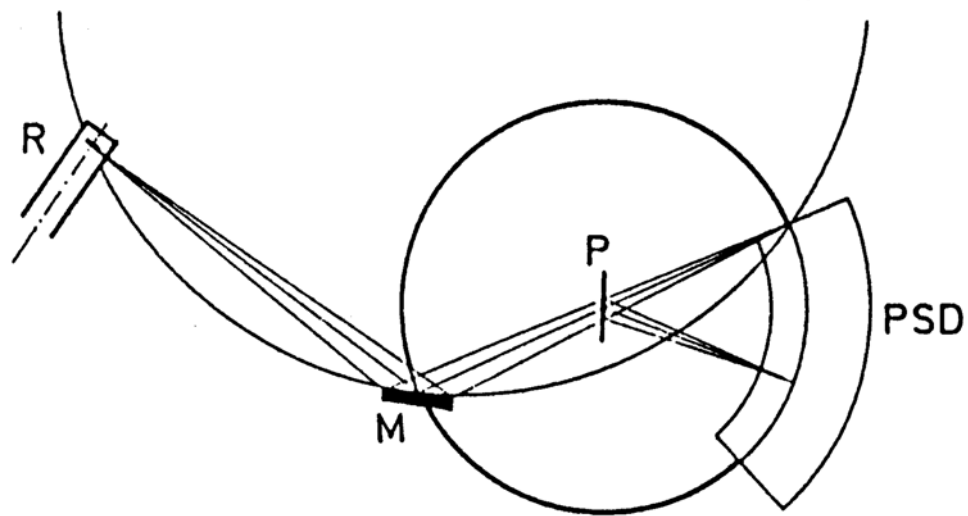


Abbildung 4: Schematischer Strahlengang eines Transmissions-Pulverdiffraktometers (R: Röntgenröhre, M: Primärmonochromator, P: Probe; PSD: ortempfindlicher Zähler)

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm WINXPOW der Firma STOE nach dem WERNER-Algorithmus, monokline Phasen nach dem LOUER-Algorithmus, ausgewertet.

4.1.1 VEGARDSche Regel

Bereits im Jahre 1921 entdeckte VEGARD [10] die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante eines Mischkristalls von seiner Zusammensetzung. Er konnte dieses Phänomen anhand des KCl/KBr-Systems ableiten; es gilt aber auch für zahlreiche weitere quasibinäre Systeme.

Nach VEGARD ergibt sich die Gitterkonstante eines Mischkristalls A_xB_{1-x} nach folgendem Zusammenhang aus den Gitterkonstanten der Randphasen A und B:

$$A(AB) = x(A) \cdot a(A) + (1 - x(A)) \cdot a(B) \quad \text{Gleichung 45}$$

$x(A)$ = Stoffmengenanteil von A

$a(A_xB_{1-x})$ = Gitterkonstante des Mischkristalls A_xB_{1-x}

$a(A)$ = Gitterkonstante der reinen Komponente A

$a(B)$ = Gitterkonstante der reinen Komponente B

Ist dieser Sachverhalt in einer Mischkristallreihe erfüllt, so ist die einfache aber präzise Ermittlung der Zusammensetzung eines Mischkristalls anhand seiner Gitterparameter möglich.

In sämtlichen durchgeführten Mischkristallreihen wurde zunächst die Gültigkeit der VEGARDSchen Regel anhand der Ausgangsbodenkörper geprüft. War sie erfüllt, dann wurden die Zusammensetzungen von Quellen- und Senkenbodenkörpern anhand deren Gitterparameter aus dem linearen Zusammenhang ermittelt.

4.2 Raster-Elektronenmikroskopie

Durch Erhitzen eines Wolframdrahtes (Kathode) wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt, der durch einen Steuerzylinder fokussiert wird und an einer Anode eine Beschleunigung erfährt. Anschließend wird der Primärelektronenstrahl durch elektromagnetische Spulen fein gebündelt und trifft so fokussiert auf das Objekt auf. Mit Hilfe des XY-Ablenkensystems tastet der Primärelektronenstrahl das Objekt Zeile für Zeile ab. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Objekt werden nach Wechselwirkung unter anderem rückgestreute Elektronen und Sekundärelektronen von der Probe emittiert.

Die energiereichen rückgestreuten Elektronen stammen sowohl von der Oberfläche als auch aus der Tiefe des zu untersuchenden Präparats. Die energieärmeren Sekundärelektronen werden durch inelastische Wechselwirkungen, bei der Primärelektronen an der Elektronenhülle der Objektatome abgelenkt werden, erzeugt. Sie entstehen nur aus oberflächennahen Atomschichten. Die langsamen Sekundärelektronen lassen sich mittels einer Spannung von circa 200 V auf einen Detektor fokussieren. Schnelle Rückstreuelektronen lassen sich nicht ablenken und auf dem Detektor einfangen. Am Detektor entstehen in einem Szintillator Lichtblitze, die von einem Photomultiplier elektrisch rückverwandelt und verstärkt werden. Dieses elektrische Signal wird auf den Bildschirm eines Monitors übertragen. Das Bild wird durch zeilenweises Abtasten des Objektes aufgebaut. Die Plastizität der Objekte entsteht unter anderem dadurch, dass der Detektor schräg zum Objekt angeordnet ist. Aus diesem Grund erscheinen dem Detektor zugewandte Details heller (mehr Sekundärelektronen treffen auf den Kollektor auf) als abgewandte.

Mittels der Raster-Elektronenmikroskopie können Objekte bis zu einer Größe im Nanometerbereich angeschaut, abgebildet und mittels eines EDX-Systems auf ihre Zusammensetzung analysiert werden.

Es wurde ein Raster-Elektronenmikroskop der Firma PHILIPS (XL 30) verwendet. Angeschlossen ist ein EDX-System (Phoenix, Genesis) zur quantitativen Elementanalyse. Die Proben wurden auf eine klebende Graphitfolie gestreut. Die zu untersuchenden Kristalle wurden direkt auf die Folie aufgebracht. Anschließend wurden sämtliche Probenträger mit Graphit gesputtert, damit Aufladungserscheinungen der nichtleitenden Proben verhindert werden.

4.3 Röntgenmikroanalyse

EDX (Energy-dispersive x-ray) ist ein klassisches Verfahren, das zur Analyse der oberflächennahen Bereiche von Festkörpern oder zur Charakterisierung von dünnen Schichten eingesetzt wird. Die Informationstiefe des Verfahrens (μm) liegt dabei wesentlich höher als bei den elektronen- und massenspektrometrischen Verfahren. Bei letztgenannten Verfahren können nur Schichtdicken im Nanometerbereich analysiert werden.

Bei dem EDX-Verfahren emittiert die zu untersuchende Probe, welche mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt wird, charakteristische Röntgenstrahlung. Die Primärelektronen stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome heraus. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Kern entfernt liegenden Elektronenschalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden hier beteiligten Elektronenschalen kann als Konkurrenzprozess zur Augerionisation auch als Röntgenstrahlung emittiert werden. Die Röntgenstrahlung ist für jedes Element charakteristisch.

Die Bezeichnung der erzeugten Röntgenstrahlung basiert auf den Bezeichnungen der Schalen (K, L, M, N), in denen die Lücke erzeugt wurde, und der Anzahl der Schalen, die das Elektron beim Ausfüllen der Leerstelle übersprungen hat. Kommt das ausfüllende Elektron aus der nächsten Schale, wird die Strahlung mit dem Index α versehen, kommt es aus der übernächsten Schale, so ist der Index β , und so weiter. Da es Untergruppen der einzelnen Elektronenschalen, unterschiedliche Elektronenspins und Quantenniveaus (das heißt, nur bestimmte

Übergänge zwischen Untergruppen der Elektronenschalen sind möglich) gibt, kann die Nomenklatur sehr kompliziert werden. In der Praxis sind die am Häufigsten verwendeten Röntgenstrahlen die K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} und M_{α} .

Ein Element erzeugt oftmals mehrere Typen von Röntgenstrahlung. Wenn mehrere Strahlungselektronen auf die Probe treffen, kann jedes von ihnen eine andere Art von Wechselwirkungen oder eine Kaskade von Wechselwirkungen erzeugen. Die Röntgenstrahlungstypen werden Linie genannt. Wurden genügend Röntgenquanten einer Linie erzeugt, erscheint ein Peak in dem Spektrum der analysierten Röntgenstrahlen. Jede Röntgenlinie besitzt eine charakteristische Energie und Wellenlänge. Die einer bestimmten Schale zuzuordnenden Röntgenlinien werden Serien genannt.

Die Elemente in einer Probe können dadurch bestimmt werden, dass entweder die Energie oder die Wellenlänge der erzeugten Röntgenstrahlung untersucht wird. Mit der energiedispersiven Spektroskopie (EDS) können in einem Spektrum alle in dem Bereich

auf tretenden Elemente bestimmt werden. Hierbei trifft die Röntgenstrahlung auf einen Silicium-Kristall, der mit Lithium dotiert ist. Im Kristall werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Mit der wellenlängendispersiven Spektroskopie (WDS) kann man nicht mehr Elemente nachweisen, als Detektoren (üblicherweise vier) vorhanden sind. Die Röntgenstrahlung trifft auf einen Kristall, der als Beugungsgitter dient. Da der Beugungswinkel nach der BRAGG'schen Gleichung von der Wellenlänge abhängig ist, kann so die Wellenlänge bestimmt werden. Der wichtigste Vorteil der WDS gegenüber der EDS ist ihre spektrale Empfindlichkeit. Mittels der WDS kann die Röntgenstrahlung zweier Elemente getrennt werden, deren Energien und Wellenlängen sehr nahe beieinander liegen.

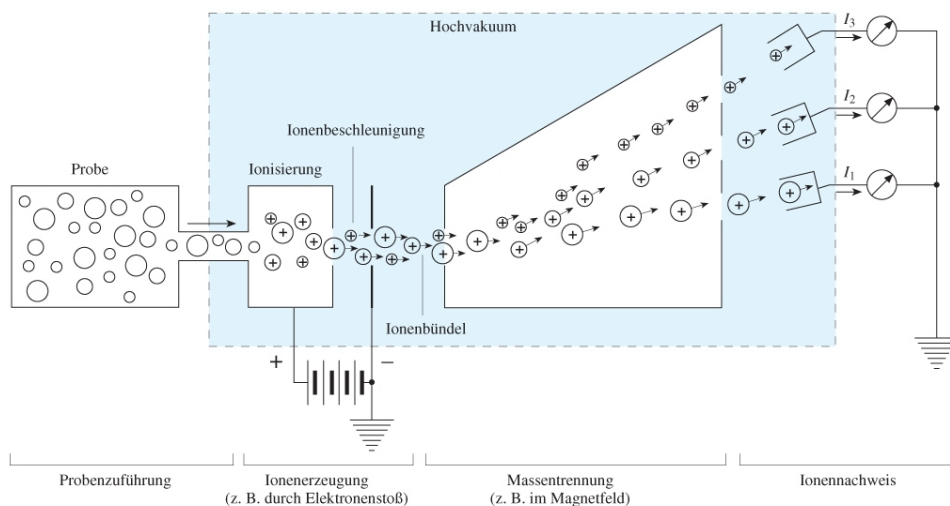
Bei dem vorliegenden Detektor handelt es sich um einen EDS-Detektor.

4.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) konnte sich seit den Sechziger Jahren vor allem in der organischen Chemie als wichtiges Analyseverfahren etablieren. Bereits mit kleinsten Mengen an Substanz lässt sich die relative Molekülmasse und sogar die Elementarzusammensetzung einer Verbindung bestimmen. Strukturaussagen lassen sich mithilfe des Fragmentierungsmusters, das heißt dem Zerfall des Untersuchungsmaterials unter dem Einfluss des Elektronenbeschusses, treffen. In der anorganischen Chemie hat die Massenspektrometrie ihre Bedeutung vor allem in der Bestimmung der Massen von Isotopen und deren relativer Häufigkeit.

Wie Abbildung 5 zu entnehmen ist, lässt sich ein Massenspektrometer in vier Funktionsabschnitte unterteilen:

1. Probenzuführung
2. Ionenerzeugung
3. Massentrennung
4. Ionennachweis



Die Massenspektroskopie ist anwendbar für die Untersuchung von heterogenen fest/gas-Reaktionen. Als sinnvoller Aufbau hat sich hierbei die Doppelzellenmessanordnung [4] erwiesen, die in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist. Aus dem Probenbehälter strömt ein

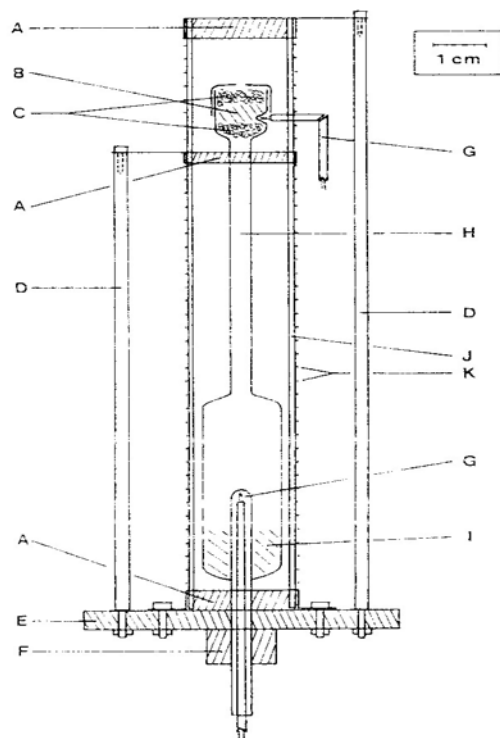
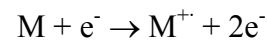


Abbildung 6: Doppelzellenmessanordnung. A Befestigungsschelle; B ABK; C Quarzwatte; D Halterung (gleichzeitig Stromzuführung); E Keramikplatte; F Halterung der Doppelzelle; G Thermoelement; H Doppelzelle aus Quarzglas; I Iod; J Doppelofen aus Quarzglas; K Heizwicklung

feiner, möglichst konstanter Molekülstrahl in die Ionenquelle und trifft dort senkrecht auf einen durch eine Glühkathode erzeugten Elektronenstrahl. Durch Wechselwirkung der Elektronen mit den neutralen Molekülen entstehen positiv geladene Molekül-Ionen:



Gleichung 46

Die nichtionisierten Teilchen werden durch die Hochvakuum-Pumpen aus dem Ionenquellen-Raum entfernt. Dagegen werden die entstandenen Molekül-Ionen beschleunigt und evakuiert. Die Beschleunigung der Teilchen wird durch Anlegen einer Spannung an die Quelle realisiert; die Fokussierung, das heisst die Bündelung

der Ionen, wird durch elektrostatische Zusatzfelder erreicht. Die Geschwindigkeit der Ionen lässt sich aus folgender Gleichung [5] ableiten:

$$z \cdot U = \frac{m \cdot v^2}{2}$$

Gleichung 47

z = Ionenladung

m = Ionenmasse

v = Ionengeschwindigkeit

U = Beschleunigungsspannung

Im Analysatorteil erfolgt die Auftrennung der Ionen aufgrund ihres Quotienten aus Masse und Ladung. Die Auftrennung geschieht in einem Feld eines Elektromagneten (circa 1T), in dem

unter den Teilchen gleicher Ladung die leichten stärker abgelenkt werden als die schweren. Die verschieden schweren Teilchen fliegen also auf masseabhängigen Ablenkradien:

$$r_m = \frac{m \cdot v}{z \cdot B} \qquad \text{Gleichung 48}$$

B = Magnetfeldstärke

Aus den Gleichungen 2 und 3 ergibt sich die massenspektrometrische Grundgleichung:

$$\frac{m}{z} = \frac{r_m^2 \cdot B^2}{2 \cdot U} \qquad \text{Gleichung 49}$$

Werden die Beschleunigungsspannung und die Magnetfeldstärke konstant gesetzt, ist das m/z -Verhältnis direkt proportional dem Quadrat der Ablenkradien der einzelnen Massen.

4.5 Impedanzspektroskopie

Mithilfe der Impedanzspektroskopie (IS) lassen sich die elektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Festkörpern untersuchen. In der IS wird das zu untersuchende elektrochemische System einem elektrischen Störsignal ausgesetzt und das entsprechende Antwortsignal registriert. In der Regel besteht das Störsignal aus einer sinusidalen Wechselspannung $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$. Als messbare Reaktion des Systems resultiert ein Wechselstrom $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \alpha)$ beziehungsweise der dazu reziproke Wechselstromwiderstand $Z(\omega)$ mit einer möglichen Phasenverschiebung α zwischen Spannung und Strom. Ohmsche Widerstände R sind dabei frequenzunabhängig ($\alpha=0$, $Z(\omega)=R$), während Induktivitäten L und Kapazitäten C zu frequenzabhängigen Wechselwiderständen führen. In der IS-Messung erfolgt im Allgemeinen die frequenzabhängige Aufnahme des Antwortsignals.

Für die mathematische Beschreibung von frequenzabhängigen Phasenverschiebungen und Amplitudenverhältnissen bietet sich die Darstellung von komplexen Größen an (* kennzeichnet im Folgenden komplexe Größen):

$$U^*(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad \text{Gleichung 50}$$

$$I^*(t) = I_0 e^{i(\omega t + \alpha)} \quad \text{Gleichung 51}$$

U_0 und I_0 sind die Maximalamplituden. Der Wechselstromwiderstand lässt sich analog dem Ohmschen Gesetz ($U = I \cdot R$) definieren:

$$U^* = I^* \cdot Z^* = I \cdot B(i\omega)^n \quad \text{Gleichung 52}$$

Z^* ist der komplexe Wechselstromwiderstand, die sogenannte *Impedanz*, B und n sind Konstanten. In der sogenannten GAUßschen Zahlenebene wird der Imaginär- gegen den Realteil einer Größe aufgetragen. In ihr lassen sich U^* , I^* und Z^* als Vektoren darstellen, die mit der Frequenz ω rotieren. Die Projektion auf die reelle Zahlenachse gibt die Momentanwerte von U^* , I^* und Z^* an.

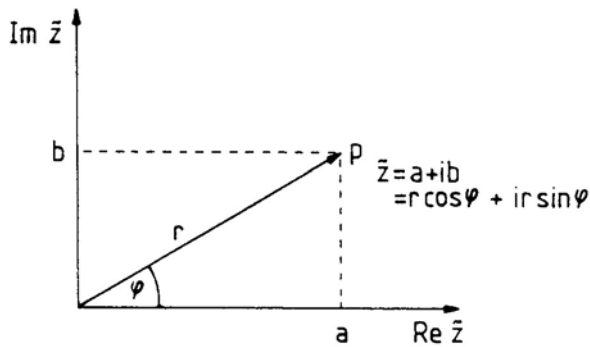


Abbildung 7: komplexe Zahlen, dargestellt in der GAUßschen Zahlenebene [6]

Für Wechselstromkreise aus verschiedenen Elementen R , L , C erhält man die Gesamtimpedanz aus den Einzelimpedanzen durch vektorielle Addition in der GAUßschen Zahlenebene von Z^* nach den folgenden Regeln:

- Beim Hintereinanderschalten addieren sich die Impedanzen
- Bei Parallelschaltung sind die reziproken Impedanzen, das heißt die komplexen Leitwerte oder *Admittanzen* vektoriell zu addieren (KIRCHHOFFSches Gesetz). Admittanzen sind definiert durch $A^* = 1/Z^*$.

Die Darstellung der Messdaten in einem Impedanzspektrum erfolgt in der Regel entweder durch Auftragen des Realteils gegen den Imaginärteil der Impedanz oder Admittanz in sogenannten *Ortskurven*. In ihnen werden analog zu Abbildung 7 die Endpunkte p der Pfeile für jede Frequenz aufgetragen und diese Punkte verbunden.

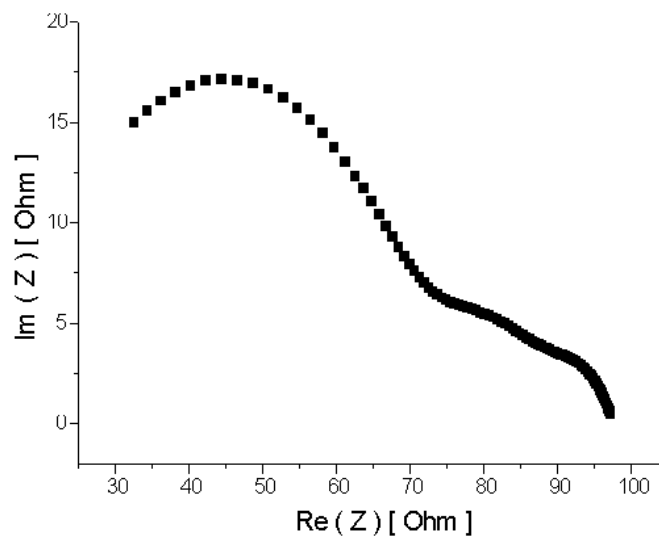


Abbildung 8: Impedanzspektrum

Bei der Interpretation ist es üblich, sich aufgrund der Eigenschaften des Systems sinnvolle Ersatzschaltbilder zu suchen, die aus linearen Bauelementen R , C und L aufgebaut werden, so dass sie das gleiche Frequenzverhalten aufweisen wie die Probe.

4.6 LA-ICP-MS

ICP-MS ist die Abkürzung für inductively-coupled-plasma mass-spectrometry, zu deutsch: **Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma**. Diese Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung einer Vielzahl von Elementen in relativ kurzer Zeit und ist aufgrund ihrer Nachweisstärke inzwischen eines der meist genutzten Verfahren der Spurenelementanalytik. Ursprünglich war die ICP-MS eine Methode zur Analyse von Lösungen mittels Zerstäubern, jedoch ermöglicht die Kopplung mit Laser-Ablations-Systemen auch die direkte Analyse von Festkörpern.

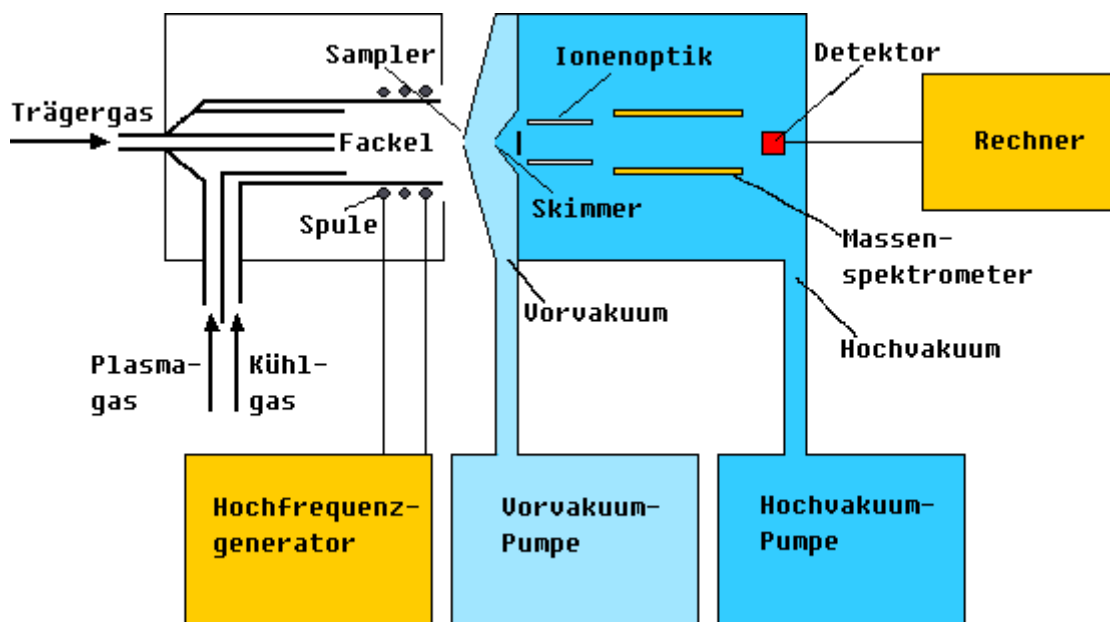


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines ICP-MS [8]

Die ICP-MS beruht auf der Ionisierung des zu analysierenden Materials in einem Plasma bei etwa 5000 °C. Zur Erzeugung des Plasmas wird ein hochfrequenter Strom in ionisiertes Argon induziert. Aus diesem Plasma werden die Ionen durch zwei Blenden, die als Sampler und Skimmer bezeichnet werden, in das Vakuum-System des Massenspektrometers überführt. Nach dem Fokussieren in der sogenannten Ionenoptik wird der Ionenstrahl im eigentlichen Massenspektrometer in Ionen unterschiedlicher Masse getrennt.

Weil jedes Element mindestens ein Isotop aufweist, dessen Masse bei keinem natürlichen Isotop eines anderen Elements auftritt, ist die Masse eine charakteristische Eigenschaft der Elemente. Dies wird sowohl zum qualitativen als auch (unter bestimmten Voraussetzungen) zum quantitativen Nachweis genutzt. Darüberhinaus ist die Bestimmung von Isotopenverhältnissen möglich.

Bei den heute üblichen ICP-MS-Geräten werden nach der Massentrennung einzelne Ionen detektiert, so dass sehr geringe Mengen eines Elements nachgewiesen werden können. Einschränkungen ergeben sich durch gerätespezifisches Untergrundrauschen, Interferenzen und der Transmission des Systems.

Bei der Laser-Ablations-Methode handelt es sich um eine Spurenelementanalyse für Festkörper, die die räumliche Auflösung eines UV-Laserstrahls mit der Massenauflösung und Elementempfindlichkeit einer Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma kombiniert.

Hierbei wird die Energie des Lasers dazu genutzt, eine *in-situ* Abtragung der Probe durchzuführen. Ein Vorteil der Laser-Ablation ist die Tatsache, dass Oberflächenbeschaffenheit und Form der Probe nicht wichtig sind, relevant ist nur, dass die Probenoberfläche im Laserfokus bleibt.

Während der Durchführung wird die Probe unter den Laserstrahl positioniert und mittels einer hochauflösenden Videokamera beobachtet. Dann wird mit dem Laserstrahl ein kleines Volumenelement an der Stelle aus der Probe geschossen, die für die Messungen interessant sind. Das abgetragene Material (wahrscheinlich in Form von kondensierten Tröpfchen) wird durch einen Argonstrom direkt in das induktiv gekoppelte Plasma transportiert.

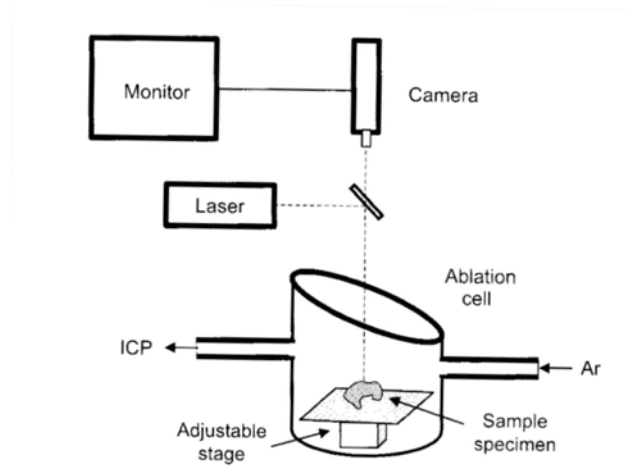


Abbildung 10: Laser-Ablations-Einheit [9]

4.7 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie [5] kann zur Bestimmung der Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband (Bandlücke) genutzt werden. Hierbei wird sich zu Nutze gemacht, dass die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Substanzen bei der Absorption im Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichtes zur Anregung von Valenzelektronen führt.

Elektromagnetische Strahlung lässt sich durch die Wellenlänge λ oder die Frequenz ν charakterisieren. Diese beiden Größen sind durch folgenden Zusammenhang miteinander verknüpft:

$$\lambda \nu = c \quad \text{Gleichung 53}$$

c ist hierbei die Lichtgeschwindigkeit. Statt der Wellenlänge wird auch häufig ihr reziproker Wert, die Wellenzahl, angegeben. Die Energie eines Lichtquants ergibt sich zu

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Gleichung 54}$$

Ein Lichtstrahl mit der Intensität I_0 , der auf ein homogenes, isotropes Medium der Schichtdicke d fällt, kann abgesehen von Reflexions- und Streuverlusten durch die Absorption geschwächt werden. Die Intensität I des austretenden Strahls (Transmission) ist die Differenz zwischen I_0 und I_{abs} . Mit einem differentiellen Ansatz ergibt sich die Funktion

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad \text{Gleichung 55}$$

α ist hierbei der Absorptionskoeffizient, der für jedes Medium charakteristisch ist. Um die Energie der Bandlücke E_{BL} zu bestimmen, kann folgender Zusammenhang hinzugezogen werden:

$$\frac{A}{d} = \alpha \propto \sqrt{(h\nu - E_{BL})} \quad \text{Gleichung 56}$$

Hierbei ist A die sogenannte Absorption oder auch Extinktion mit $A = \log(I_0/I)$.

Das für die Messungen verwendete Messgerät ist ein UV/VIS/NIR-Spektrometer Lambda 900 der Firma PERKIN-ELMER. Es wurde eine Halogenlampe im Bereich von 3300 - 320 nm und eine Deuteriumlampe im Bereich von 320 - 200 nm genutzt. Im Bereich 3300 – 860 nm arbeitet ein PbS-Detektor und im Bereich 860 - 200 nm ein Photomultiplier als Detektor. Die Messbedingungen waren: 1 nm Messdatenabstand und Scangeschwindigkeit 250 nm/min, Messbereich war 1200 - 300 nm. Die Referenz war Luft, die Grundlinie wurde ebenfalls mit Luft gemessen.

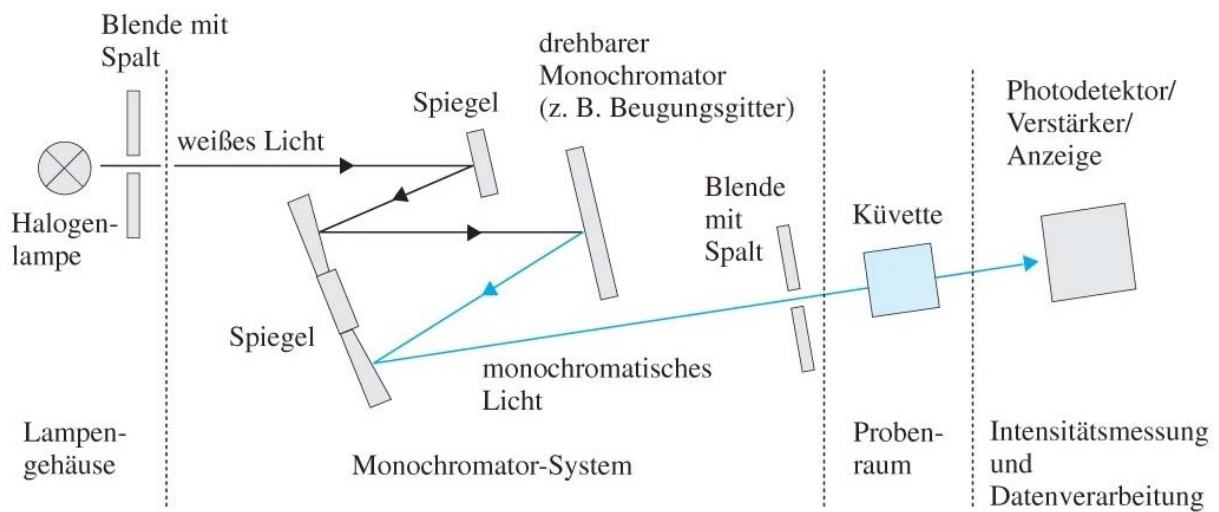


Abbildung 11: Aufbau eines einfachen Spektralphotometers für den sichtbaren Bereich [3]

Literatur

- [1] H. KRISCHNER, B. KOPPELHUBER-BITSCHAU, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, Braunschweig, **1994**
- [2] S. FLEGLER, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**
- [3] M. BINNEWIES, M. JÄCKEL, H. WILLNER, G. RAYNER-CANHAM, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**
- [4] M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 435, 156
- [5] M. HESSE H. MEIER, B. ZEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, **1995**
- [6] J. MAIER, *Festkörper-Fehler und Funktion*, Teubner, Stuttgart, **2000**
- [7] E. THOMAE, *Dissertation*, Universität Essen, **1990**
- [8] A. GEBEL, *Dissertation*, TU Clausthal, **2000**
- [9] H. E. TAYLOR., *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Academic Press, San Diego, **2001**
- [10] L. VEGARD, *Z. Phys.*, **1921**, 5, 17

5 Mischbarkeit von Ionenverbindungen

5.1 Feste Lösungen

Lösungen lassen sich als homogene Mischung verschiedener Stoffe mit variabler Zusammensetzung und statistischer Verteilung aller Komponenten definieren. Diese Definition lässt sich auf alle Aggregatzustände anwenden, gilt also auch für feste Lösungen [1].

Feste Lösungen können hauptsächlich bei Metallen und Ionenverbindungen beobachtet werden, Dotierungen fallen im weiteren Sinne auch unter den Begriff von festen Lösungen.

Das Ausmaß der Löslichkeit fester Stoffe ineinander hängt von der Ähnlichkeit der gelösten Stoffe ab. Damit sich zwei Stoffe möglichst gut ineinander lösen, sollten sie in der gleichen Struktur kristallisieren. Dieser Sachverhalt wird durch den Begriff der *Isotypie* beschrieben.

Ein weiterer Aspekt, der die Löslichkeit beeinflusst, sind die Radien der Gitterbausteine. Je ähnlicher sie sind, um so größer ist die Mischbarkeit. So bilden beispielsweise ZnS und ZnSe ein lückenloses Mischphasensystem ($r(\text{Se}^{2-}) - r(\text{S}^{2-}) = 10,4 \text{ pm}$), während das System

ZnS/ZnTe eine Mischungslücke aufweist ($r(\text{Te}^{2-}) - r(\text{S}^{2-}) = 30,2 \text{ pm}$). Auch das chemische Verhalten der einzelnen Komponenten einer festen Lösung ist entscheidend für das Ausmaß der Mischbarkeit. Je ähnlicher das Verhalten ist, desto mehr lösen sich die Stoffe ineinander. Die Eigenschaften fester Lösungen unterscheiden sich von denen der ineinander gelösten reinen Stoffe. So kann die Eigenschaft einer Mischphase zwischen denen der einzelnen Komponenten liegen. Als Beispiel sei hier die Bandlücke genannt, die sich in quasibinären Systemen wie ZnS/CdS stufenlos anhand der Zusammensetzung variieren lässt.

Das Lösen eines Stoffes in einem anderen, wie zum Beispiel das Dotieren von ZnS mit Silber-Ionen, kann zu völlig neuen Stoffeigenschaften führen. So tritt bei dergestalt dotiertem Zinksulfid das Phänomen der Lumineszenz auf, während reines ZnS solche Eigenschaften nicht aufweist.

Abbildung 12 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Das Dotieren der festen Lösung $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ mit Silber führt zur Lumineszenz der Mischphase. Durch Variation des Cadmium-Anteils in der Mischphase (dargestellt durch die Ziffern 1 bis 8) lässt sich die spektrale Energieverteilung der Mischphasen stufenlos verändern.

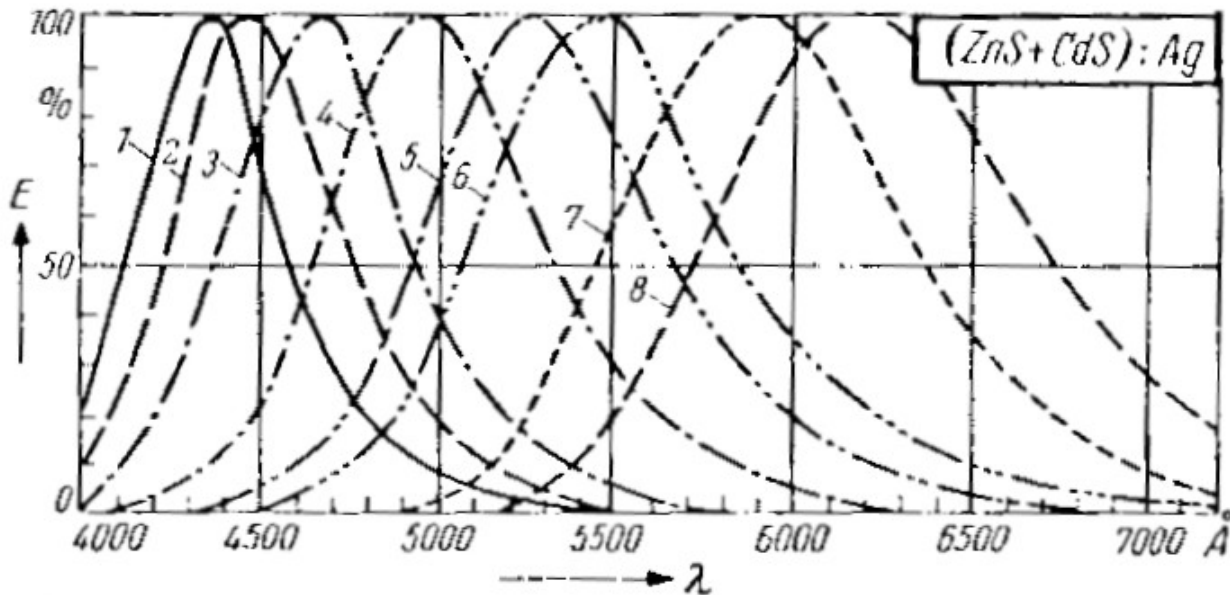


Abbildung 12: Spektrale Energieverteilung E von $(\text{ZnS}+\text{CdS})\text{:Ag}$ -Leuchtstoffen [2]

Um die speziellen Eigenschaften von festen Lösungen optimal nutzen zu können, ist die Kenntnis über die Mischbarkeit der reinen Komponenten des jeweiligen Systems hilfreich. Neben dem Experiment lassen sich auch durch einfache thermodynamische Betrachtungen qualitative Aussagen über den Grad der Mischbarkeit von Ionenverbindungen machen.

5.2 Thermodynamische Rechnungen

Wie in Abschnitt 5.1 erläutert, wird als Kriterium, in welchem Maß sich zwei Stoffe lösen, hauptsächlich der Ionenradius angesehen. Diese Argumentation folgt ausschließlich geometrischen Gesichtspunkten, was den physikalisch-chemischen Hintergrund des Mischungsverhaltens zweier Stoffe aber nur unzureichend beschreibt. Eine energetische Betrachtung der Mischphasen, wie sie im Folgenden durchgeführt wird, kann die tatsächlichen Gegebenheiten eines realen vorliegenden Systems viel umfassender erklären. Ziel der folgenden Rechnungen ist es, thermochemische Größen von Mischphasen zu erhalten und so Rückschlüsse auf das Verhalten der Mischphasen wie zum Beispiel Mischungslücken ziehen zu können. Grundlage hierfür sind experimentell zugängliche thermochemische Größen der Randphasen und empirisch bestimmte Gitterparameter der Mischphasen.

Das Vorgehen wird am Beispiel des Systems ZnS/ZnSe genauer erläutert.

5.2.1. Modellierung der Standardbildungsenthalpien

Die Standardbildungsenthalpien der Mischphasen werden mittels des BORN-HABER-Kreisprozesses berechnet. Dieser Prozess basiert auf dem Satz von HESS, nach dem die gesamte Energiebilanz für einen chemischen Vorgang unabhängig ist von dem Weg, auf dem das Produkt aus den Edukten gebildet wird. Schematisch zeigt Abbildung 13 dieses Vorgehen für reines ZnSe.

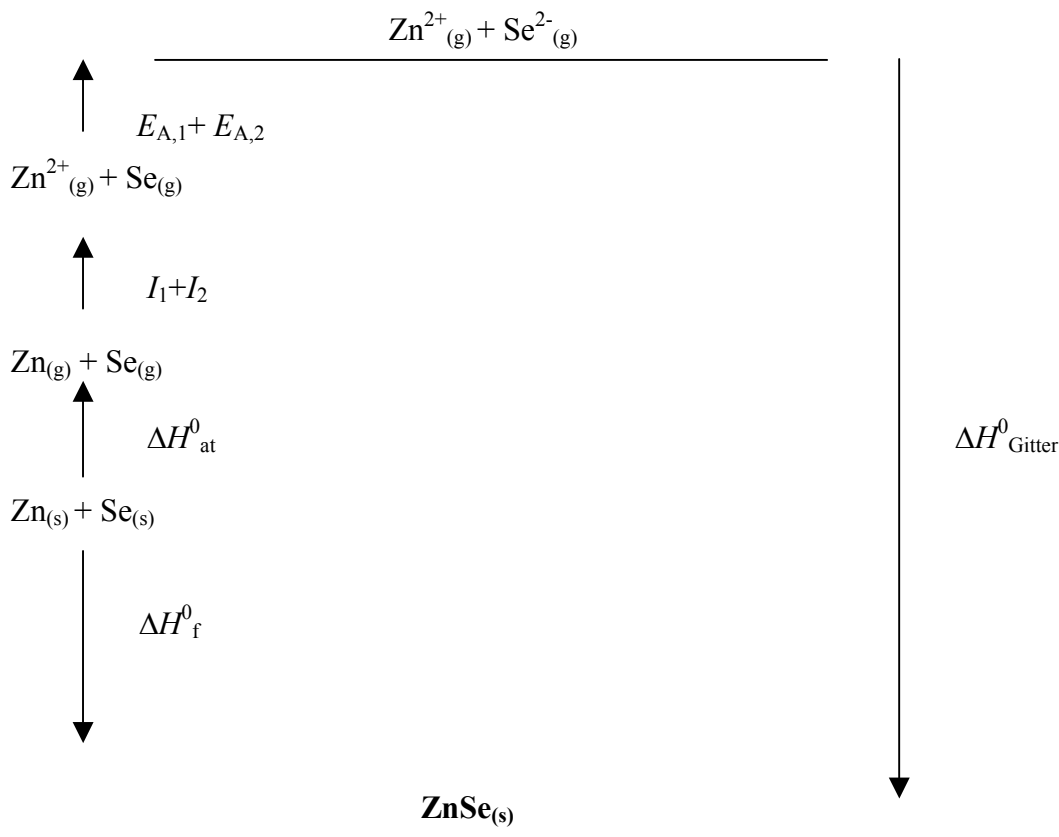


Abbildung 13: Born-Haber-Kreisprozess für ZnSe

Die Standardbildungsenthalpie für ZnSe ist bekannt, ebenso die Ionisierungs- und Atomisierungsenthalpien der einzelnen Atome. Bei den Elektronenaffinitäten, die sich in der Literatur finden, handelt es sich lediglich um geschätzte Werte. Die daraus resultierende Ungenauigkeit für weiterführende Betrachtungen wird durch einen Korrekturterm Δ kompensiert, der später noch genauer erläutert wird.

Die Gitterenergie lässt sich mithilfe der BORN-LANDÉ-Gleichung [2] berechnen.

$$E_G = N_A \cdot A \cdot \frac{z^+ \cdot e \cdot z^- \cdot e}{4\pi\epsilon_0 \cdot d_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \text{Gleichung 57}$$

N_A = AVOGADRO-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

A = MADELUNGSche Zahl

z^+ = Ladungszahl des Kations

z^- = Ladungszahl des Anions

e = elektrische Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

d_0 = Ionenabstand

n = BORNScher Abstoßungskoeffizient

n lässt sich für einzelne Ionen experimentell aus den Werten für die Kompressibilität von Ionenkristallen ermitteln. Der Wert für den Abstoßungskoeffizienten einer Ionenverbindung ergibt sich aus dem Durchschnitt der Werte der beteiligten Ionen (Beispiel $n(\text{ZnS}) = (9[\text{Zn}^{2+}] + 9[\text{S}^{2-}])/2 = 9$). Der Ionenabstand lässt sich aus den experimentell bestimmten Gitterkonstanten ableiten. Mit obiger Gleichung kann lediglich die Gitterenergie von Ionenkristallen bestimmt werden. Um die Gitterenthalpie zu erhalten, müssen weitere Annahmen getroffen werden.

Energie U und Enthalpie H unterscheiden sich durch die Volumenarbeit $p \cdot V$. Diese Differenz ist nur dann relevant, wenn an der Reaktion gasförmige Stoffe beteiligt sind. Es gilt

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad \text{Gleichung 58}$$

Kann ideales Verhalten der gasförmigen Reaktanden angenommen werden, so folgt

$$p \cdot \Delta V = \Delta v \cdot R \cdot T \quad \text{Gleichung 59}$$

Die Umrechnung von Gitterenergie in Gitterenthalpie mit $\Delta v = -2 \text{ mol}$ für die Bildung von Zinkselenid aus den gasförmigen Ionen ergibt, dass die Gitterenthalpie um $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner ist als die Gitterenergie. Aufgrund der Einbeziehung des idealen Gasgesetzes gilt dieser Wert für sämtliche 1:1-Ionenkristalle [3].

Da für die Randphasen sämtliche benötigten Enthalpien zugänglich sind, lässt sich für Zinkselenid die Abweichung von rein ionischen Verhältnissen ermitteln. Hierzu wird die Standardbildungsenthalpie über den Kreisprozess bestimmt und mit dem empirischen Wert verglichen. Hier ergibt sich eine Abweichung von $\Delta = 74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Korrekturterm Δ

beschreibt neben dem kovalenten Anteil der Bindungen auch Ungenauigkeiten von Werten einiger thermodynamischer Größen, die im Kreisprozess Verwendung finden. Zu nennen sind hier speziell die Elektronenaffinitäten.

Um nun die Standardbildungsenthalpien für die Mischphasen zu ermitteln, wird ein Anion angenommen, dessen thermochemische Größen sich aus einem linearen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und der Gewichtung der thermochemischen Größen der Randphasen ergeben. Am deutlichsten wird das am Beispiel der Gitterkonstanten. Nach VEGARD [4] existieren in bestimmten Systemen lineare Abhängigkeiten der Gitterkonstante eines Mischkristalls von seiner Zusammensetzung. Die VEGARDSche Regel gilt, wie Abbildung 14 verdeutlicht, auch für das System ZnS/ZnSe:

$$a(\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x) = a(\text{ZnS}) + (a(\text{ZnSe}) - a(\text{ZnS})) \cdot x(\text{ZnSe})$$

Gleichung 60

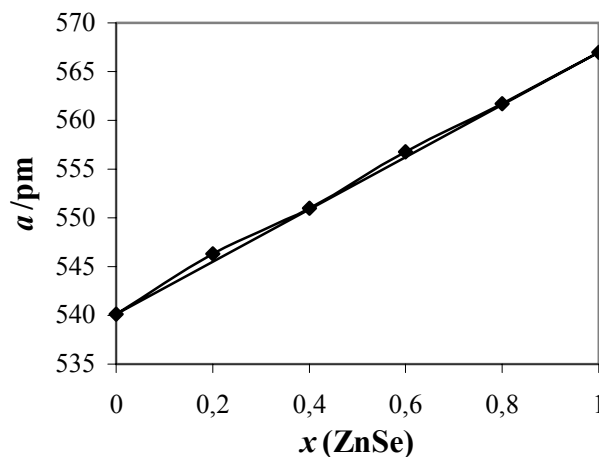


Abbildung 14: Gitterparameter a im System ZnS/ZnSe

Dieser lineare Zusammenhang wird auch auf alle anderen Größen wie Elektronenaffinität, Atomisierungsenthalpie, etc. angewendet. So ergibt sich beispielsweise eine Ionisierungsenergie I , die sich aus der gewichteten Summe von I_1 und I_2 zusammensetzt. Dabei wird auch die Abweichung Δ von dem idealen Ionenkristall berücksichtigt und entsprechend dem S:Se-Verhältnis in der Mischphase gewichtet. Die Bildungsenthalpie der Mischphase ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$\Delta H_{\text{at}}^0 + \Delta H_{\text{Gitter}}^0 - \Delta + I + E_{\Lambda} = \Delta H_{\text{f}}^0$$

Gleichung 61

5.2.2. Modellierung der Entropiewerte

Die Entropiewerte ergeben sich analog zu oben aus den über der Zusammensetzung gewichteten Entropiewerten der Randphasen:

$$S(\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x) = S(\text{ZnS}) + (S(\text{ZnSe}) - S(\text{ZnS})) \cdot x(\text{ZnSe}). \quad \text{Gleichung 62}$$

Zusätzlich muss die Mischungsentropie [5] berücksichtigt werden. Betrachtet man einen $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ -Kristall mit N Anionenplätzen, so existieren genau N Ionen, die auf diese Plätze verteilt werden müssen. Ist die Anzahl der Se-Ionen $x \cdot N$, so muss die Anzahl S^{2-} -Ionen $(1-x) \cdot N$ betragen, wobei x einen beliebigen Wert zwischen 0 und 1 annehmen kann. Die Anzahl der Möglichkeiten $x \cdot N$ Selenid-Ionen und $(1-x) \cdot N$ Sulfid-Ionen auf N Anionenplätzen zu verteilen ist ein Maß für die Konfigurationsentropie der Mischung

$$\text{Anzahl der Verteilungsmöglichkeiten } W = \frac{N!}{(x \cdot N)! \cdot [(1-x) \cdot N]!} \quad \text{Gleichung 63}$$

$$\Delta S_{\text{Mix}} = k_B \cdot \ln W = k_B \cdot \ln \left(\frac{N!}{(x \cdot N)! \cdot [(1-x) \cdot N]!} \right) \quad \text{Gleichung 64}$$

Mithilfe des STIRLINGSchen Theorems $\ln(N!) = N \cdot \ln(N) - N$ lässt sich Gleichung 64 vereinfachen zu folgender Formel für die Konfigurationsentropie:

$$\Delta S_{\text{Mix}} = -N \cdot k_B [x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)] \quad \text{Gleichung 65}$$

Wird die Zahl der Anionenplätze mit einem Mol angenommen, so ist N die AVOGADRO-Zahl und das Produkt $N \cdot k_B$ lässt sich ersetzen durch die Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Die Gesamtentropie der Mischphase setzt sich zusammen als Summe der gemittelten Entropie der Randphasen und der Mischungsentropie.

5.2.3. Modellierung der Werte für die freie Enthalpie

Zur Berechnung der freien Enthalpie für die Mischphasen wird sich der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung bedient:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gleichung 66}$$

Die Werte für Enthalpie und Entropie der Mischphase für Standardbedingungen sind wie oben dargestellt zugänglich. Die Temperaturabhängigkeit dieser thermodynamischen Größen lässt sich mithilfe der KIRCHHOFFSchen Sätze beschreiben:

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298} + a \cdot (T - 298) + b \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298^2)\right) + c \cdot 10^6 \cdot (298^{-1} - T^{-1}) + \\ d \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-6} \cdot (T^3 - 298^3) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 67}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_T = \Delta S_{298} + a \cdot \ln(T/298) + b \cdot 10^{-3} \cdot (T - 298) - \frac{1}{2} \cdot 10^6 \cdot c \cdot (T^{-2} - 298^{-2}) + \\ d \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-6} \cdot (T^2 - 298^2) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 68}$$

Die Koeffizienten der Wärmekapazität a , b , c , d für die Mischphase werden analog zu oben beschriebenem Prozedere aus den nach der Zusammensetzung gewichteten Koeffizienten der Randphasen gewonnen. Auf diesem Wege lässt sich die freie Enthalpie von Mischphasen für verschiedene Temperaturen bestimmen. Anhand der Nullpunktdurchgänge der genormten ΔG -Kurven für variierende Temperaturen lässt sich die Löslichkeitskurve eines quasibinären Systems, z.B. ZnS/ZnSe, bestimmen.

5.2.4 Modellierung der Mischungsenthalpie

Die Mischungsenthalpie lässt sich aus vorhandenen Phasendiagrammen für quasibinäre Systeme berechnen. Wie bereits oben erwähnt, lässt sich aus den Nulldurchgängen der ΔG -Kurven die Löslichkeitskurve bestimmen. Umgekehrt ist also an jedem Punkt der Löslichkeitskurve mit einer bestimmten Zusammensetzung und einer bestimmten Temperatur $\Delta G = 0$. Mithilfe der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (Gleichung 66) ergibt sich eine von der Zusammensetzung abhängige Mischungsenthalpie aus

$$\Delta H_{\text{mix}} = -T \cdot R \cdot [x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)]. \quad \text{Gleichung 69}$$

Eine weitere Möglichkeit, die Mischungsenthalpie zu bestimmen, liegt in den berechneten ΔH -Kurven. Die Abweichung dieses Kurvenverlaufs von dem linearen Zusammenhang zwischen Enthalpiewert der Randphasen und Zusammensetzung der Mischphase ergibt ebenfalls eine von der Zusammensetzung abhängige Mischungsenthalpie.

5.2.5 Modellierung der Aktivitäten

Nach dem RAOULTSchen Gesetz gilt für die Bildung von Mischphasen, dass die Summe der Aktivitäten 1 ergeben muss. Für die Aktivität einer Komponente i in einer Verbindung beziehungsweise in einer realen Mischung gilt folgende Gleichung [6]:

$$a_i = e^{-\frac{\Delta G_i}{R \cdot T}}$$

Gleichung 70

Zur Berechnung der Aktivität a_i muss die partielle molare freie Enthalpie ΔG_i der Komponente i in der Verbindung bekannt sein. Partielle molare Größen lassen sich aus den integralen Größen der Verbindungen beziehungsweise Mischungen durch die Methode der „Achsenabschnitte“ [7] bestimmen.

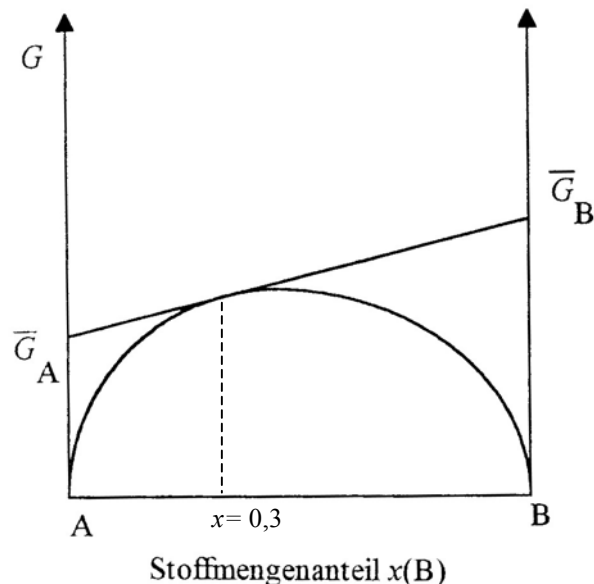


Abbildung 15: Bestimmung partieller molarer Größen nach der Methode der Achsenabschnitte

Um partielle Größen aus den integralen Größen der Mischung zu bestimmen, werden diese in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil x aufgetragen. Liegt ein System mit vollständiger

Mischbarkeit mit den Randphasen A und B vor, so ergibt sich die in Abbildung 15 dargestellte schematische Abhängigkeit. Wird bei einer bestimmten Zusammensetzung (hier $x(\text{B}) = 0,3$) eine Tangente an die Kurve der integralen freien Enthalpie angelegt, so ergibt sich die partielle freie Enthalpie \bar{G}_A in der Mischung aus dem Ordinatenabschnitt für den Stoffmengenanteil $x(\text{B}) = 0$. Von diesem Wert wird die partielle freie Enthalpie ΔG_A von reinem A abgezogen. G_B kann bestimmt werden aus dem Ordinatenabschnitt für $x(\text{B}) = 1$. Auch von diesem Wert muss die Größe ΔG_B von reinem B abgezogen werden.

5.2.6 Modellierung der Wechselwirkungsparameter

Nach dem Modell der regulären Lösung hängt die Mischungsenthalpie von dem Stoffmengenanteil x und von einem sogenannten Wechselwirkungsparameter Ω ab [8]. Die Mischungsenthalpie lässt sich demnach durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\Delta H_M^0 = \Omega \cdot x(1-x)$$

Gleichung 71

Mit dem Wechselwirkungsparameter findet sich eine Größe, die direkte Vergleiche zweier Systeme und ihres Verhaltens ermöglicht.

5.3 Ergebnisse der Modellrechnungen

Mit dem zuvor beschriebenen theoretischen Ansatz wurde eine Zahl von Systemen untersucht. Ein Problem in dem Vergleich der berechneten Daten zu experimentellen Werten liegt in der Tatsache begründet, dass nicht viele Phasendiagramme von quasibinären Mischphasen isotyper Verbindungen existieren. Während es viele Kationen gibt, die sich in ihrem chemischen Verhalten ähneln und somit ihre Verbindungen Mischphasen bilden können, ist die Zahl an Anionen, die chemische Ähnlichkeit haben, gering. Im Periodensystem beschränkt sich das vornehmlich auf die sechste und siebte Hauptgruppe.

Ein großer Teil der Phasendiagramme, die die zur Untersuchung notwendigen Kriterien erfüllen (z. B. Isotypie), beschreibt oxidische Mischphasen. Phasendiagramme von quasibinären Mischphasen mit zwei verschiedenen Anionen finden sich bei den Zinkchalkogeniden.

Die durchgeführten Untersuchungen erstrecken sich auf vier Gruppen von Systemen, auf die im Folgenden noch genauer eingegangen wird:

1. Zinkchalkogenide
2. Oxide der Erdalkalimetalle
3. Oxidische Mischphasen von Erdalkali- und Übergangsmetallen
4. Oxide von Übergangsmetallen

Es werden die Standardbildungsenthalpien sowie die freien Enthalpien der Systeme berechnet. Des Weiteren werden jeweils eine Löslichkeitskurve der Systeme sowie die temperaturabhängigen Aktivitätsverläufe der binären Randphasen erstellt.

5.3.1 Zinkchalkogenide

5.3.1.1 ZnS/ZnSe

Abbildung 16 zeigt die Standardbildungsenthalpien der Mischphasen im System ZnS/ZnSe. Die Werte folgen keinem linearen Zusammenhang zwischen Standardbildungsenthalpie und Stoffmengenanteil. Das System verhält sich also nicht ideal, die Mischungsenthalpie ist ungleich null.

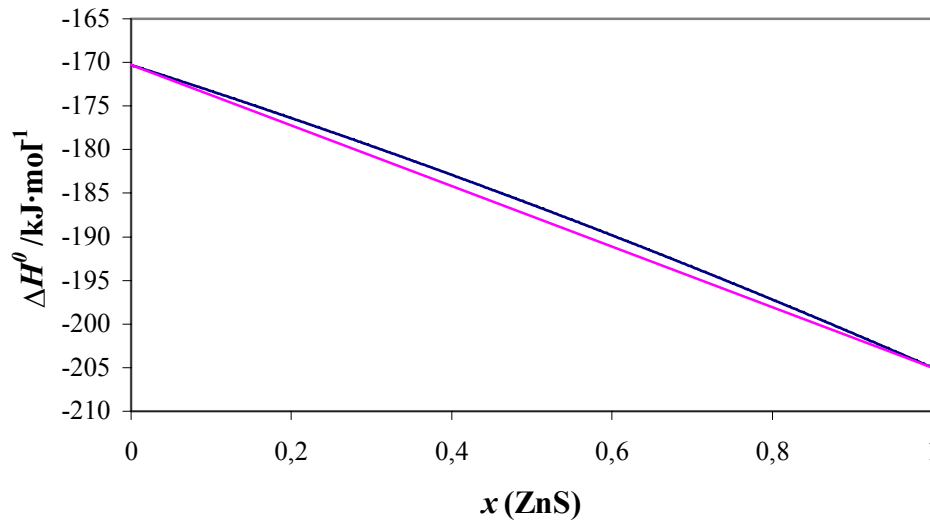


Abbildung 16: Standardbildungsenthalpien der Mischphasen im System ZnS/ZnSe

In Abbildung 17 ist die Mischungsenthalpie gegen den Stoffmengenanteil aufgetragen. Der symmetrische Kurvenverlauf deutet auf die chemische Ähnlichkeit von ZnS und ZnSe hin.

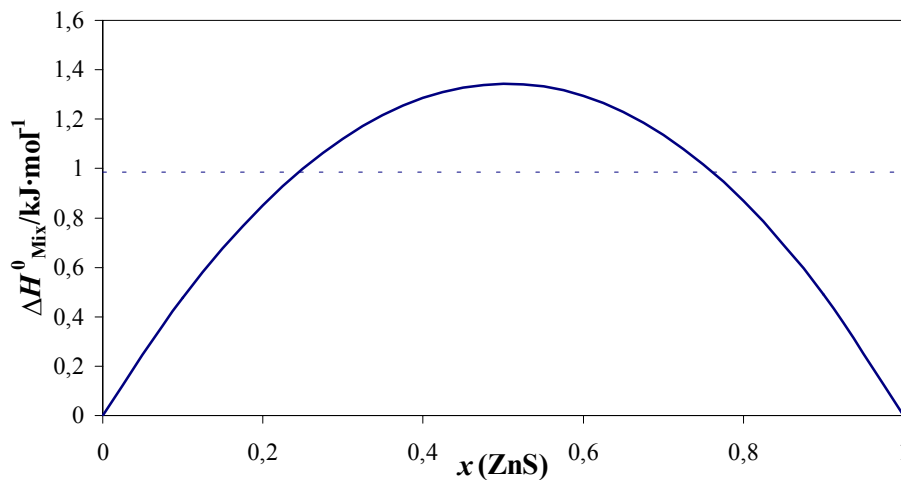


Abbildung 17: Mischungsenthalpien im System ZnS/ZnSe

Der gestrichelte Linie in Abbildung 17 repräsentiert den Mittelwert der Mischungsenthalpien für die verschiedenen Zusammensetzungen. Im Folgenden wird dieser Wert als ΔH_{Mix}^0 bezeichnet, als eine mittlere Mischungsenthalpie. Da die Mischungsenthalpie abhängig ist von der Zusammensetzung, enthält der Ausdruck ΔH_{Mix}^0 Aussagen über das gesamte System, ähnlich dem Wechselwirkungsparameter. Aus der Mischungsenthalpie lässt sich auch der Wechselwirkungsparameter Ω ermitteln. Für das System ZnS/ZnSe ergibt sich eine mittlere Mischungsenthalpie von

$$\Delta H_{\text{Mix}}^0 = 0,99 \text{ kJ/mol}$$

$$\Omega = 5,38 \text{ kJ/mol}$$

Die Betrachtung der freien Standardbildungsenthalpien der einzelnen Mischphasen und somit die freie Standardmischungsenthalpie über den gesamten Bereich bereits bei Raumtemperatur negativ. Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus der Literatur stammenden Phasendiagramm überein. Auch hier zeigt sich eine lückenlose Mischbarkeit im System ZnS/ZnSe.

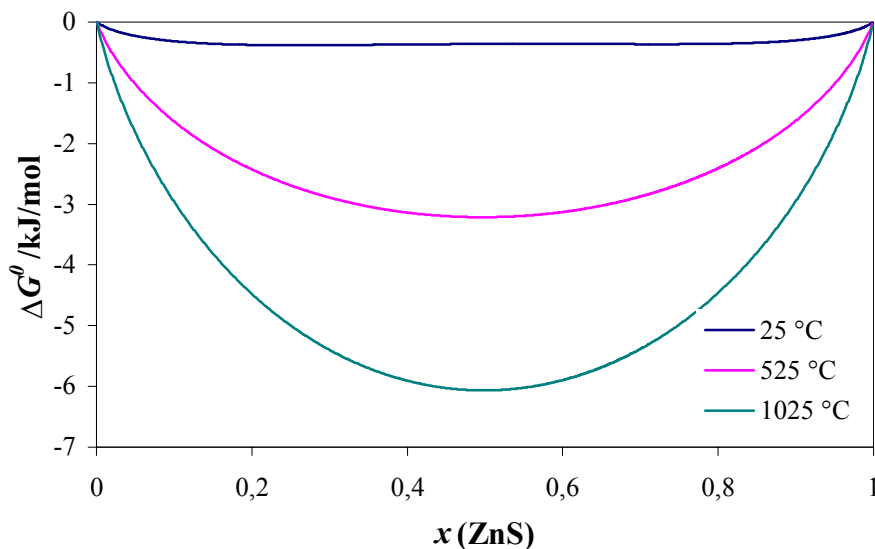


Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpien im System ZnS/ZnSe

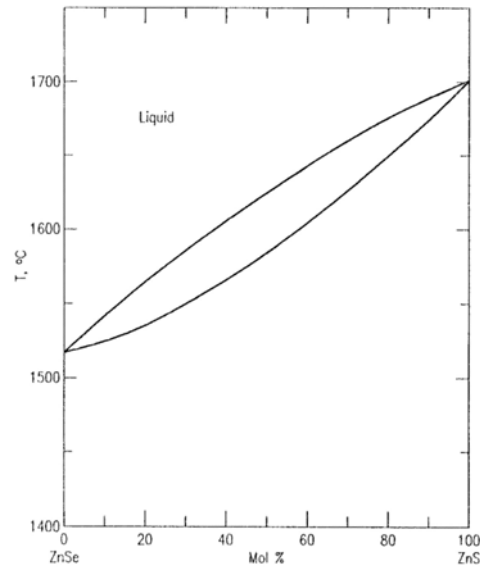


Abbildung 19: Phasendiagramm im System ZnS/ZnSe [9]

Abbildung 20 zeigt den berechneten temperaturabhängigen Verlauf der Aktivitäten von ZnS/ZnSe gegen die Mischphasenzusammensetzung. Mit steigender Temperatur nähern sich die Aktivitäten einem idealen Verhalten (gestrichelte Linie) an. In einem idealen System sind die Aktivitäten der Randphasen linear abhängig von ihrem Stoffmengenanteil der jeweiligen Mischphase.

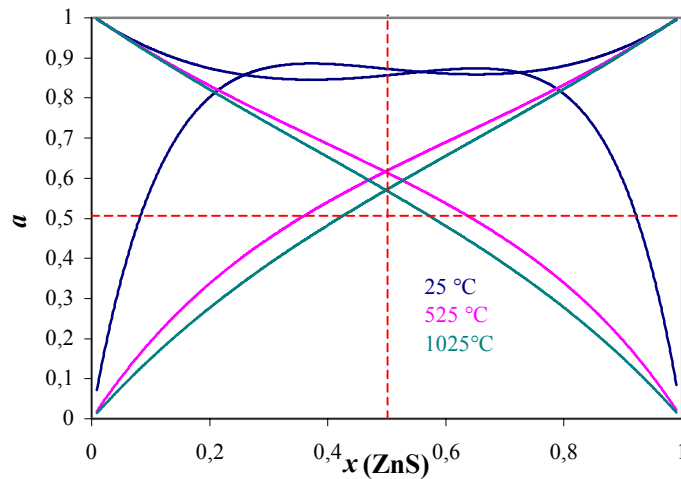


Abbildung 20: Temperaturabhängiger Verlauf der Aktivitäten im System ZnS/ZnSe

5.3.1.2 ZnS/ZnTe

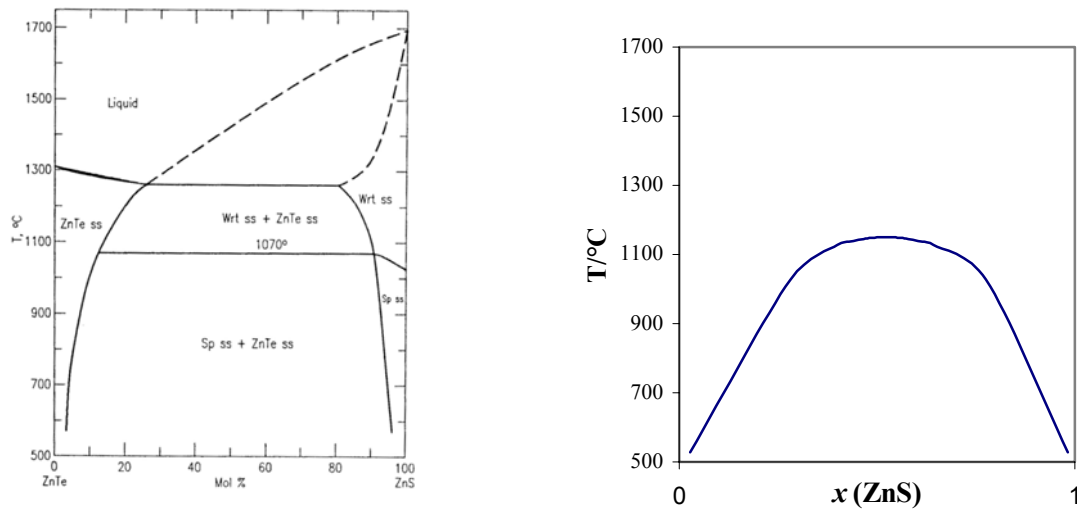


Abbildung 21: Phasendiagramm im System ZnS/ZnTe[10]; berechnete Löslichkeitskurve

Im System ZnS/ZnTe existiert eine breite Mischungslücke. Mittels der berechneten thermodynamischen Daten der Mischphasen lässt sich eine Löslichkeitskurve für das System ZnS/ZnTe erstellen. Wie Abbildung 21 verdeutlicht, stimmt diese mit dem aus der Literatur stammenden sehr gut überein.

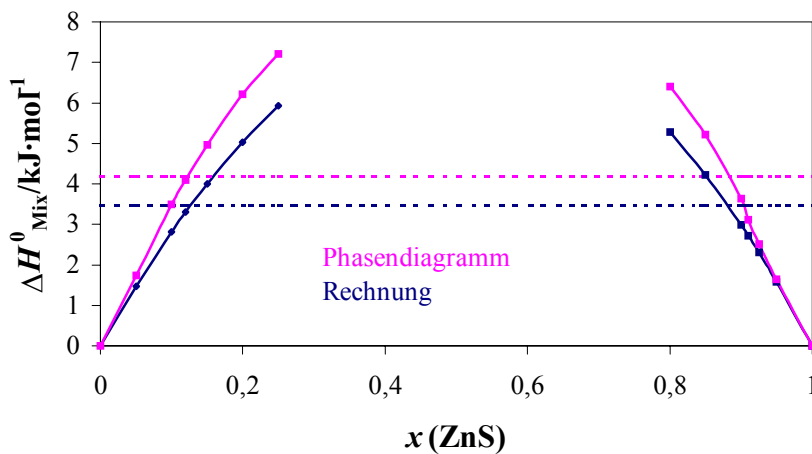


Abbildung 22: Mischungsenthalpien im System ZnTe/ZnS

Sowohl aus den berechneten thermodynamischen Daten als auch aus dem vorliegenden Phasendiagramm lassen sich die Mischungsenthalpien bestimmen. Hierbei ergibt sich eine Abweichung von lediglich 0,72 kJ/mol.

ΔH_{Mix}^0 (berechnet)	= 3,47 kJ/mol	$\Delta = 0,72$ kJ/mol
ΔH_{Mix}^0 (Phasendiagramm)	= 4,19 kJ/mol	
Ω (berechnet)	= 32,26 kJ/mol	$\Delta = 6,12$ kJ/mol
Ω (Phasendiagramm)	= 38,38 kJ/mol	

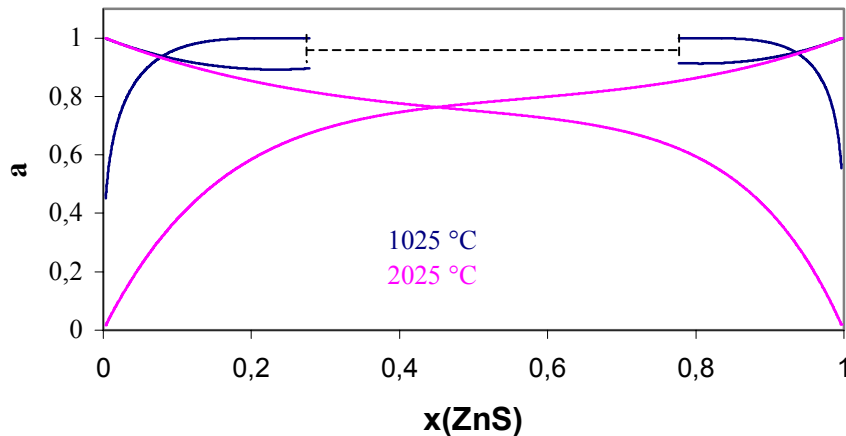


Abbildung 23: temperaturabhängiger Verlauf der Aktivitäten im System ZnTe/ZnS

Abbildung 23 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Aktivitäten von ZnTe und ZnS in den Mischphasen. Bei 1025 °C hat das System noch eine breite Mischungslücke. Die Aktivitäten von ZnS beziehungsweise ZnTe sind an der beiden Rändern der Mischungslücke verschieden. Für das chemische Potential einer der Randphasen in den Mischphasen α (Mischphase links von der Mischungslücke) beziehungsweise β (rechts von der Mischungslücke) gilt:

$$\mu_{\alpha} = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\alpha} \quad \text{Gleichung 72}$$

$$\mu_{\beta} = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\beta} \quad \text{Gleichung 73}$$

μ^0 ist für die jeweilige Randphase konstant. Das chemische Potential und somit die Aktivität dieser Randphase in α und β muss sich nun allerdings unterscheiden, da die chemische Umgebung unterschiedlich ist.

5.3.2 Oxide der Erdalkalimetalle

5.3.2.1 MgO/CaO

Das Phasendiagramm des Systems MgO/CaO [11] zeigt eine breite Mischungslücke. Eine Mischungslücke für dieses Systems ergibt sich auch bei der berechneten Löslichkeitskurve. Hierbei tritt allerdings die vollständige Mischbarkeit bei um etwa 700 °C niedrigeren Temperaturen, bei etwa 1 700 °C ein. Dies spiegelt sich auch bei den Mischungsenthalpien wider:

$$\Delta H_{\text{Mix}}^0(\text{berechnet}) = 3,34 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Mix}}^0(\text{Phasendiagramm}) = 5,59 \text{ kJ/mol.}$$

Die Abweichung von 2,25 kJ/mol macht die Unterschiede in den Kurvenverläufen deutlich. Gleiches gilt für die Wechselwirkungsparameter. Es ergeben sich folgende Werte mit einer Differenz von 32,51 kJ/mol:

$$\Omega(\text{berechnet}): = 45,36 \text{ kJ/mol}$$

$$\Omega(\text{Phasendiagramm}) = 77,87 \text{ kJ/mol.}$$

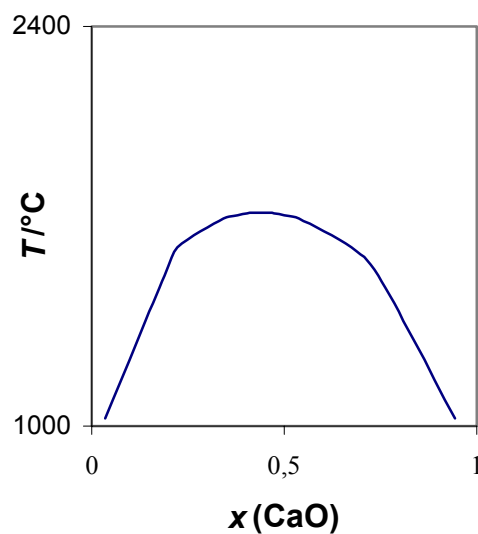
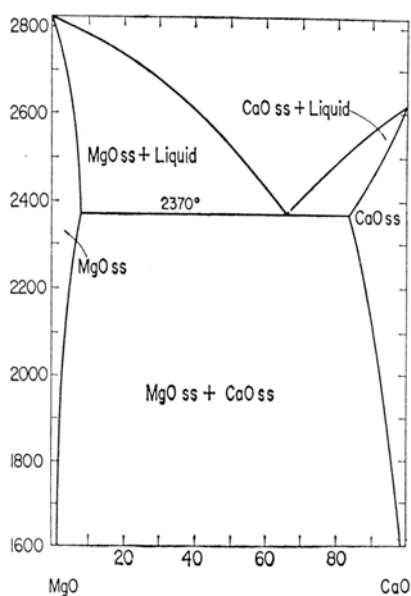


Abbildung 24: Phasendiagramm im System MgO/CaO; berechnete Löslichkeitskurve

5.3.3 Oxidische Mischphasen von Erdalkali- und Übergangsmetallen

5.3.3.1 MnO/CaO

Das Phasendiagramm des Systems MnO/CaO [12] zeigt eine vollständige Mischbarkeit bei einer Temperatur von 1 800 °C. Die mittels des Simulationsprogramms ermittelte Löslichkeitskurve steht mit diesem Sachverhalt in Einklang. So ergibt sich hier eine vollständige Mischbarkeit ab etwa 750 °C. Es wird eine mittlere Mischungsenthalpie von 4,02 kJ/mol sowie ein Wechselwirkungsparameter Ω von 22,97 kJ/mol erhalten.

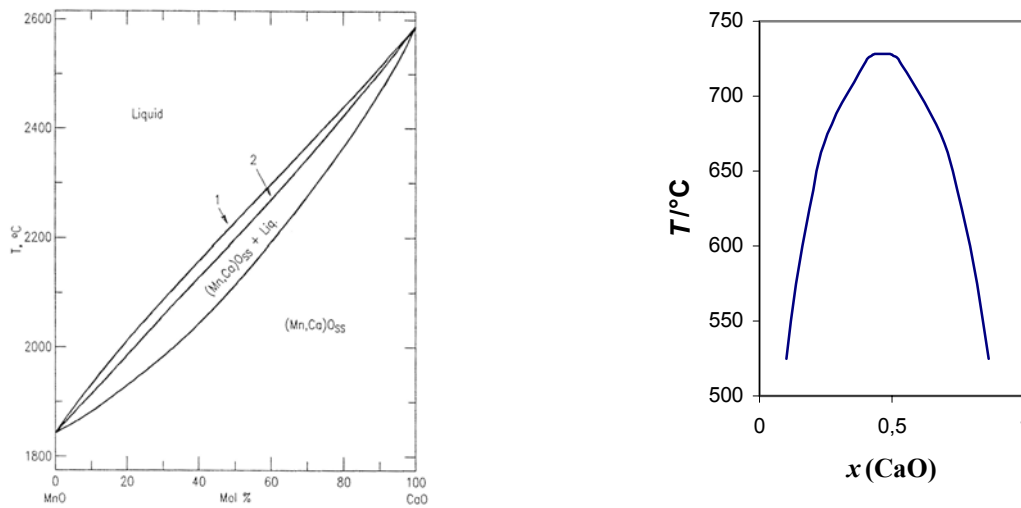


Abbildung 25: Phasendiagramm im System MnO/CaO; berechnete Löslichkeitskurve

5.3.3.2 CoO/CaO

Im Phasendiagramm des Systems CoO/CaO [13] existiert eine sehr breite Mischungslücke. Diese ergibt sich auch aus der berechneten Löslichkeitskurve. Allerdings liegt der Punkt vollständiger Mischbarkeit hier um etwa 500 °C höher als im Phasendiagramm. Diese Abweichung spiegelt sich auch bei den Mischungsenthalpien wider:

$$\Delta H_{\text{Mix}}^0(\text{berechnet}) = 7,23 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Mix}}^0(\text{Phasendiagramm}) = 5,34 \text{ kJ/mol}$$

Die Abweichung von 1,89 kJ/mol macht die Unterschiede in den Kurvenverläufen deutlich. Gleiches gilt für die Wechselwirkungsparameter. Es ergeben sich folgende Werte mit einer Differenz von 11,96 kJ/mol:

$$\Omega(\text{berechnet}): = 55,29 \text{ kJ/mol}$$

$$\Omega(\text{Phasendiagramm}) = 43,33 \text{ kJ/mol.}$$

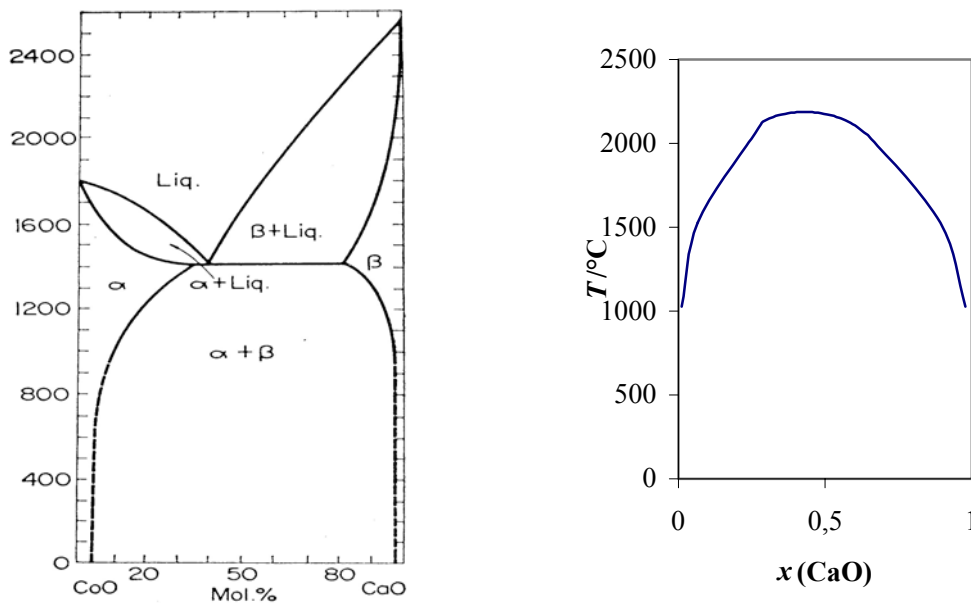


Abbildung 26: Phasendiagramm im System CoO/CaO; berechnete Löslichkeitskurve

5.3.3.3 NiO/MgO

Laut Phasendiagramm [14] ist das System MgO/NiO im Temperaturbereich zwischen den Schmelzpunkten der beiden binären Oxide lückenlos mischbar. Gleiche Ergebnisse liefert das Simulationsprogramm.

Die vollständige Mischbarkeit spiegelt sich auch in einem relativ kleinen Wert für die Mischungsenthalpie wider. Es wird ein Wert von 1,77 kJ/mol errechnet. Die Rechnung ergibt für den Wechselwirkungsparameter einen Wert von 10,11 kJ/mol.

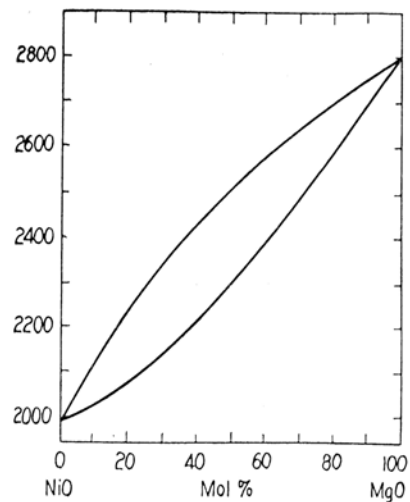


Abbildung 27: Phasendiagramm im System NiO/MgO

5.3.3.4 NiO/CaO

Auch in dem System NiO/CaO existiert eine Mischungslücke, wie das Phasendiagramm [15] zeigt. Die berechnete Löslichkeitskurve zeigt, wie im System CoO/CaO, eine vollständige Mischbarkeit erst bei einer um einige Hundert °C höheren Temperatur. Diese Unterschiede werden auch in den Werte für die Mischungsenthalpien deutlich:

$$\Delta H_{\text{Mix}}^0(\text{berechnet}) = 10,42 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Mix}}^0(\text{Phasendiagramm}) = 6,82 \text{ kJ/mol}$$

Die Abweichung von 3,6 kJ/mol macht die Unterschiede in den Kurvenverläufen deutlich. Gleiches gilt für die Wechselwirkungsparameter. Es ergeben sich folgende Werte mit einer Differenz von 24,84 kJ/mol:

$$\Omega(\text{berechnet}) = 75,27 \text{ kJ/mol}$$

$$\Omega(\text{Phasendiagramm}) = 50,40 \text{ kJ/mol.}$$

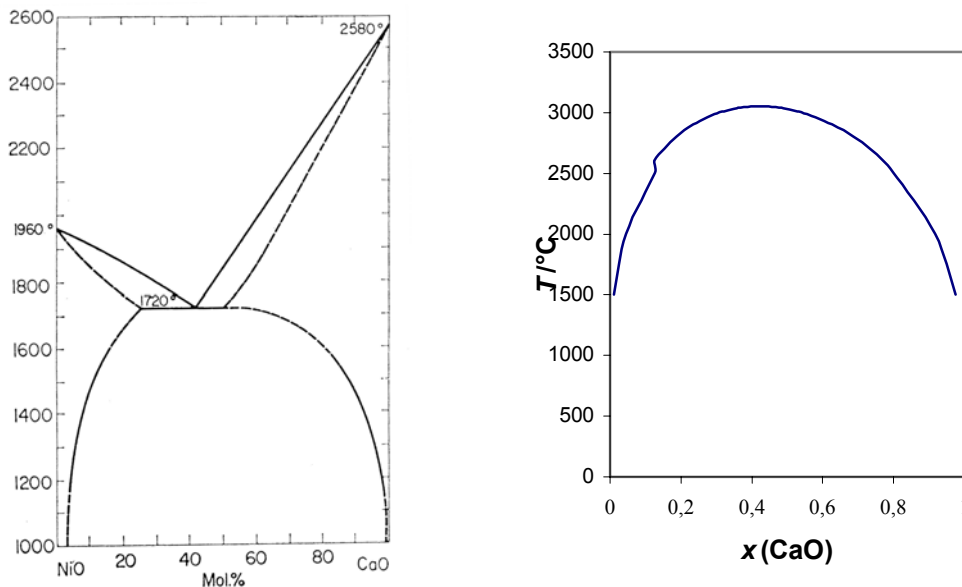


Abbildung 28: Phasendiagramm im System NiO/CaO; berechnete Löslichkeitskurve

5.3.3.5. MnO/MgO

Aus dem Phasendiagramm [16] des Systems MnO/MgO ist eine lückenlose Mischbarkeit abzulesen. Auch das Simulationsprogramm errechnet eine lückenlose Mischbarkeit. Es ergeben sich relativ kleine Werte sowohl für die Mischungsenthalpie ($\Delta H_{\text{Mix}}^0 = 0,64 \text{ kJ/mol}$) als auch für den Wechselwirkungsparameter ($\Omega = 3,69 \text{ kJ/mol}$).

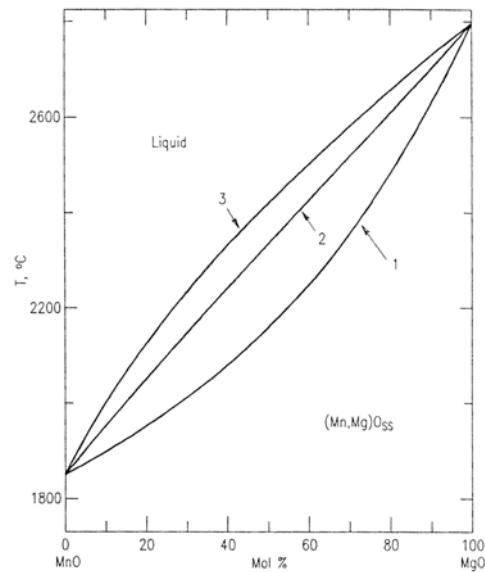


Abbildung 29: Phasendiagramm im System MnO/MgO

5.3.4 Oxide von Übergangsmetallen

5.3.4.1 MnO/CoO

Das Phasendiagramm des Systems MnO/CoO [17] ergibt sich eine lückenlose Mischbarkeit. Auch das Simulationsprogramm berechnet eine lückenlose Mischbarkeit. Daraus ergeben sich naturgemäß kleine Werte sowohl für die Mischungsenthalpie ($\Delta H_{\text{Mix}}^0 = 1,24 \text{ kJ/mol}$) als auch für den Wechselwirkungsparameter ($\Omega = 7,06 \text{ kJ/mol}$).

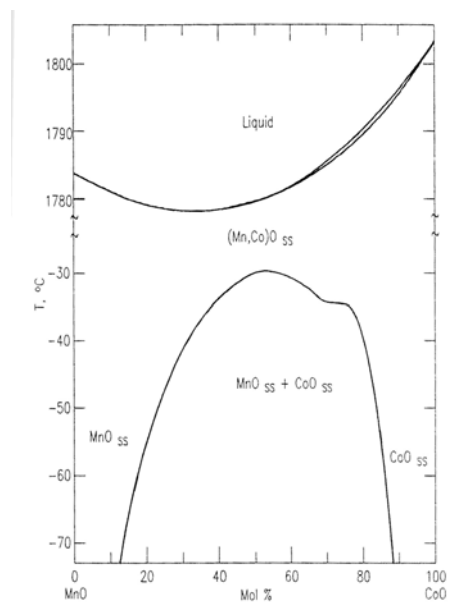


Abbildung 30: Phasendiagramm im System MnO/CoO

5.3.4.2 NiO/CoO

Das Phasendiagramm [18] des Systems NiO/CoO zeigt eine lückenlose Mischbarkeit. Diese Tatsache ist auch auf Grund der chemischen Ähnlichkeit der beiden Kationen zu erwarten. Das Simulationsprogramm liefert ein dem entsprechendes Ergebnis. Die lückenlose Mischbarkeit ist im Einklang mit kleinen Werten sowohl für die Mischungsenthalpie ($\Delta H_{\text{Mix}}^0 = 0,27 \text{ kJ/mol}$) als auch für den Wechselwirkungsparameter ($\Omega = 1,55 \text{ kJ/mol}$).

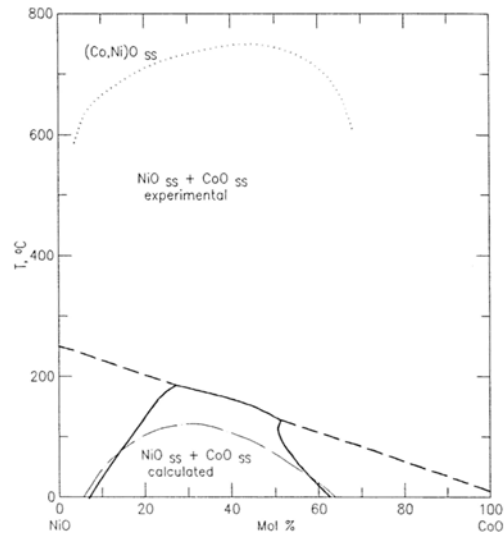


Abbildung 31: Phasendiagramm im System NiO/CoO

5.4 Vergleichende Rechnungen

Oben erläuterte Rechnungen können aufgrund der getroffenen Annahmen (z.B. BORN-HABER-Kreisprozess) lediglich für ideale Ionenkristalle hinreichend gute Ergebnisse liefern. So ist die BORNsche Abstößung in der BORN-LANDÉ-Gleichung auch nur eine grobe Näherung der tatsächlich auftretenden Repulsionskräfte. Es können mit dem BORN-HABER-Ansatz nur Mischbarkeiten von binären, isotypen Verbindungen berechnet werden. Ein weiterer zu berücksichtigender Punkt liegt in der Tatsache, dass kovalente Bindungsanteile im vorliegenden Modell nicht explizit berechnet werden können. Sie finden lediglich im Korrekturterm Δ Berücksichtigung.

In vergleichenden Rechnungen wurde das eben erläuterte Modell sowohl mit molekülmechanischen (GULP) als auch mit quantenchemischen (CRYSTAL03) Ansätzen verglichen.

5.4.1 Das Modellsystem ZnS/ZnSe

Um die Ergebnisse des oben erläuterten Modells mit anderen Ansätzen zu vergleichen, wurde als Modellsystem das quasibinäre System $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ verwendet. Um die Rechnungen mit experimentellen Daten vergleichen zu können, wurden verschiedene Kristalle des Systems $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ synthetisiert. Es wurden mittels chemischen Transports ($900\text{ °C} \rightarrow 800$, Transportmittel: Iod) Kristalle folgender Zusammensetzung dargestellt: ZnSe, $\text{ZnS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$, $\text{ZnS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$, $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$, $\text{ZnS}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$, $\text{ZnS}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ und ZnS.

5.4.1.1 experimentelle Befunde

Sowohl bei GULP als auch bei CRYSTAL03 dienen experimentelle Befunde dazu, bestimmte Parameter anhand dieser Daten zu optimieren und die Güte der Methoden zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden im System sowohl die Gitterparameter als auch die Bandlücken experimentell bestimmt.

Die Gitterparameter folgen wie erwartet der VEGARDSchen Regel, wie Abbildung 32 verdeutlicht:

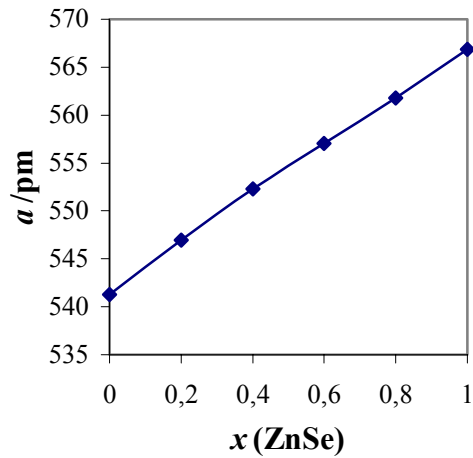


Abbildung 32: Gitterparameter a im System ZnS/ZnSe

Die Bandlücken wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Abbildung 33 zeigt die UV/VIS-Spektren der einzelnen Mischphasen:

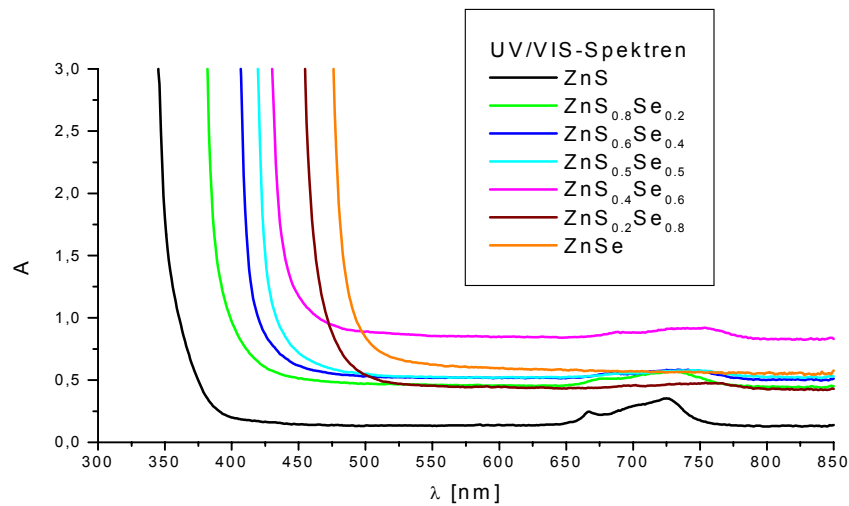


Abbildung 33: UV/VIS-Spektren der Mischphasen im System ZnS/ZnSe

Anhand dieser Spektren lässt sich die Energie der Bandlücke bestimmen, wie folgende Abbildung verdeutlicht:

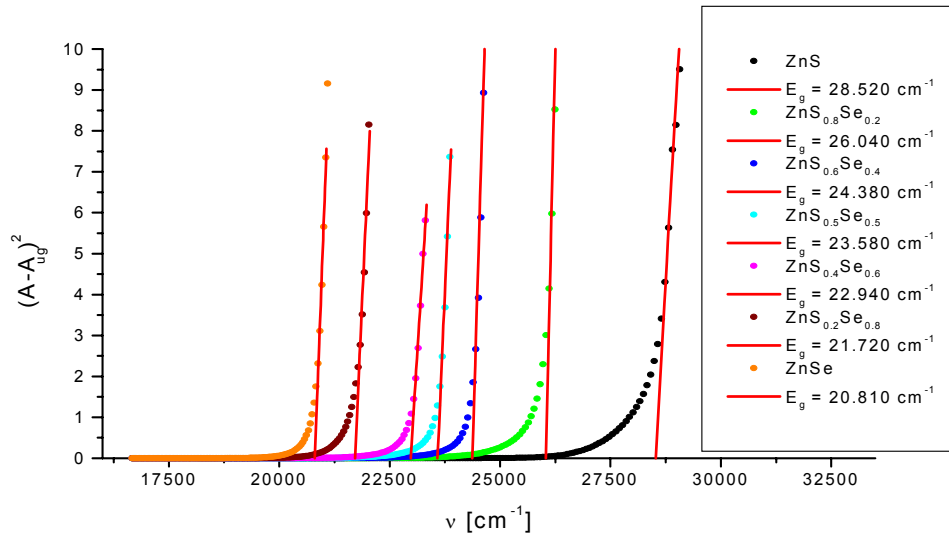


Abbildung 34: Ermittlung der Bandlücken von Mischphasen im System ZnS/ZnSe

Tabelle 1 fasst die experimentellen Befunde der einzelnen Mischphasen zusammen:

Tabelle 1: experimentelle Befunde der Mischphasen im System ZnS/ZnSe

Verbindung	a/pm	$E_{\text{band gap}}/\text{eV}$
ZnS	541,25	3,45
ZnS _{0,8} Se _{0,2}	546,97	3,23
ZnS _{0,6} Se _{0,4}	552,29	3,02
ZnS _{0,5} Se _{0,5}	554,37	2,92
ZnS _{0,4} Se _{0,6}	557,04	2,85
ZnS _{0,2} Se _{0,8}	561,81	2,69
ZnSe	556,87	2,58

5.4.2 Berechnungen mit GULP

Die folgenden Rechnungen gehen aus von einer 4,4,4-Superzelle mit Sphalerit-Struktur:

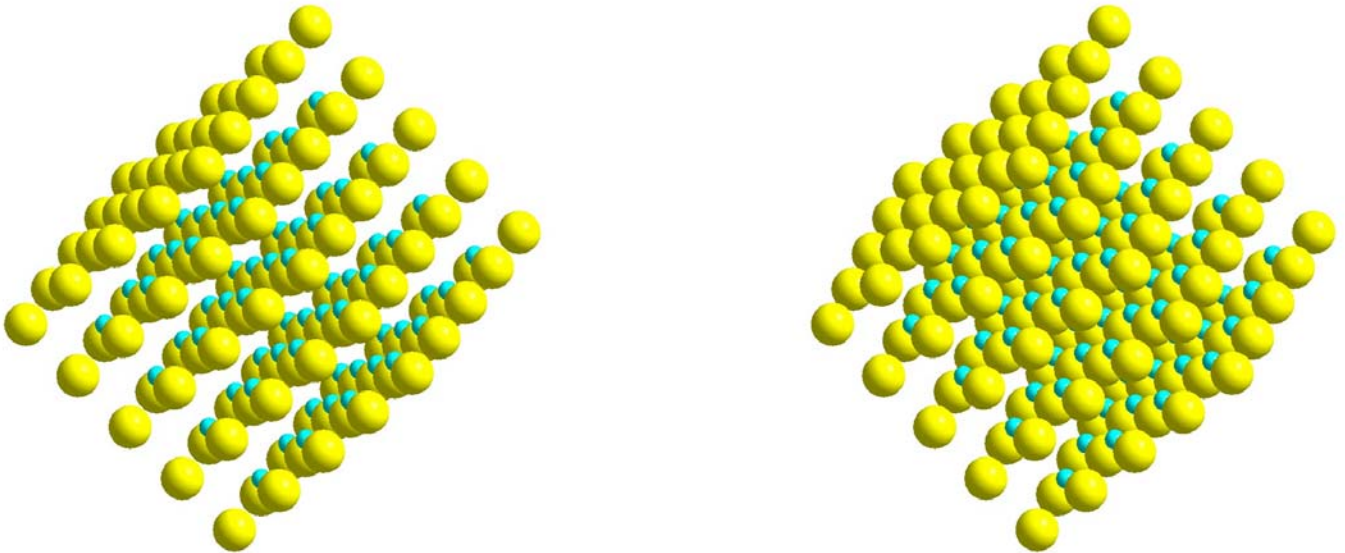


Abbildung 35: Stereobild der 4,4,4-Superzelle von ZnS

Aus der Literatur [19] ist ein Parametersatz (cutoff distance: 12 Å) für reines ZnS bekannt.

Tabelle 2: Parameter für das Buckingham-Potential

	S-S	Zn-S
A/eV	1200	528,889
r/Å	0,1479	0,411
C/eV·Å	120	0

Tabelle 3: Parameter für das Dreikörperpotential

Kraftkonstante/eV·rad ⁻²	0,713
Winkel	109,47°

Tabelle 4: Kraftkonstanten des Shell-Modells

	S-S	Zn-S
k_{cs} (eV·Å ⁻²)	16,86	2,181

Dieser wurde zunächst auf die 4,4,4-Superzelle übertragen und optimiert. Da für ZnSe keine Parameter vorlagen, wurden die Parameter des ZnS als Ausgangspunkt für die Optimierung gewählt. Auch nach der Optimierung war der Parametersatz annähernd identisch mit dem des ZnS. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass es sich bei dem System ZnS/ZnSe um ein nahezu ideales System handelt, da Schwefel und Selen neben ähnlichen Ionenradien (160 bzw. 170 pm) auch ähnliche Wechselwirkungsparameter besitzen. Die Abweichungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 5: Wechselwirkungsparameter bei Einbeziehung von ZnSe

	Zn-Se	S-Se	Se-Se
A/eV	635,249		
C/eV·Å		120,15	120,298

Die für das Dreikörperpotential benötigten Atomabstände ergeben sich aus dem vorgegebenen Winkel von $109,47^\circ$ und den Gitterkonstanten von ZnS [20] ($a = 540,6$ pm) beziehungsweise ZnSe [21] ($a = 566,9$ pm).

Die 4,4,4-Superzelle enthält 256 Anionenplätze. Auf diesen wurden in den Rechnungen sukzessive Schwefelatome durch Selenatome ersetzt. Der Selengehalt wurde also pro Substitutionsschritt in 0,4 %-Schritten erhöht. Keine Berücksichtigung dabei fand die Konfiguration. Durch Rechnungen mit verschiedenen Konfigurationen für eine Mischphase mit festem S/Se-Verhältnis wurde geprüft, wie groß die Differenzen der durch verschiedene Konfigurationen bedingten unterschiedlichen Werte für die Gitterenergie sind. Dafür wurden für jede Zusammensetzung der Mischphase ($x(\text{ZnS}) = 0 \dots 1$, Schrittweite 0,1) 20 willkürliche Konfigurationen berechnet. So ergeben sich beispielsweise für die Mischphase mit der Zusammensetzung $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ Abweichungen in der Gitterenergie von bis zu 1,02 kJ/mol zwischen verschiedenen Konfigurationen. Diese Differenzen zwischen dem größten und dem kleinsten Energiebetrag, der sich für verschiedene Konfigurationen eines bestimmten Selen-Anteils ergab, sind in dem folgenden Diagramm als senkrechte rote Balken dargestellt.

Zunächst wurde überprüft, inwieweit die durch obige Rechnung ermittelten Gitterenergien von den durch GULP berechneten Werte abweichen. Da erfahrungsgemäss die von GULP berechneten Absolutwerte von Energie nicht mit experimentellen Daten zu vergleichen sind, wurde eine normierte Darstellung gewählt, in der lediglich die Abweichung der berechneten Gitterenergie von einem linearen Anwachsen aufgetragen ist.

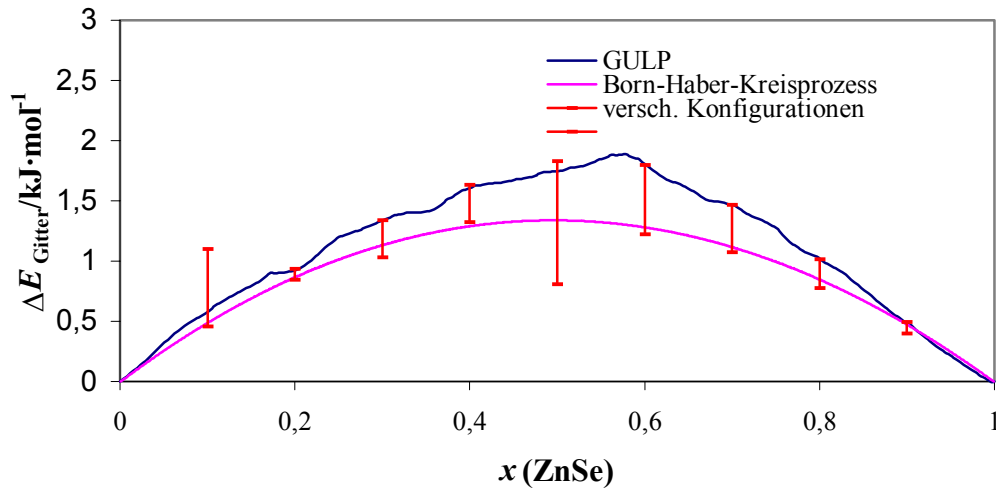


Abbildung 36: Gitterenergien im System $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$

Wie aus Abbildung 36 zu entnehmen ist, sind die Werte aus dem oben beschriebenen Rechnungen denen aus GULP stammenden ähnlich. Die Abweichung ist im Bereich einer 50:50-Mischung am größten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei einem Schwefel-Selen-Verhältnis von 1:1 die Anzahl der Konfigurationen und damit die Schwankungen der Werte für die Gitterenergie bei dieser Zusammensetzung am Größten ist. Die durch den BORN-HABER-Ansatz berechneten Gitterenergien liegen innerhalb der auf den verschiedenen Konfigurationen basierenden Schwankungen.

Wird nur die energetisch günstigste Konfiguration berücksichtigt, so ergibt sich das in Abbildung 36 dargestellte Bild.

Damit liefert der relativ einfache Ansatz mit der BORN-LANDÉ-Gleichung ähnliche Werte wie ein Simulationsprogramm, das um ein Vielfaches komplexer ist.

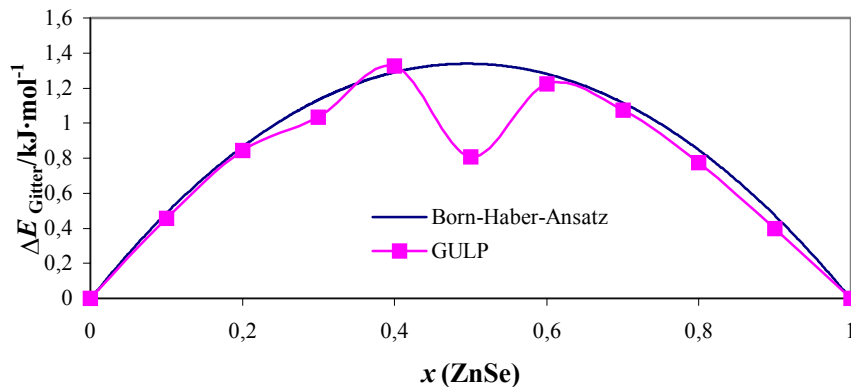


Abbildung 37: Vergleich der Gitterenergien

Um den Einfluss der Kovalenz auf die Werte der Gitterenergien zu prüfen, wurden mit GULP Rechnungen zur Gitterenergie ohne Berücksichtigung des Dreikörperpotentials durchgeführt. Wie bereits oben erwähnt, ist der Anteil dieses Potentials an der Gitterenergie für ionische Verbindungen vernachlässigbar klein.

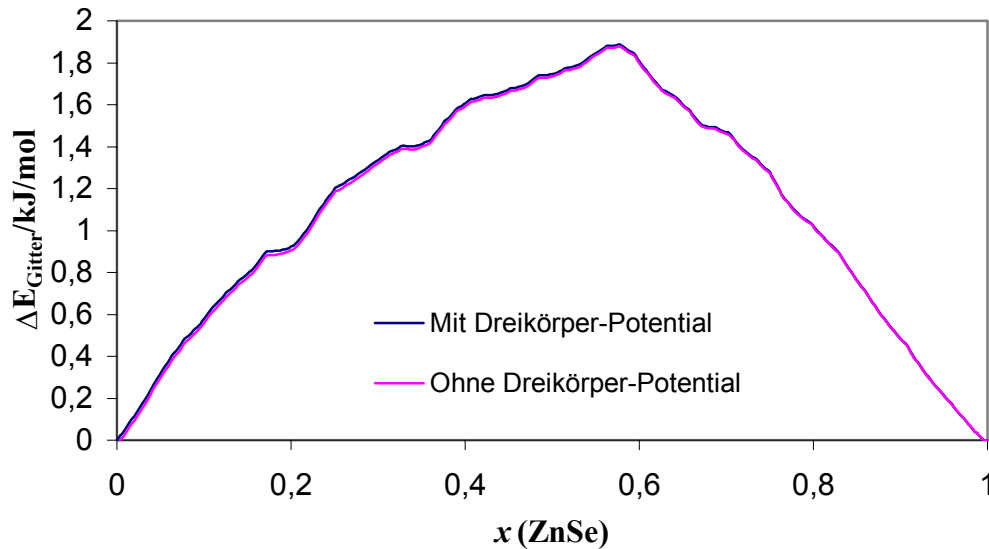


Abbildung 38: GULP-Rechnungen zur Gitterenergie im System $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ mit/ohne Berücksichtigung des Dreikörper-Potentials

Abbildung 38 zeigt deutlich, dass die Gitterenergie praktisch nicht vom Dreikörperpotential abhängt. Das auf dem Born-Haber-Kreisprozess basierende Simulationsmodell ist in der Lage, auch ohne die explizite Behandlung des Kovalenzanteils das System hinreichend gut zu beschreiben.

5.4.2 Rechnungen mit CRYSTAL03

Aufgrund des erhöhten Rechenaufwands wurde für die Rechnungen mit CRYSTAL03 eine 2,2,2-Superzelle verwendet. Die für die Rechnungen verwendeten Basissätze finden sich im Anhang. Anhand der experimentellen Werte einiger physikalische Eigenschaften (Gitterparameter a , Bandlücke $E_{\text{band gap}}$, Bulk Modulus B_0 , Kohäsionsenergie E_{cohesion}) der Festkörper ZnS und ZnSe wurde die Verwendbarkeit verschiedener quantenchemischer Verfahren geprüft.

Aufgrund der Erfahrungen an Oxiden wurde sich dabei auf die HARTREE-FOCK-Dichtefunktional-Hybridmethode HFPW und das Dichtefunktional nach Perdew und Wang PWGGA beschränkt [22].

Vorangegangene Rechnungen mit anderen Hybridmethoden [23] wurden den aktuellen CRYSTAL03-Rechnungen gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse der Crystal-Rechnungen für reines ZnS

Methode	a /pm	B_0 /GPa	E_{cohesion} /kJ·mol⁻¹	$E_{\text{band gap}}$ /eV
HFPW	544,8	88,6	-580	3,86
PWGGA	546,9	74,0	-567	2,38
LAPW ^[23]	534,8	90,6		
Experiment	540,6^[24]	77,1^[25]	-608^[26]	3,66^[26]

Tabelle 7: Ergebnisse der Crystal-Rechnungen für reines ZnSe

Methode	a /pm	B_0 /GPa	E_{cohesion} /kJ·mol⁻¹	$E_{\text{band gap}}$ /eV
HFPW	569,8	62,01	-502	3,37
PWGGA	573,6	56,26	-487	1,89
LAPW ^[23]	560,8	74,0		
FLAW ^[27]	554,4	72,44		
NAO ^[27]	566,6	62,45		
FP-LAPW(LDA) ^[28]	557,8	71,84		
FP-LAPW(GGA) ^[28]	574,1	56,68		
Experiment	566,9^[29]	62,00^[25]	-515^[30]	2,67^[26]

Für das reine ZnS ergeben sich mit der Hybridmethode HFPW für a , E_{cohesion} und $E_{\text{band gap}}$ die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Diese Methode liefert auch für das ZnSe hinreichend gute Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde diese Hybridmethode zur Berechnung der Mischphasen verwendet. Da als Grundlage der Rechnungen eine 2,2,2-Superzelle mit acht Formeleinheiten diente, wurde im System ZnS_{1-x}Se_x sukzessiv Schwefel durch Selen in Schrittwerten von 0,125 substituiert. Dabei wurden unterschiedliche Konfigurationen gewählt. Wie bereits bei den GULP-Rechnungen beobachtet, zeigten sich auch hier Abhängigkeiten der Energie von der Konfiguration. Diese Schwankungen sind allerdings gering, so dass sie keine weitere Berücksichtigung fanden. Es wurden die

Gitterkonstante a , die Kohäsionsenergie sowie die Bandlücken der einzelnen Mischphasen berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse der CRYSTAL-Rechnungen für die Mischphasen im System ZnS/ZnSe

Verbindung	1.1.1.1.1 a 1.1.1.1.2 / pm	$E_{\text{band gap}}$ /eV	E_{cohesion} /kJ·mol ⁻¹
ZnS	544,8	3,86	-580
ZnS _{0,875} Se _{0,125}	548	3,7	-576
ZnS _{0,75} Se _{0,25}	551,5	3,54	-565
ZnS _{0,625} Se _{0,375}	555	3,45	-555
ZnS _{0,5} Se _{0,5}	557,6	3,45	-544
ZnS _{0,375} Se _{0,625}	560,8	3,29	-533
ZnS _{0,25} Se _{0,75}	563,5	3,37	-523
ZnS _{0,125} Se _{0,875}	565,9	3,29	-513
ZnSe	569,8	3,37	-502

Der Vergleich der berechneten Gitterkonstanten mit den experimentellen Werten bietet die Möglichkeit zu überprüfen, inwieweit die Methode HFPW in der Lage ist, die geometrischen Gegebenheiten des Systems zu beschreiben. Obgleich die Absolutwerte voneinander abweichen, zeigt sich ein annähernd paralleler, linearer Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Selengehalt der Mischphasen.

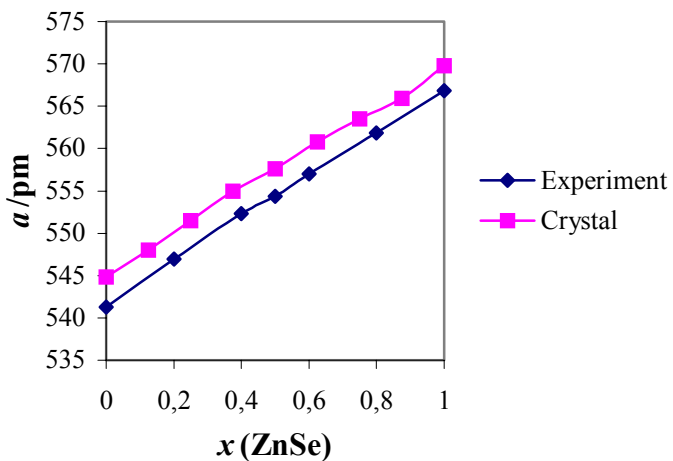


Abbildung 39: berechnete und experimentelle Gitterkonstanten im System ZnS/ZnSe

Interessant ist auch die Betrachtung der Abweichung von der Linearität (Abbildung 40). Die stärkste Abweichung vom linearen Verlauf sowohl im Experiment als auch bei den Rechnungen zeigt sich bei einem ZnSe-Gehalt von ungefähr 40 %. Zu betonen ist hierbei die Tatsache, dass die maximale Abweichung von der Linearität nur 0,1 % der Gitterkonstante ausmacht. Bemerkenswert ist die annähernd identische Abweichung experimentell bestimmter und berechneter Gitterkonstanten von der Linearität.

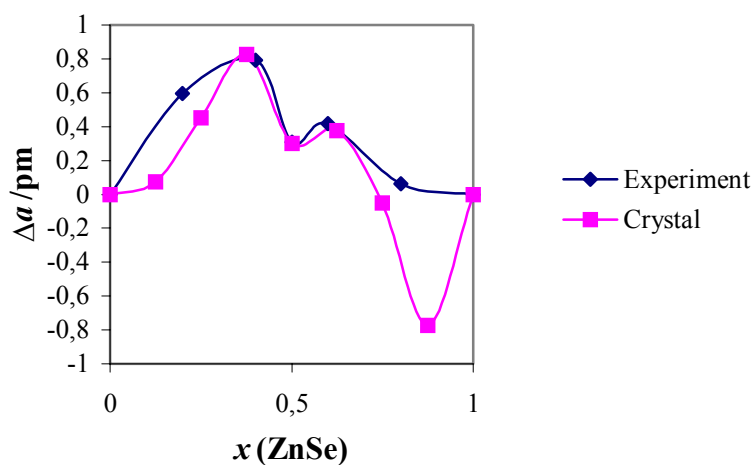


Abbildung 40: Abweichung der Gitterkonstanten von der Linearität

Die Abweichung der Absolutwerte ($\approx 3,5$ pm) lässt sich auch nicht mit der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten erklären. Auf Grund eines möglichen Ausdehnungskoeffizienten sollten die Gitterkonstanten bei 0 K (Rechnung) kleiner sein als bei Raumtemperatur (Experiment). Entgegen eines solchen Trends liegen die Gitterkonstanten, die CRYSTAL errechnet, über den experimentellen Werten. Die beobachteten Abweichungen (etwa 0,6 %) liegen im Rahmen des Fehlers quantenchemischer Methoden [22]. Abgesehen davon ist die Methode HFPW in der Lage, die Geometrie des Systems qualitativ richtig wiederzugeben.

Der Vergleich der Bandlücken aus Rechnung und Experiment liefert eine Aussage über die Fähigkeit der gewählten Hybridmethode, die elektronischen Strukturen des Systems realitätsgetreu wiederzugeben. Mit Hilfe der folgenden empirischen Gleichung lässt sich die Bandlücke einer Mischphase aus Stoffmengenanteil und Bandlückenenergie der Randphasen berechnen:

$$E_{\text{band gap}}(x) = (1-x) \cdot E_{\text{band gap}}(\text{ZnS}) + x \cdot E_{\text{band gap}}(\text{ZnSe}) - b \cdot (1-x) \cdot x \quad \text{Gleichung 74}$$

Der Faktor b ist der sogenannte optische Bowing-Parameter [31], der nahezu unabhängig von der Zusammensetzung der Mischphasen ist. Für die Bandlücken der CRYSTAL-Rechnungen ergibt sich für b ein Wert von 0,95, während das Experiment einen Wert von 0,55 liefert. Weitere experimentell bestimmte Bowing-Parameter im Bereich zwischen 0 und 0,63 finden sich in der Literatur [32-35]. Semiempirische Rechnungen [36] lieferten einen Wert für b von 0,55. Anhand dieser Zahlen wird deutlich, dass die durchgeführten Rechnungen bei der Beschreibung der elektronischen Verhältnisse des Systems deutliche Schwächen zeigt.

Abbildung 41 zeigt die berechneten und die experimentellen Bandlücken. Die gepunkteten Linien beschreiben den parabolischen Verlauf nach Gleichung 74 mit den jeweiligen Bowing-Parametern.

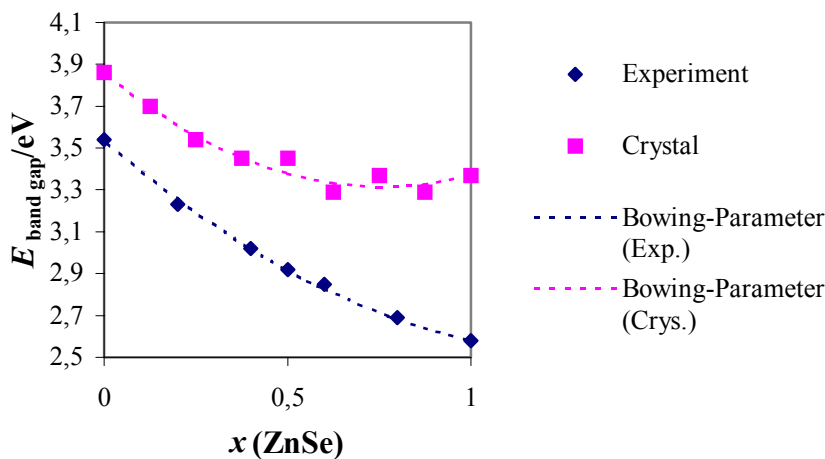


Abbildung 41: Bandlücken im System ZnS/ZnSe

Auch hier ist die Abweichung des linearen Zusammenhangs zwischen Zusammensetzung der Mischphase und Energie der Bandlücke aufschlussreich. Wie Abbildung 42 verdeutlicht, zeigt sich trotz der großen Diskrepanz bei dem Bowing-Parameter ein ähnliches Bild für Experiment und Rechnung.

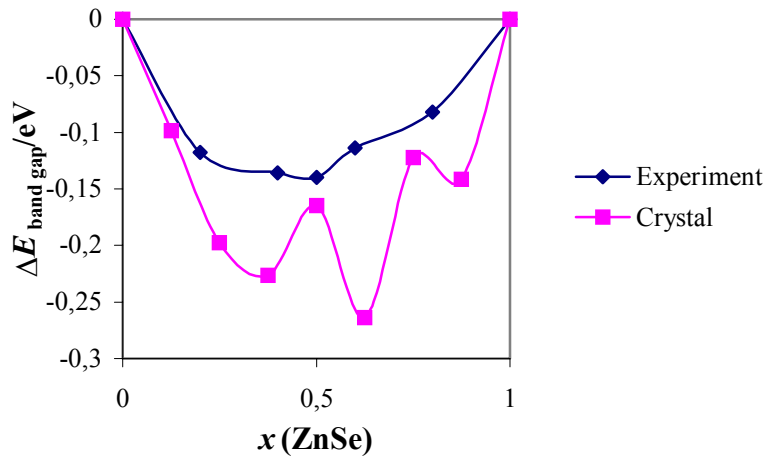


Abbildung 42: Abweichung der Bandlücke von der Linearität

Bei den Rechnungen mit CRYSTAL hat sich gezeigt, dass eine starke Abhängigkeit zwischen Bandlücke und Gitterparameter existiert. Möglicherweise könnten die durch einen Ausdehnungskoeffizienten extrapolierten Gitterkonstanten bei 0 K zu besseren Werten für die Bandlücken und somit für b führen. Abbildung 41 zeigt, dass gerade die Bandlücken der Mischphasen mit hohem Selenanteil weniger gut dem parabolischen Verlauf der Kurve folgen. Eine Erweiterung und Optimierung des Basissatzes von Selen könnte eventuell zu besseren Ergebnissen für die Bandlücken führen.

Obige Betrachtungen haben gezeigt, dass sich die geometrischen Verhältnisse im System ZnS/ZnSe gut durch die Hybridmethode beschreiben lassen. Die Beschreibung der elektronischen Strukturen gelingt nur bedingt; die elektronischen Verhältnisse der selenreichen Mischphasen lassen sich weniger gut beschreiben als die der schwefelreichen Mischphasen.

Die Kohäsionsenergie bietet eine gute Möglichkeit, CRYSTAL-Rechnungen mit dem BORN-HABER-Ansatz zu vergleichen. Für letzteren ergeben sich folgende Werte für die Kohäsionsenergie:

Tabelle 9: Kohäsionsenergien aus dem BORN-HABER-Ansatz

Verbindung	$E_{\text{cohesion}}/\text{-kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ZnS	612,4
ZnS _{0,875} Se _{0,125}	602,3
ZnS _{0,75} Se _{0,25}	592,3
ZnS _{0,625} Se _{0,375}	582,5
ZnS _{0,5} Se _{0,5}	572,9
ZnS _{0,375} Se _{0,625}	563,5
ZnS _{0,25} Se _{0,75}	554,2
ZnS _{0,125} Se _{0,875}	545,1
ZnSe	536,1

Abbildung 43 zeigt den Verlauf der Kohäsionsenergien in Abhängigkeit der Mischphasenzusammensetzungen für HFPW und den BORN-HABER-Ansatz. Beide Kurven zeigen einen annähernd linearen Verlauf. Auffällig ist der Abfall der Steigung der CRYSTAL-Kurve zwischen ZnS_{0,875}Se_{0,125} und ZnS.

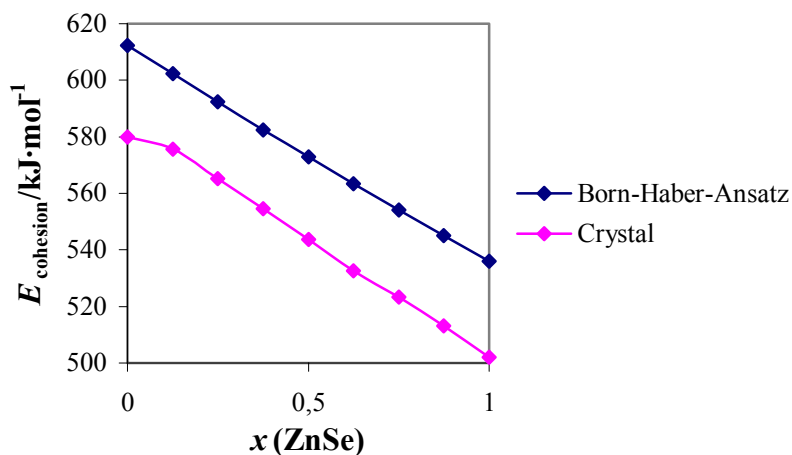


Abbildung 43: Kohäsionsenergien im System ZnS/ZnSe

Auch hier lassen sich auf Grund der Abweichung des linearen Verhaltens Rückschlüsse über die Güte der Ergebnisse ziehen. Wie bereits bei dem Gitterparameter ist auch hier zu

beachten, dass die maximale Differenz zur Linearität weniger als ein Prozent der Kohäsionsenergie ausmacht.

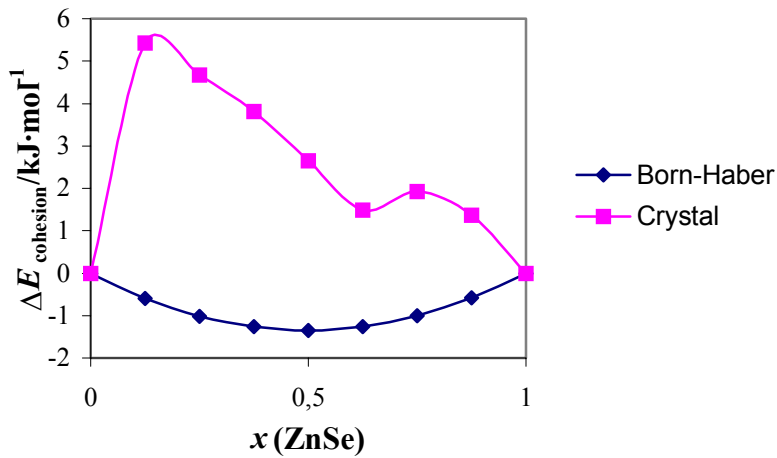


Abbildung 44: Abweichung der Kohäsionsenergie von der Linearität

Für den Born-Haber-Ansatz ergibt sich eine symmetrische, nach unten gewölbte Kurve, während der HFPW-Ansatz zu einer unregelmäßigen, nach oben gewölbten Kurve führt. Insgesamt aber zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung. Es hat sich gezeigt, dass selbst anspruchsvolle quantenchemische Modelle nur bedingt in der Lage sind, das relativ einfache System ZnS/ZnSe realitätsgetreu zu beschreiben. Der Vergleich der Kohäsionsenergien unterstreicht die Fähigkeit des BORN-HABER-Ansatzes, einfache Systeme beschreiben zu können.

Literatur:

- [1] G. PATZKE, M. BINNEWIES, *Chemie in uns. Zeit*, **1999**, 33 (1), 33
- [2] M. BORN, A. LANDÉ, *Ber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin*, **1918**, 45, 1048
- [3] M. BINNEWIES, M. JÄCKEL, H. WILLNER, G. RAYNER-CANHAM, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Verlag, Heidelberg **2004**, S. 131
- [4] L. VEGARD, *Zeitschrift für Physik*, **1921**, 5, 17
- [5] A. PUTNIS, J.D.C. MCCONNELL, *Principles of Mineral Behaviour*, Blackwell Scientific Publications, **1980**, 68
- [6] O. KUBASCHEWSKI, C. B. ALCOCK, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1983**
- [7] P. W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1990**
- [8] G. KRABBES, W. BIEGER, K.-H. SOMMER, E. WOLF, *J. Crystal Growth*, **1991**, 110, 433
- [9] V.N. TOMSHIK, G.S. OLEINIK, I.B. MIZETSKAYA, G.N. NOVITSKAYA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1981**, 17 (1), 17
- [10] V.N. TOMASHIK, G. S OLEINIK, I.B. MIZETSKAYA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1978**, 14 (8), 1434
- [11] R. C. DOMAN, J.B. BARR, R. N. McNALLY, A. M. ALPER, *J Am. Ceram. Soc.* **1963**, 46 (7) 314
- [12] D. S. KAMENETSKAYA, T.T. RIISKIEV, B-L. REVZIN, L.M. NI, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1985**, 21[3], 422
- [13] M. H. TIKKANEN, *private communication*, Jan. 5, **1962**
- [14] H. v. WARTENBERG, E. PROPHET, *Z. anorg. U. allgem. Chem.* **1932**, 208, 379
- [15] M. H. TIKKANEN, *private communication*, Jan. 5, **1962**
- [16] D.S. KAMENETSKAYA, T.T. RISKIEV, B.L. REVZIN, L.M. NI, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, **1985**, 21 [3], 422
- [17] B. BERGMANN, J. AAGREN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69 [12], 877
- [18] B. BERGMANN, J. AAGREN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1986**, 69 [10] 248
- [19] K. WRIGHT et al. , *American Mineralogist*, **1998**, 83, 141
- [20] SWANSON, FUYAT., *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **1953**, 539 (II), 16
- [21] H. MCMURDIE, M. MORRIS, E. EVANS, *Powder Diffraction*, **1986**, 1, 345
- [22] T. BREDOW, A. R. GERSON, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 5194
- [23] S.-H. WEI, A. ZUNGER, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 5404
- [24] SWANSON, FUYAT., *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539*, **1953**, II, 16

-
- [25] O. MADELUNG, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, Vol. 22a*, Springer Verlag Berlin, **1987**
- [26] O. MADELUNG, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Vol. 17b*, Springer Verlag Berlin, **1982**
- [27] V. I. SMELYANSKY, J. S. TSE, *Phys. Rev. B*, **1995**, 52, 4658
- [28] C. M. I. OKOYE, *Physica B*, **2003**, 337, 1
- [29] H. MCMURDIE, M. MORRIS, E. EVANS, B. PARETZKIN, W. WONG-NG, Y. ZHANG, *Powder Diffraction*, **1986**, 1, 345
- [30] W. A. HARRISON, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover, New York, **1989**
- [31] J. E. BERNARD, A. ZUNGER, *Phys. Rev. B*, **1987**, 36, 3199
- [32] S. LARACH, R. E. SHRADER, C. F. STAKER, *Phys. Rev.*, **1957**, 108, 587
- [33] A. EBINA, E. FUNKUNAGA, T. TAKAHASHI, *Phys. Rev. B*, **1974**, 10, 2495
- [34] L. G. SUSLINA, D. L. FEDOROV, S. G. KOMIKOV, F. F. KODZHESPIROV, A. A. ANDREEV, E. G. SHARLAI, *Sov. Phys. Semicond.*, **1977**, 11, 1132
- [35] A. A. EL-SHAZLY, M. M. EL-NABY, M. A. KENAWY, M. M. EL-NAHASS, H. T. EL-SHAIR, A. M. EBRAHIM, *Appl. Phys. A*, **1985**, 36, 51

6 Chemischer Transport von Cadmiumchalkogeniden

6.1 Struktur

In den Bodenkörpern der Systeme CdS/CdTe und CdSe/CdTe ist sowohl hexagonale als auch kubische Struktur zu beobachten. Die auftretenden Modifikationen sind die kubische Zinkblende (Sphalerit) und der hexagonale Wurtzit. Die beiden Strukturen unterscheiden sich lediglich durch die Orientierung der einzelnen ZnS_4 - und SZn_4 -Tetraeder. Beschreiben lassen sich die Strukturen als kubisch- beziehungsweise hexagonal dichteste Kugelpackung von S^{2-} -Ionen, in denen die Hälfte aller Tetraederlücken mit Zn^{2+} -Ionen besetzt ist. Somit ergibt sich eine Koordination von 4:4.

Die Tieftemperaturmodifikation von ZnS, Sphalerit, hat die Schichtenfolge A, B, C, während die Hochtemperaturform Wurtzit die Schichtstruktur A, B aufweist.

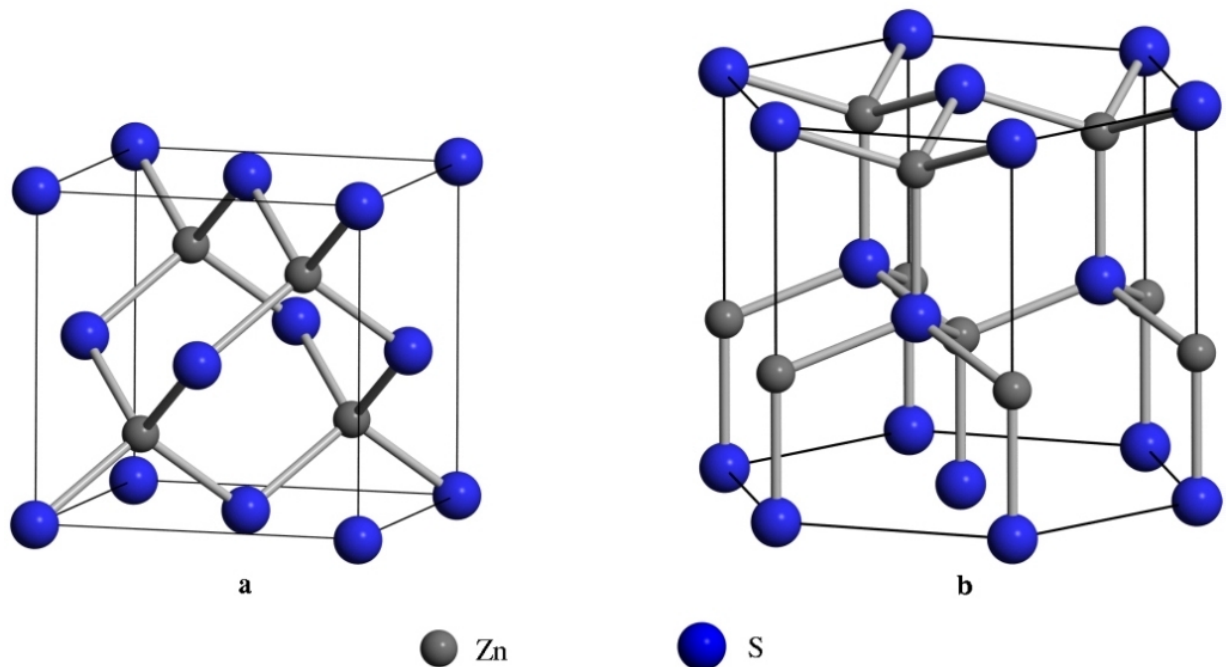
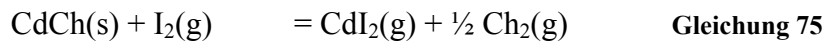


Abbildung 45: a) Zinkblende- und b) Wurtzitstruktur [1]

6.2 Transportverhalten

Um Aussagen über das Transportverhalten der Cadmiumchalkogenide treffen zu können, ist die thermodynamische Betrachtung der Transportreaktion hilfreich. Allgemein ergibt sich als Reaktionsgleichung für den chemischen Transport von CdS, CdSe und CdTe folgende Gleichung:



(Ch = S, Se, Te)

Frühere Untersuchungen [2] haben gezeigt, dass CdI_2 als transportwirksame Gasspezies fungiert. Aus den Partialdruckdifferenzen des CdI_2 zwischen Quellen- und Senkentemperatur über den verschiedenen Bodenkörpern lassen sich Rückschlüsse auf die Transportrate ziehen.

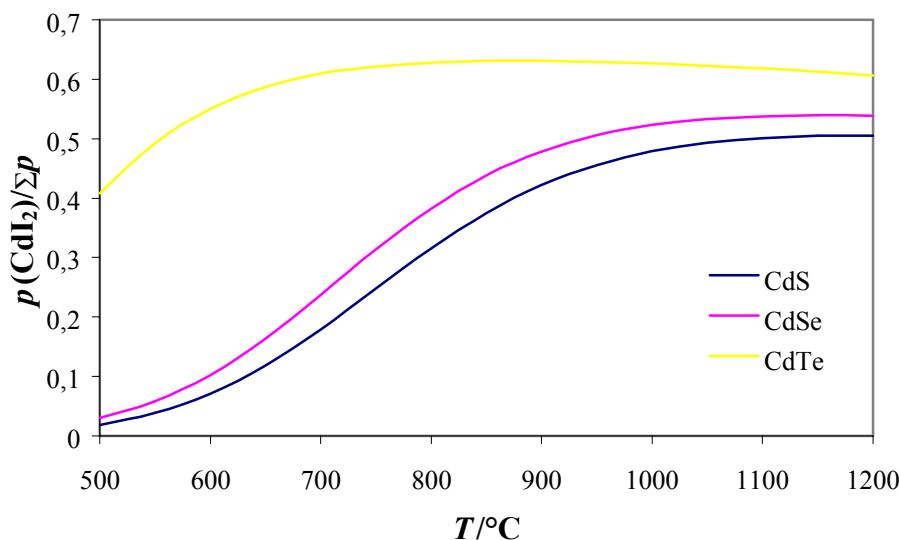


Abbildung 46: Partialdruckkurven des CdI_2 über den binären Chalkogeniden

Abbildung 46 zeigt die Partialdruckkurven des CdI_2 über den verschiedenen Bodenkörpern. Die Partialdruckkurven über CdS und CdSe zeigen ähnliche, bis über 1000 °C stetig ansteigende Verläufe. Im Gegensatz dazu ist die Partialdruckkurve über CdTe abgeflacht und oberhalb 900 °C leicht abfallend.

Eine besonders große Partialdruckdifferenz über CdS und CdSe findet sich bei einem Temperaturgradienten von 900 °C / 800 °C. Mithilfe des Programms CVTrans lassen sich die

Transportraten bei vorgegebenen experimentellen Parametern berechnen. Für eine chemische Transportreaktion mit einem Temperaturgradienten von 900 °C nach 800 °C ergeben sich folgende Transportraten:

$$\text{TR}(\text{CdS}) = 21,63 \text{ mg/h}$$

$$\text{TR}(\text{CdSe}) = 26,94 \text{ mg/h}$$

$$\text{TR}(\text{CdTe}) = 4,92 \text{ mg/h}$$

Es ist also zu erwarten, dass sowohl in dem System $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ als auch in dem System $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ die Transportrate mit steigendem x - Wert kleiner wird.

Bei der Betrachtung der Gasphasenspezies liegt die Vermutung nahe, dass auch STe - beziehungsweise SeTe -Moleküle entstehen. Da von ihnen keine thermodynamischen Daten existieren, werden diese durch Mittelwertbildung der thermodynamischen Daten der Gasspezies Te_2 und S_2 beziehungsweise Se_2 angenähert. Zu berücksichtigen ist bei der Entropie die Symmetriezahl $\sigma = 2$, die sich aus der im Vergleich zu S_2 beziehungsweise Se_2 niedrigeren Symmetrie ergibt. Für die Sätze der thermodynamischen Daten folgt:

Tabelle 10: thermodynamische Daten von STe und SeTe

	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	S_{298}^0 (J/(mol·K))	a (J/(K·mol))	b (J/(K ² ·mol))	c (J·K/mol)
STe	144,5	251	34,85	4,60	-0,16
SeTe	148,55	258,7	39,62	1,98	-0,11

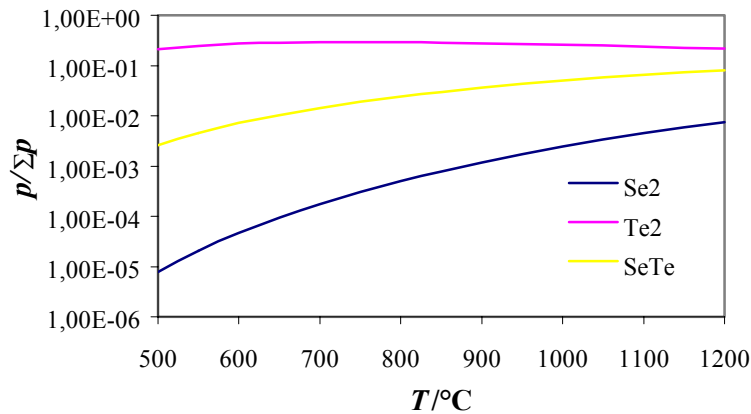


Abbildung 47: temperaturabhängige Partialdruckkurven über $\text{CdSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$

Abbildung 47 zeigt die Partialdruckverläufe der relevanten Chalkogenspezies. Ein nahezu identisches Bild ergibt sich für $\text{CdS}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ als Bodenkörper. Es zeigt sich, dass sowohl die Partialdrücke von S₂ als auch SeTe im gleichen Größenbereich wie die Partialdrücke von S₂, Se₂ und Te₂ liegen. Diese Gasspezies bilden einen deutlichen Anteil der gesamten Gasphase. Zur Beschreibung des Gesamtsystems ist die Einbeziehung dieser Spezies also unerlässlich.

6.3 Experimentelles

Die Proben wurden in zylindrischen Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 9 mm (Wandstärke 1 mm) und einer Länge von ca. 150 mm getempert.

Das Cadmiumtellurid wurde aus den Elementen durch Tempern (4 Tage) mit einigen Milligramm Iod als Mineralisator bei 1000 °C erhalten.

Die Mischphasen wurden aus CdSe beziehungsweise CdS und CdTe dargestellt. Dazu wurden die Proben in den gewünschten Zusammensetzungen eingewogen und in Quarzampullen gefüllt. Die befüllten Ampullen wurden evakuiert (10^{-1} mbar) und mittels eines Gebläsebrenners ausgeheizt, um an den Quarzwandungen anhaftendes Wasser zu entfernen. Anschließend wurde mit Stickstoff belüftet und 6 mg Iod als Mineralisator wurden hinzugefügt. Die Ampullen wurden mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, um die Sublimation des Iods zu unterbinden, erneut evakuiert und abgeschmolzen. Die Mischungen wurden in einem Röhrenofen bei 1 000 °C zwei Tage getempert.

Die Transportversuche wurden in zylindrischen Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 9 mm, (Wandstärke 1mm) und einer Länge von 150 mm durchgeführt. Die getemperten Edukte wurden in Quarzampullen vorgelegt und wie oben beschrieben abgeschmolzen. Jedoch wurden als Transportmittel 15 mg Iod eingesetzt. Die Transportampullen wurden in einem Röhrenofen mit zwei unabhängig voneinander regelbaren Heizzonen eingebracht. Vor dem chemischen Transport in dem Temperaturgradienten 900 °C → 800 °C, der über vierundzwanzig Stunden lief, wurde ein zwölfstündiger Klartransport durchgeführt.

Anschließend wurden Quellen- und Senkenbodenkörper mit Aceton gewaschen, getrocknet und analysiert.

6.4 Das System CdSe/CdTe

6.4.1. Thermodynamische Betrachtungen

Ein Phasendiagramm für das System CdSe/CdTe ist in der Literatur nicht erwähnt. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Selenid und Tellurid zum einen, des Weiteren wegen der ähnlichen Radien ($r(\text{Se}^{2-})$: 184 pm, $r(\text{Te}^{2-})$: 207 pm) der Anionen kann von einer lückenlosen Mischbarkeit in dem System ausgegangen werden. Berechnungen der freien Enthalpien in diesem System mittels des Simulationsprogramms zur Beschreibung der Stabilität von Mischphasen belegen diese Annahme.

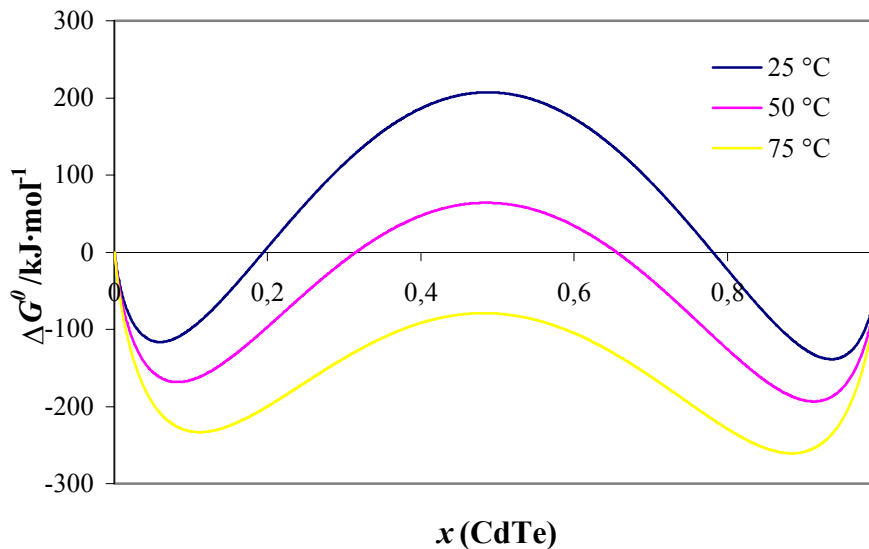


Abbildung 48. Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpien im System CdSe_{1-x}Te_x

Weiterhin ergeben sich aus dem Simulationsprogramm eine mittlere Mischungsenthalpie ΔH_{Mix} von 1,41 kJ/mol und ein Wechselwirkungsparameter Ω von 7,69 kJ/mol.

Reines CdS kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur, während CdTe als kubische Zinkblende auftritt. Aus diesem Grund sollte innerhalb der Mischkristallreihe CdSe_{1-x}Te_x ein Phasenübergang stattfinden.

6.4.2 Transportexperimente

Tabelle 11: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$

<i>1.2 Verbindung</i>	ABK <i>a/pm</i> <i>c/pm</i> <i>V/pm³·10⁶</i>	QBK <i>a/pm</i> <i>c/pm</i> <i>V/pm³·10⁶</i>	SBK <i>a/pm</i> <i>c/pm</i> <i>V/pm³·10⁶</i>	Transport- rate/mg·h ⁻¹
CdSe	430,29(9) 701,64(23) 112,50(4)	430,10(5) 701,48(14) 112,379(22)	430,59(5) 701,97(16) 112,711(25)	1,5
CdSe_{0,9}Te_{0,1}	432,52(23) 705,7(4) 114,33(7)	432,11(4) 705,05(13) 114,011(20)	431,96(12) 704,9(4) 113,91(6)	1,8
CdSe_{0,8}Te_{0,2}	435,4(5) 711,3(8) 116,76(14)	435,9(4) 711,7(6) 117,14(11)	434,91(13) 710,3(3) 116,35(5)	2
CdSe_{0,7}Te_{0,3}	437,99(25) 715,8(4) 118,91(8)	437,80(7) 715,89(20) 118,83(3)	436,7(3) 714,0(4) 117,93(8)	1,7
CdSe_{0,6}Te_{0,4}	440,79(14) 720,94(18) 121,31(5)	440,54(4) 720,53(6) 121,105(15)	440,29(9) 720,46(23) 120,95(4)	5
CdSe_{0,5}Te_{0,5}	628,46(14) 628,46(14) 248,22(9)	443,02(8) 724,84(13) 123,20(3)	442,32(12) 723,47(12) 122,58(4)	2,7
CdSe_{0,4}Te_{0,6}	630,75(6) 630,75(6) 250,94(4)	443,77(7) 726,27(9) 123,866(24)	630,29(13) 630,29(30) 250,39(9)	2,7
CdSe_{0,3}Te_{0,7}	634,76(9) 634,76(9) 255,76(6)	634,20(8) 634,20(8) 255,08(6)	633,63(8) 633,63(8) 254,39(6)	2,3
CdSe_{0,2}Te_{0,8}	640,77(4) 640,77(4) 263,09(3)	638,96(8) 638,96(8) 260,87(6)	639,63(22) 639,63(22) 261,69(16)	5,6
CdSe_{0,1}Te_{0,9}	644,15(12) 644,15(12) 267,28(9)	643,73(15) 643,73(15) 266,76(11)	644,98(5) 644,98(5) 268,32(3)	5,8
CdTe	648,34(4) 648,34(4) 272,53(3)	648,33(1) 648,33(1) 272,51(2)	647,77(10) 647,77(10) 271,81(7)	6,6

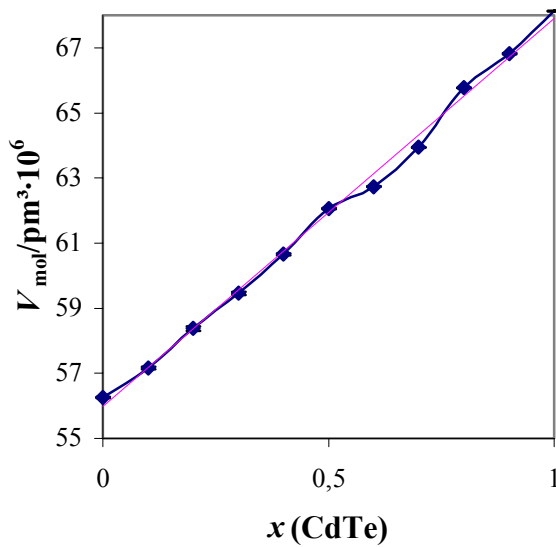


Abbildung 49: molares Zellvolumen V_{mol} im System CdSe/CdTe

Wie erwartet ist das System CdSe/CdTe lückenlos mischbar. Die Auftragung des molaren Zellvolumens nach der Zusammensetzung der Mischphasen ergibt einen annähernd linearen Zusammenhang; das System folgt der VEGARDSchen Regel. Die Ausgangsbodenkörper mit einem Tellurgehalt $\leq 40\%$ kristallisieren in der Wurtzit-Struktur. Gleiches gilt für die dazugehörigen Quellen- und Senkenbodenkörper. Der Übergang zwischen hexagonaler und kubischer Struktur erfolgt bei den Mischphasen mit einem Tellurgehalt von 50 bis 60 % im Anionenteilgitter. Die bei 1 000 °C getemperten Ausgangsbodenkörper der Mischphasen $\text{CdSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ und $\text{CdSe}_{0,4}\text{Te}_{0,6}$ bilden ein kubisches Kristallgitter aus. Die dazugehörigen Quellenbodenkörper liegen hingegen nach dem Transport (900 °C) in der Wurtzit-Struktur vor. Während der Senkenbodenkörper der Mischphase $\text{CdSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ eine hexagonale Kristallstruktur aufweist, liegt der Tellur-reichere Senkenbodenkörper der Mischphase $\text{CdSe}_{0,4}\text{Te}_{0,6}$ in der Sphalerit-Struktur vor. Bei höheren Tellurgehalten kristallisieren sowohl Ausgangsbodenkörper als auch Quellen- und Senkenbodenkörper in der Zinkblende-Struktur.

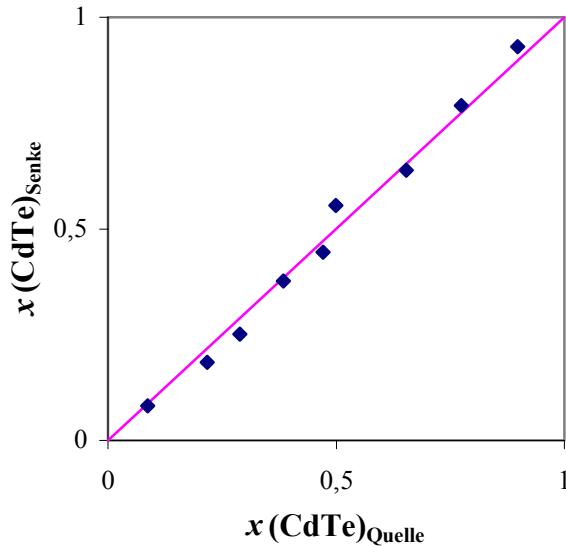


Abbildung 50: Zusammensetzung der $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

Die Produkte scheiden sich in Form von metallisch glänzenden, silbriggrauen bis schwarzen Kristallen mit einer Kantenlänge von bis zu 3 mm ab. Wie Abbildung 50 verdeutlicht, liegt ein kongruenter Transport vor; es lassen sich keinerlei Anreicherungseffekte beobachten.

Die Transportrate lässt einen eindeutigen Trend erkennen: Sie steigt tendenziell mit dem Tellurgehalt der Mischphase an. Diese Tendenz widerspricht den CVTrans-Ergebnissen. Die experimentelle Transportrate des CdSe ($1,5 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$) ist um den Faktor 18 kleiner als die berechnete ($26,94 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$). Eine Erklärung hierfür lässt sich nicht finden. Die Abweichung lässt sich nicht auf falsche thermodynamische Daten zurückführen. In der Literatur finden sich für die Bildungsenthalpie des hexagonalen CdSe aus verschiedenen Quellen nahezu identische Werte: $\Delta H^0_{298} = -145,6 \text{ kJ/mol}$ [3] beziehungsweise $\Delta H^0_{298} = -144,8 \pm 2,1 \text{ kJ/mol}$ [4]. Für beide Werte ergeben sich aus dem CVTrans-Programm annähernd identische Transportraten: $26,94$ beziehungsweise $26,31 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Beim CdTe hingegen liegt die experimentelle Transportrate ($6,6 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$) nahe der berechneten ($4,92 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$)

6.5 Das System CdS/CdTe

6.5.1 Thermodynamische Betrachtungen

Im System CdS/CdTe existiert bei Temperaturen unter 1 000 °C eine Mischungslücke. Erklären lässt sie sich durch die große Differenz der Anionen-Radien ($r(\text{Te}^{2-}) - r(\text{S}^{2-}) = 30,2$ pm). In dem folgenden Phasendiagramm [5] sind sowohl experimentell als auch theoretisch bestimmte Löslichkeitskurven zu sehen. Die Kurven 1, 2 und 3 basieren auf theoretischen Vorhersagen über die Mischbarkeit von festen Lösungen, wie der HIETALA-Näherung [6] oder auch der URUSOV-Näherung [7]. Die Kurven 4 und 5 basieren auf Experimenten von Saraie et al. [8]. Gegenüber gestellt ist rechts die Löslichkeitskurve, die sich aus dem BORN-HABER-Ansatz ergibt. Eine vollständige Mischbarkeit liegt danach oberhalb einer Temperatur von etwa 680 °C vor. Die so berechnete Löslichkeitskurve zeigt eine bessere Einstimmung mit den experimentell bestimmten Kurven (4, 5) als andere theoretische Modellierungen (Kurven 2, 3).

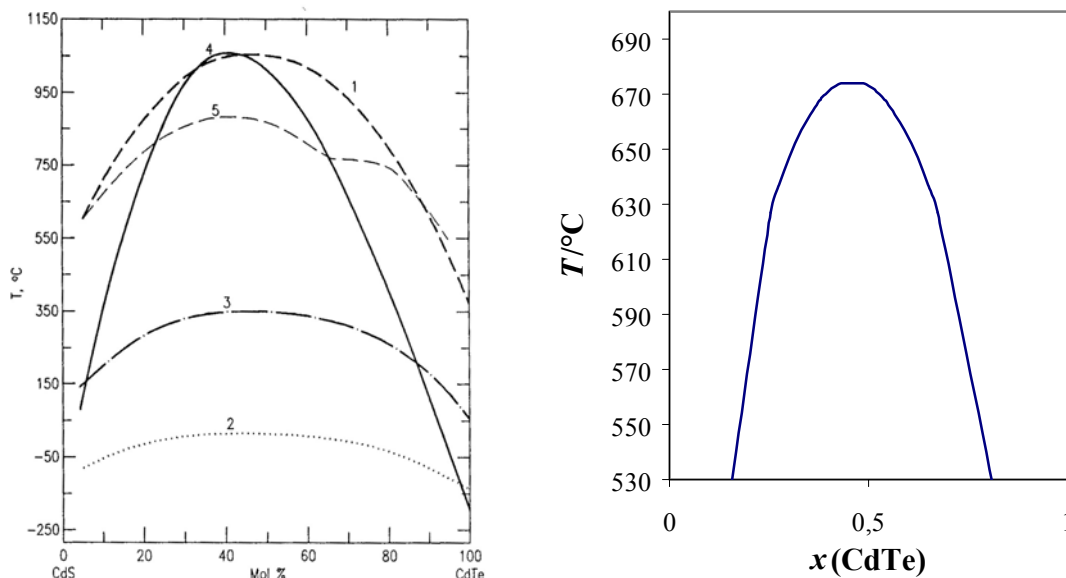


Abbildung 51: Löslichkeitskurven im System CdS_{1-x}Te_x

Ein Vergleich der Mischungsenthalpien und Wechselwirkungsparameter, die sich aus den experimentell bestimmten Löslichkeitskurven ergeben, mit den Werten aus dem Simulationsprogramm zeigt eine gute Übereinstimmung.

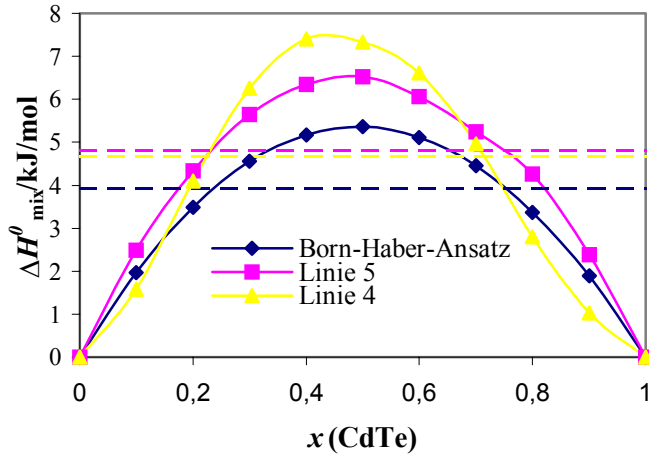


Abbildung 52: Mischungsenthalpien im System $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$

Die zweite und vierte Spalte von Tabelle 12 enthalten die absolute Abweichungen der berechneten mittleren Mischungsenthalpie beziehungsweise des Wechselwirkungsparameters von den Werten, die sich aus den experimentellen Löslichkeitskurven ergeben.

Tabelle 12: Mischungsenthalpien und Wechselwirkungsparameter im System $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$

	$\Delta H_{\text{Mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Omega/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Programm	3,93	0	21,44	0
Kurve 4	4,68	0,75	23,70	2,26
Kurve 5	4,81	0,88	26,39	4,95

Wie im System CdSe/CdTe muss auch hier eine Phasenumwandlung stattfinden. Das Phasendiagramm in Abbildung 53 zeigt die Umwandlung von hexagonaler in kubische Struktur in der Mischkristallreihe $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ bei einem x -Wert von ungefähr 0,2. Auffällig ist an dem Phasendiagramm, dass bei dieser Zusammensetzung eine schmale, temperaturabhängige Mischungslücke auftritt. Das Phasendiagramm lässt bei einer Temperatur von 800 °C bei $x(\text{CdS}) \approx 0,25$ eine Koexistenz der beiden Mischphasen im Zinkblende- beziehungsweise Wurtzit-Typ erwarten. Im Bereich $0,4 < x(\text{CdS}) < 0,8$ sollen nach diesem Phasendiagramm zwei Mischphasen derselben Wurtzit-Struktur, aber unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander koexistieren. Dies ist nach dem

Phasengesetz von GIBBS jedoch unmöglich, denn diese „beiden“ Mischphasen stellen im Sinne des Phasengesetzes *eine* Phase dar, sodass sich für das Zweikomponentensystem CdS/CdTe drei Freiheitsgrade ergeben (p , T , x). Laut Phasendiagramm sind jedoch beispielsweise für $x = 0,6$ und $T = 800$ °C die Zusammensetzungen der beiden angeblich miteinander koexistierenden Phasen festgelegt, ein klarer Widerspruch zum Phasengesetz von GIBBS. Erhebliche Zweifel an diesem Phasendiagramm sind also angebracht.

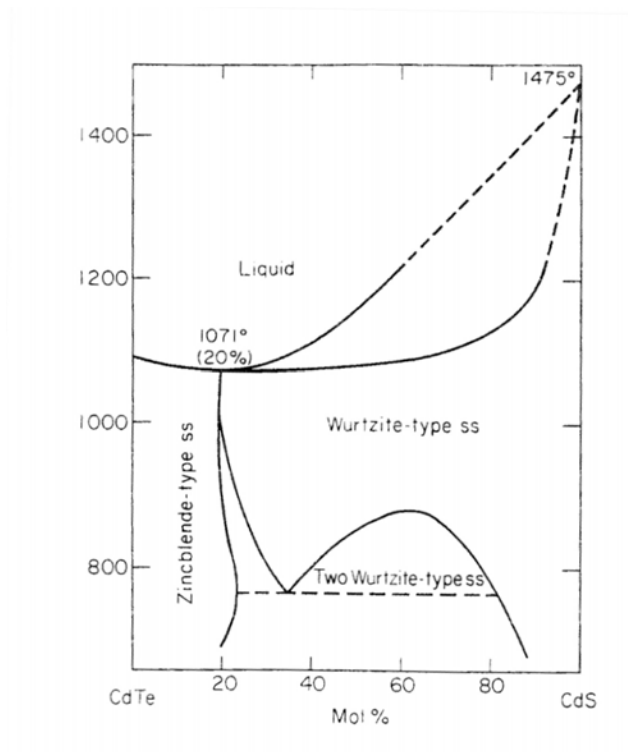


Abbildung 53: Phasendiagramm im System $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ [9]

6.5.2 Transportexperimente

Tabelle 13: Übersicht über die durchgeführten Experimente im System $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$

Verbindung	ABK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$		QBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$		SBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$		Transport- rate/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
CdS	413,73(7) 671,66(11) 99,565(22)		413,83(11) 671,61(22) 99,61(4)		413,99(5) 672,02(8) 99,744(17)		1,6
$\text{CdS}_{0,98}\text{Te}_{0,02}$	414,60(7) 673,53(9) 100,262(21)		414,29(10) 672,84(13) 100,01(3)		414,22(4) 672,61(6) 99,944(12)		2,2
$\text{CdS}_{0,95}\text{Te}_{0,05}$	415,76(18) 674,9(4) 101,03(6)		415,27(10) 674,8(3) 100,78(4)		414,49(6) 673,44(9) 100,200(20)		1,07
$\text{CdS}_{0,92}\text{Te}_{0,08}$	416,59(10) 677,38(15) 101,81(3)		416,34(5) 676,85(9) 101,604(18)		415,90(6) 675,66(13) 101,212(21)		1,46
$\text{CdS}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$	417,46(14) 678,4(3) 102,39(4)		417,98(9) 679,43(15) 102,80(3)		417,71(13) 678,90(24) 102,58(4)		3,08
$\text{CdS}_{0,87}\text{Te}_{0,13}$	418,96(6) 681,52(10) 103,600(20)		418,53(13) 680,79(24) 103,27(5)		417,3(3) 679,1(6) 102,40(9)		1,11
$\text{CdS}_{0,83}\text{Te}_{0,17}$	417,75(22) 680,6(4) 102,86(8)	642,3(7) 642,3(7) 265,0(5)	420,51(10) 684,09(24) 104,76(4)		419,07(12) 681,46(22) 103,64(4)	640,4(4) 640,4(4) 262,6(3)	1,83
$\text{CdS}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$	419,5(3) 682,0(6) 103,94(9)	641,3(3) 641,3(3) 263,80(18)	422,11(15) 687,2(3) 106,03(5)		420,02(12) 683,3(3) 104,39(4)		0,57
$\text{CdS}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$	417,46(16) 678,1(3) 102,34(6)	643,0(4) 643,0(4) 265,8(3)	424,34(16) 691,47(24) 107,83(5)		417,8(3) 680,3(6) 102,82(10)	642,4(6) 642,4(6) 265,1(4)	0,98
$\text{CdS}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}$	417,52(6) 678,53(12) 102,435(21)	640,34(16) 640,34(16) 262,56(11)	426,71(24) 697,0(3) 109,91(8)	nicht bestimmbar	424,5(3) 690,9(6) 107,82(11)	nicht bestimmbar	0,93
$\text{CdS}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$	417,48(18) 678,4(4) 102,40(7)	640,76(24) 640,76(24) 263,08(17)	435,2(3) 712,3(5) 116,82(9)	nicht bestimmbar	442,67(17) 725,57(24) 123,13(6)	nicht bestimmbar	2,99

Fortsetzung von Tabelle 13

Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶		QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶		SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶		Transport- rate/mg·h ⁻¹
CdS_{0,4}Te_{0,6}	416,78(15) 677,7(3) 101,94(6)	641,2(4) 641,2(4) 263,6(3)	438,5(3) 717,9(4) 119,57(8)	nicht bestimmbar	442,7(3) 724,9(6) 123,06(12)	nicht bestimmbar	3,16
CdS_{0,3}Te_{0,7}	416,97(21) 678,0(3) 102,08(6)	640,65(7) 640,65(7) 262,94(5)	443,52(17) 725,74(20) 123,64(6)	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	640,75(6) 640,75(6) 263,07(4)	1,17
CdS_{0,2}Te_{0,8}	639,3(3) 639,3(3) 261,23(24)		424,4(7) 660(3) 103,0(4)	635,61(21) 635,61(21) 256,79(15)	640,1(4) 640,1(4) 262,3(3)		3,45
CdS_{0,15}Te_{0,85}	637,97(12) 637,97(12) 259,66(8)		636,58(13) 636,58(13) 257,97(9)		637,83(7) 637,83(7) 259,49(5)		0,87
CdS_{0,1}Te_{0,9}	641,73(6) 641,73(6) 264,27(4)		642,37(5) 642,37(5) 265,06(4)		643,59(12) 643,59(12) 266,58(8)		3,27
CdS_{0,08}Te_{0,92}	643,33(7) 643,33(7) 266,26(5)		643,58(12) 643,58(12) 266,57(8)		644,46(5) 644,46(5) 267,66(4)		3,64
CdS_{0,06}Te_{0,94}	644,5(3) 644,5(3) 267,75(20)		642,13(13) 642,13(13) 264,77(9)		644,07(15) 644,07(15) 267,18(10)		2,31
CdS_{0,04}Te_{0,96}	645,71(8) 645,71(8) 269,22(6)		646,04(18) 646,04(18) 269,64(13)		646,94(11) 646,94(11) 270,77(8)		2,94
CdS_{0,02}Te_{0,98}	647,06(11) 647,06(11) 270,92(8)		647,125(13) 647,125(13) 270,997(10)		647,35(7) 647,35(7) 271,28(5)		1,59
CdTe	648,34(4) 648,34(4) 272,53(3)		648,33(1) 648,33(1) 272,51(2)		647,77(10) 647,77(10) 271,81(7)		6,63

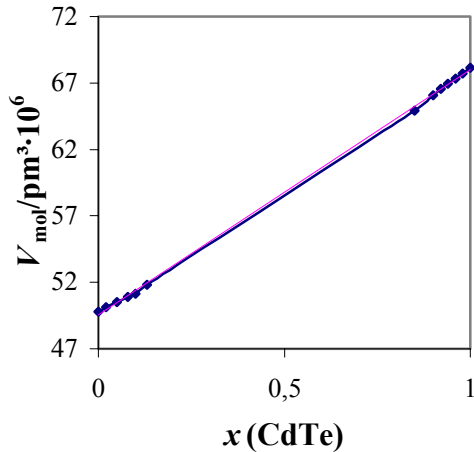


Abbildung 54: molares Zellvolumen V_{mol} im System CdS/CdTe

Das System CdS/CdTe weist, entsprechend dem Phasendiagramm und den thermodynamischen Berechnungen, eine Mischungslücke auf. Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ bilden sich unter den gewählten Bedingungen im Bereich $x < 0,13$ und $x > 0,85$. Sowohl das Phasendiagramm in Abbildung 51 als auch in Abbildung 53 lassen bei dieser Temperatur bereits eine wesentlich höhere Mischbarkeit erwarten.

Die Gitterkonstanten der einphasigen Ausgangsbodenkörper folgen, wie Abbildung 55 verdeutlicht, der VEGARDSchen Regel. Wie erwartet kristallisieren die schwefelreichen Mischphasen in der hexagonalen Modifikation, während die tellurreichen Mischphasen die Sphalerit-Struktur aufweisen. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu dem Phasendiagramm (Abbildung 53), das für die Mischungslücke zwei hexagonale Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung erwarten lässt.

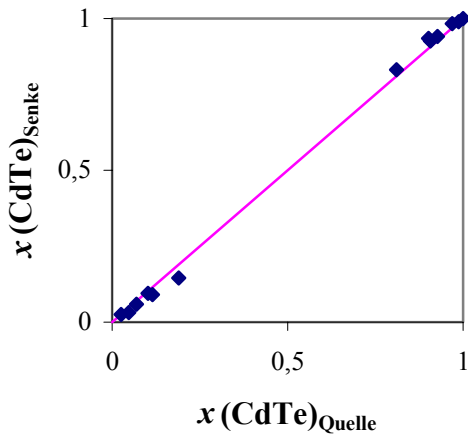


Abbildung 55: Zusammensetzung der $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

Die Produkte scheiden sich in Form metallisch glänzender, bräunlich bis schwarzgrauer Kristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 2mm ab. Abbildung 55 zeigt, dass ein annähernd kongruenter Transport in diesem System vorliegt; Anreicherungseffekte lassen sich nicht feststellen.

Wie beim Selenid zeigt sich auch beim Sulfid eine starke Diskrepanz zwischen berechneter ($21,63 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$) und experimentell bestimmter ($1,5 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$) Transportrate. Für die in der Literatur stehenden unterschiedlichen Werte für die Standardbildungsenthalpie des Sulfids ergeben sich verschiedene Transportraten. Für $\Delta H_{298}^0 = -154,6 \text{ kJ/mol}$ [3] ergibt sich nach CVTrans eine Transportrate von $21,63 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$, während sich für $\Delta H_{298}^0 = -149 \text{ kJ/mol}$ [4] eine Transportrate von $19,30 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ errechnen lässt. Allerdings weicht auch diese Transportrate noch um den Faktor 13 von der experimentell bestimmten ab. Eine Erklärung dafür lässt sich nicht finden.

Literatur:

- [1] M. BINNEWIES, M. JÄCKEL, H. WILLNER, G. RAYNER-CANHAM, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2004
- [2] U. HOTJE, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, 2002
- [3] M. BINNEWIES, E. MILKE, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999
- [4] K. C. MILLS, *Thermodynamic Data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*, Butterworth, London, 1974
- [5] V. A. SANITAROV, I. P. KALINKIN, V. YA. VITYUK, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1980, 16 [3], 398-401
- [6] J. HIETALA, *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A6*, 1963, 121, 1-17
- [7] V. S. URUSOV, *Energeticheskaya Kristalloghimiya*, Izd .Nauka, Moskau, 1975, 365
- [8] J. SARAIE, H. KATO, *Phys. Status Solidi A*, 1977, 39 [1], 331-336
- [9] K. OHATA, J. SARAIE, T. TANAKA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1973, 12 [8], 1198

7 Mischphasen mit Schichtstruktur

7.1 Einleitung

Die Chalkogenide der Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe IV^+ bieten auf Grund ihrer Schichtstruktur zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. So findet beispielsweise Molybdänlithium ($LiMoS_2$) als Schmiermittel in der Technik Verwendung. Ermöglicht wird dies durch die schwachen VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen, mit denen die Schwefelschichten verschiedener Lage zusammengehalten werden. Ähnliches Verhalten zeigen auch die anderen dargestellten Verbindungen. So lassen sich die einzelnen Schichten ähnlich wie beim Graphit leicht gegenseitig verschieben. Weitere Ähnlichkeit mit Graphit besteht in der anisotropen elektrischen Leitfähigkeit sowie in der Möglichkeit, Einlagerungsverbindungen zu bilden, beispielsweise mit Lithium.

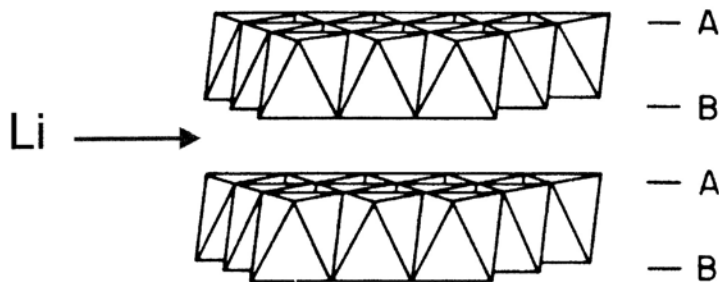
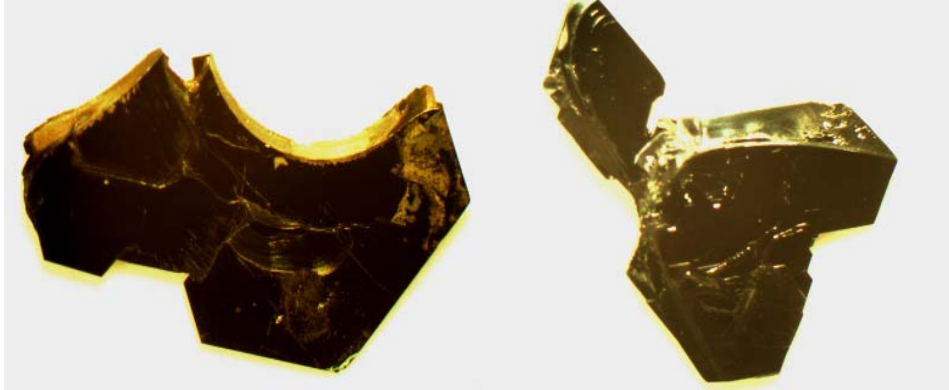
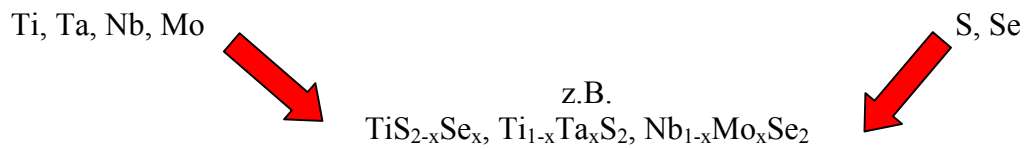


Abbildung 56: Interkalation von Lithium

Die Interkalation mit Lithium führt zu einer hohen Beweglichkeit der Lithium-Ionen zwischen den Schichten. Daraus resultiert eine starke Lithium-Ionenleitung. Nutzbar gemacht werden kann diese in der möglichen Anwendung als Feststoffelektrolyt für Li-Ionenbatterien.

Die folgenden Untersuchungen beinhalten sämtliche quasibinären Systeme, die sich aus der Kombination der Übergangsmetalle Titan, Tantal, Niob und Molybdän mit Schwefel und Selen ergeben.

 $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ **Abbildung 57: Kombination der Elemente zu quasibinären Systemen**

Zunächst werden die durch Tempern der Elemente dargestellten Mischphasen untersucht, um zu überprüfen, ob das VEGARDSche Gesetz erfüllt ist. Anschließend wird das Transportverhalten der einzelnen quasibinären System Gegenstand genauerer Untersuchungen sein.

7.2 Struktur

Generell kommen in den untersuchten Systemen die folgenden Schichtfolgen mit den dazugehörigen Raumgruppen vor: **1T** (P-3m1), **2H** (P6₃/mmc) und **3R** (3Rm). Hierbei wird nach der RAMSDELL-Notation die Dicke der Intensitätsperiode in c-Richtung durch die Zahl der Schichten 1, 2, 3, ... ausgedrückt und die Symmetrie (hexagonal, rhomboedrisch, trigonal) durch die Symbole H, R, T wiedergegeben.

7.2.1 Tantaldichalkogenide

Beide Dichalkogenide des Tantals kristallisieren in einer Reihe von verschiedenen polymorphen, sandwichartigen Schichten [1]. Das kleinere Metallatom Ta liegt hierbei in den Lücken von hexagonal dichtgepackten Chalkogenschichten. Diese Chalkogenschichten können verschiedenartig gestapelt sein. Direkt übereinander gepackte Schichten (Schichtfolge AbA) ergeben für das Tantalatom eine trigonal-prismatische Umgebung. Liegt die zweite Chalkogenschicht hingegen in den nicht von Tantalatomen besetzten Lücken der unteren Chalkogenschicht (Schichtfolge AbC), so ergibt sich eine oktaedrische Koordination des Tantals.

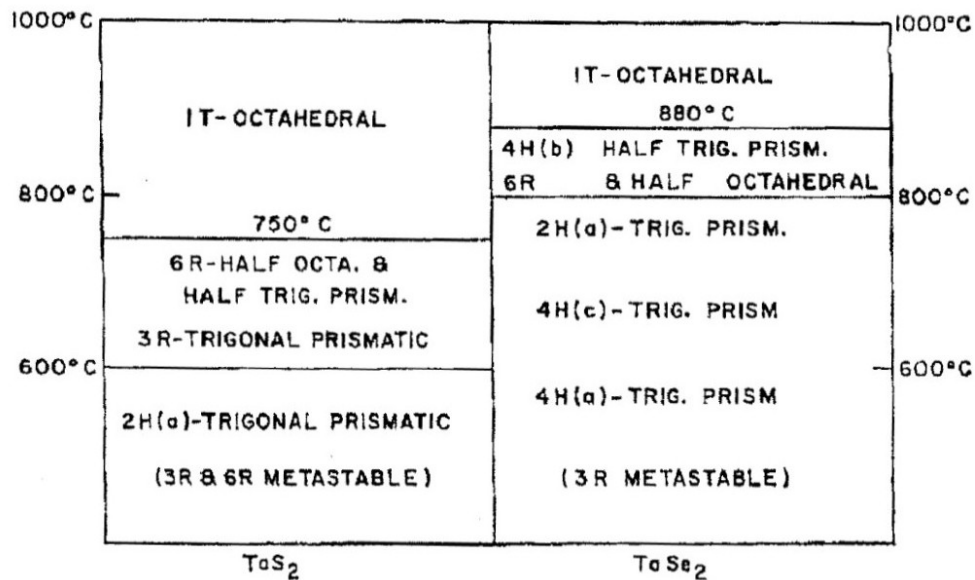


Abbildung 58: Phasendiagramme von TaS₂ und TaSe₂

Wie der Abbildung 58 zu entnehmen ist, besitzen die Tieftemperatur-Phasen ausschließlich trigonal-prismatische Koordination. Bei mittleren Temperaturen bis circa 900 °C liegen beide Koordinationsmöglichkeiten vor. Bei hohen Temperaturen schließlich ist die oktaedrische Umgebung des Tantalns bevorzugt.

Ein exemplarischer Überblick über die in der Literatur veröffentlichten Strukturvorschläge und kristallographischen Daten der verschiedenen Stapelvarianten von TaS₂ ist in Tabelle 14 gegeben:

Tabelle 14: Polymorphie bei TaS₂[1]

Stapelvariante	Schichtfolge	a/pm	c/pm	Raumgruppe
1T	AcB...	336	590	P-3m1
2H	AcABcB...	331,5	2·605	P6 ₃ /mmc
3R	AcACbCBaB...	332	3·597	R3m
4Hb [2]	AcABcABcBACB...	333,2	4·590,5	P6 ₃ /mmc
6R	AcACbACbCBaCBaBACB...	331,5	6·597,5	R3m

Abbildung 59 zeigt Schnitte entlang der (11-20)-Ebenen der verschiedenen Phasen. Die kleinen schwarzen Kreise repräsentieren die Metallatome, die weißen, größeren Kreise stellen die Chalkogenatome dar.

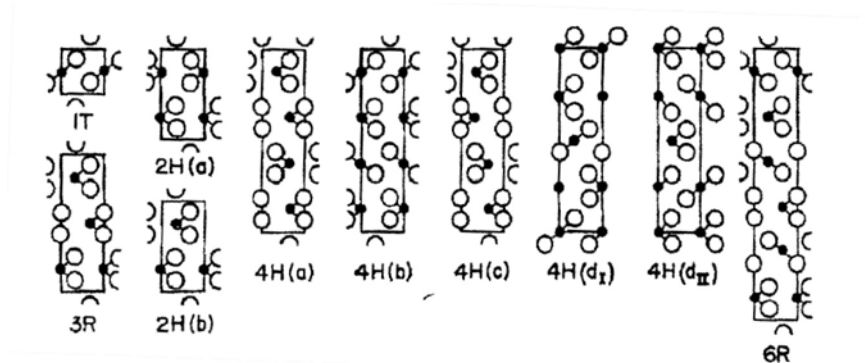


Abbildung 59: Schnitte durch die (11-20)-Ebene der verschiedenen polymorphen Formen, die in Übergangsmetallchalkogeniden vorkommen

Unter den von uns gewählten Bedingungen konnte keine reine Phase für TaS₂ gewonnen werden. Es wurde ein Gemisch aus 3R und 2H gefunden, wie folgendes Pulverdiffraktogramm verdeutlicht (rot = 3R, grün = 2H):

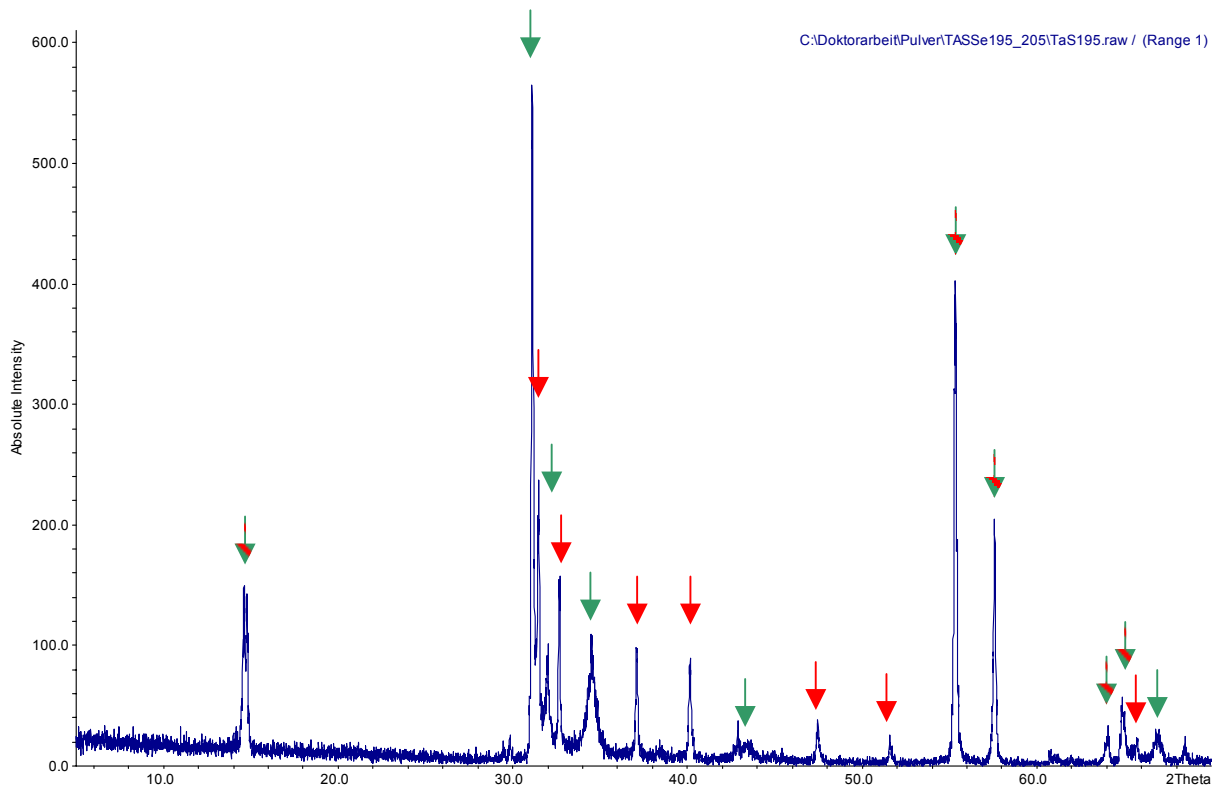


Abbildung 60: Pulverdiffraktogramm von TaS₂

Mittels der Programme LAZY PULVERIX [3] und FINAX [4] war es möglich, unter Berücksichtigung von Gitterparametern aus der Literatur die Reflexe für die einzelnen Modifikationen zu berechnen. Die im vorliegenden Pulverdiffraktogramm auftretenden Reflexe konnten somit den jeweiligen Schichtfolgen zugeordnet werden.

Die daraus ermittelten Gitterkonstanten lauten $a = 331,7(2)$ pm, $c = 2\cdot605,5(1)$ pm für die Schichtfolge 2H und $a = 332,0(2)$ pm, $c = 3\cdot598,0(1)$ pm für die Schichtfolge 3R. Sie sind nahezu identisch mit den aus Literatur [1] stammenden Daten. Beim Transport des Tantaldisulfids liegen im Quellbodenkörper ebenfalls beide Schichtfolgen vor ($a = 331,4(3)$ pm, $c = 2\cdot598(1)$ pm für die Schichtfolge 2H und $a = 331,6(1)$ pm, $c = 3\cdot598,5(1)$ pm für die Schichtfolge 3R, während der Senkenbodenkörper ausschließlich in der 2 H-Struktur kristallisiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Werte für die Schichtfolge 3R in untenstehenden Tabellen für TaS₂ nicht weiter berücksichtigt.

Das Pulverdiffraktogramm des Tantaldiselenids lässt auf die Schichtfolge 2H schließen. Lediglich ein Reflex ($2\theta = 30,37$, $I = 15,8$) kann dieser Schichtfolge nicht zugeordnet werden. Analog zum TaS₂ deutet sich hier als zweite vorliegende Phase die Schichtfolge 3R an. Der obengenannte Reflex kann in diesem Zusammenhang als 101-Reflex gedeutet werden.

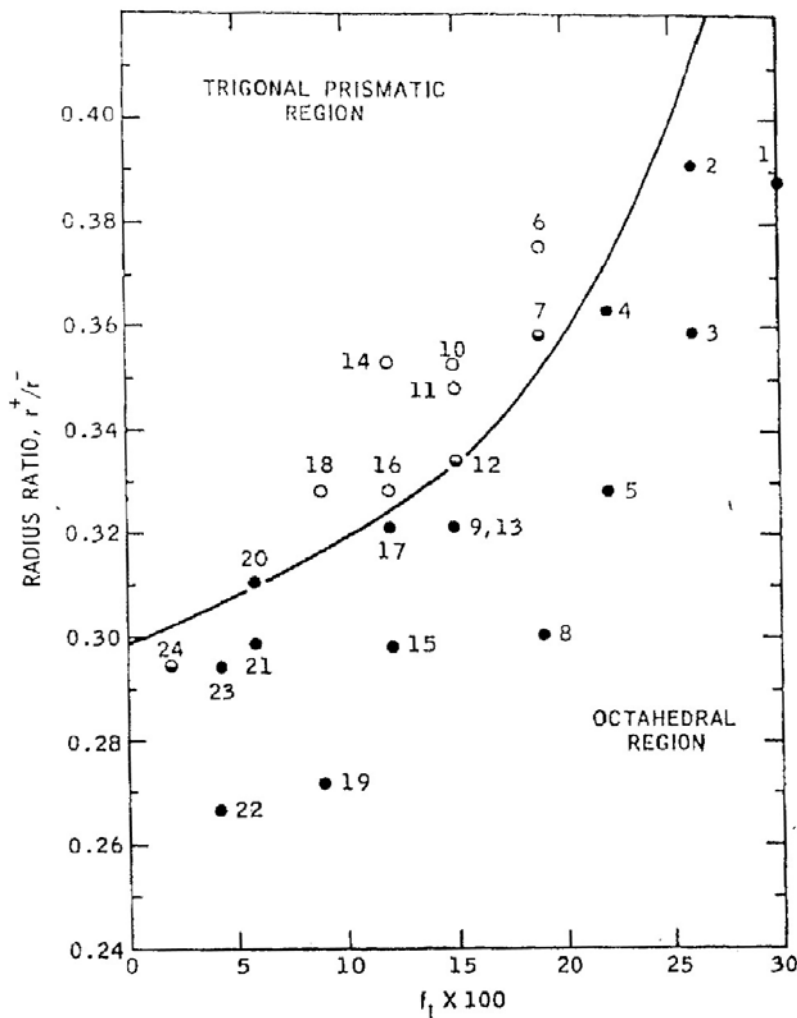
Die experimentell bestimmten Gitterparameter $a = 343,7(2)$ pm, $c = 1280(1)$ pm stimmen gut mit den aus der Literatur [5] bekannten Werten überein: $a = 343,6$ pm, $c = 1270$ pm.

Die Mischphasen $TaS_{2-x}Se_x$ kristallisieren hingegen homogen mit der Schichtfolge 2H.

Eine Besonderheit der Tantalchalkogenide liegt in der Tatsache, dass das Ta unter Normalbedingungen sowohl in trigonal-prismatischer als auch in oktaedrischer Umgebung von Schwefel beziehungsweise Selen vorliegen kann. Die Ursachen dafür, dass einige Übergangsmetallchalkogenide trigonal-prismatische Strukturen ausbilden, obwohl die oktaedrische Koordination symmetrischer und elektrostatisch günstiger sein sollte, sind bislang noch nicht stichhaltig geklärt. Aus Kristallfeld- und MO-Betrachtungen leiteten R.

HUISMAN et al. [6] ab, dass bei d^0 -, d^1 - und d^2 -Konfiguration der Metalle eine kovalente Bindung zwischen den d-Orbitalen die trigonal-prismatische Koordination stabilisiert. R. M. WHITE und G. LUCOVSKY [7] fanden, dass die Bildung von d^4sp - oder d^5p -Hybridorbitalen für die trigonal-prismatische Koordination günstig sind.

F. R. GAMBLE [8] definierte ein kritisches effektives Radienverhältnis r^+/r^- für Schichtverbindungen, das trigonal-prismatische und oktaedrische Verbindungen voneinander trennt.



Radienverhältnis r^+/r^- gegen Ionizität der Metall-Chalkogen-Bindung aufgetragen

Verbindungen, die auf oder nahe der Trennlinie liegen (z.B. $TaS_2(7)$, $TaSe_2(12)$) sind ambivalent, d.h., sie bilden sowohl trigonal prismatische als auch oktaedrische Strukturen aus. Das Modell korrespondiert gut mit den Strukturdaten der anderen Übergangsmetallchalkogenide, die im Folgenden noch näher beschrieben werden. So sind

das Disulfid(4) beziehungsweise das Diselenid(8) des Titans oktaedrisch koordiniert. In der Struktur der Dichalkogenide des Niobs (6, 11) liegt das Übergangsmetall trigonal-prismatisch koordiniert vor. Gleiches gilt für die Dichalkogenide des Molybdäns (14, 18).

7.2.2 Niobdichalkogenide

Niobdisulfid kann in zwei verschiedenen Schichtfolgen kristallisieren. Es existiert sowohl die 2H- als auch die 3R-Phase. In beiden Fällen ist Nb trigonal prismatisch von dem Schwefel umgeben [9].

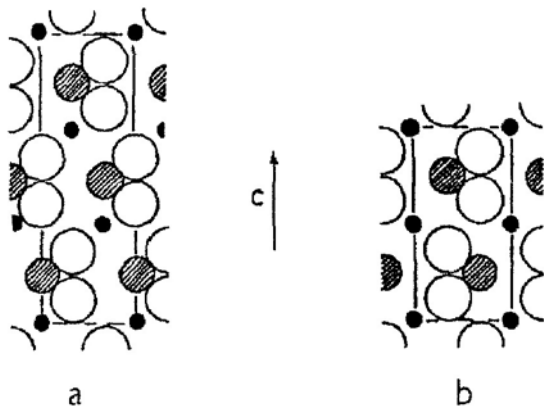


Abbildung 61: Schnitte durch die hexagonale (11-20)-Ebene von a) 3R-NbS₂ und b) 2H-NbS₂ [9]

Tabelle 15 fasst die verschiedenen Schichtfolgen und die dazugehörigen Gitterparameter zusammen.

Tabelle 15: Polymorphie bei NbS₂ [10]

Stapelvariante	Schichtfolge	a/pm	c/pm	Raumgruppe
2H	AcABcB...	331	2·594,5	P6 ₃ /mmc
3R	AcACbCBaB...	333	3·594	R3m

Unter den gewählten experimentellen Bedingungen konnte die 3R-Phase für das Niobdisulfid erhalten werden. Die experimentell bestimmten Gitterparameter $a = 333,3 \text{ pm}$, $c = 3 \cdot 596 \text{ pm}$ stimmen gut mit den Werten aus Tabelle 15 überein.

Für das Niobdiselenid ist neben den 2H- und 3R-Phasen auch noch eine 4H-Phase [11] (P-6m2) mit $a = 344(1) \text{ pm}$, $c = 4 \cdot 631(1) \text{ pm}$ bekannt. Unter den gewählten experimentellen

Bedingungen wurde die 2H-Schichtfolge mit $a = 344,5(1)$ pm und $c = 2 \cdot 627,5(1)$ pm erhalten. Die aus [11] stammenden Gitterparameter $a = 345(1)$ pm, $c = 2 \cdot 627(1)$ pm zeigen eine gute Übereinstimmung zum Experiment.

7.2.3 Titandichalkogenide

Sowohl das Titandisulfid als auch das Titandiselenid kristallisieren in der CdI_2 -Struktur, die der Schichtfolge 1T (P-3m1) entspricht. Die Struktur leitet sich von einer *hcp*-Anordnung der Iodidionen ab. Jede zweite Schicht der Oktaederrücken zwischen den Anionenebenen ist von Kationen besetzt, so dass sich eine 6:3-Koordination ergibt. Die Kationen sind demnach oktaedrisch von den Anionen umgeben.

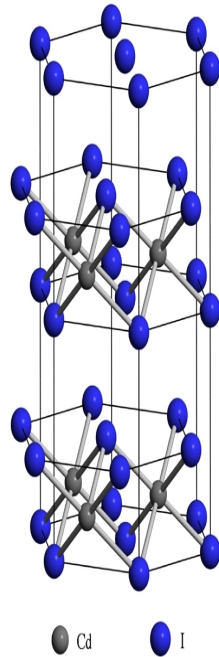


Abbildung 62: Cadmiumiodid-Struktur

Daneben existiert eine kubische Modifikation von TiS_2 , die auf einer Defekt-Spinellstruktur beruht [12]. Diese Modifikation lässt sich allerdings nicht aus den Elementen darstellen und findet somit im Folgenden keine weitere Berücksichtigung.

Die folgende Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmter und aus der Literatur stammender Werte für die Gitterparameter:

Tabelle 16: Gitterparameter der Titandichalkogenide

Verbindung	$a_{\text{Experiment}}/\text{pm}$	$c_{\text{Experiment}}/\text{pm}$	$a_{\text{Literatur}}/\text{pm}$	$c_{\text{Literatur}}/\text{pm}$
TiS_2	341,1(1)	570,8(1)	340,5 [13]	569,1
TiSe_2	353,8(1)	600,7(1)	354 [14]	600,8

7.2.4 Molybdändichalkogenide

Sowohl das Disulfid als auch das Diselenid des Molybdäns kristallisieren in der MoS_2 -

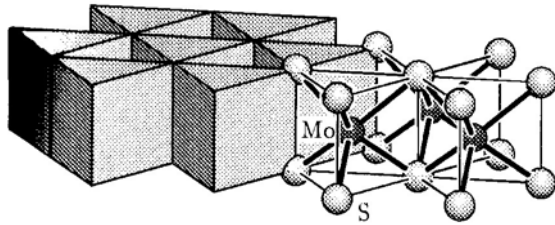


Abbildung 63: MoS_2 -Struktur[15]

Struktur [15], die einer Schichtfolge 2H ($P6_3/mmc$) entspricht. Hierbei ist das Molybdän trigonal prismatisch von dem Schwefel beziehungsweise von dem Selen umgeben. Die Schichtfolge ist AbABaB. Zwischen den Chalkogenschichten verschiedener Lage

besteht nur ein schwacher Zusammenhalt über VAN-DER WAALSSche Kräfte. In der Literatur wird die Polymorphie der Molybdändichalkogenide zwar erwähnt, so existiert beispielsweise eine R3-Phase. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen lassen sich die reinen 2H-Phasen darstellen. Die folgende Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmter und aus der Literatur stammender Werte für die Gitterparameter:

Tabelle 17: Gitterparameter der Molybdändichalkogenide

Verbindung	$a_{\text{Experiment}}/\text{pm}$	$c_{\text{Experiment}}/\text{pm}$	$a_{\text{Literatur}}/\text{pm}$	$c_{\text{Literatur}}/\text{pm}$
MoS_2	316,2(1)	2·614(1)	316,1(1) [16]	2·614,9(1)
MoSe_2	329,0(1)	2·646(1)	328,7 [17]	2·646

7.3 Elektronische Eigenschaften

Um die elektronischen Eigenschaften der Schichtstrukturen zu verstehen, ist die Betrachtung der Energiebänder zweckmässig. Bei den vorliegenden Strukturen wird das Valenzband aus den anionischen s- und p- Niveaus aufgebaut. Die dazu korrespondierenden kationischen s- und p-Niveaus bilden die antibindenden Zustände. Die zwischen dem Valenzband und den antibindenden Zuständen befindlichen d-Niveaus der Kationen bestimmen die physikalischen Eigenschaften und die Stabilität des Strukturtyps.

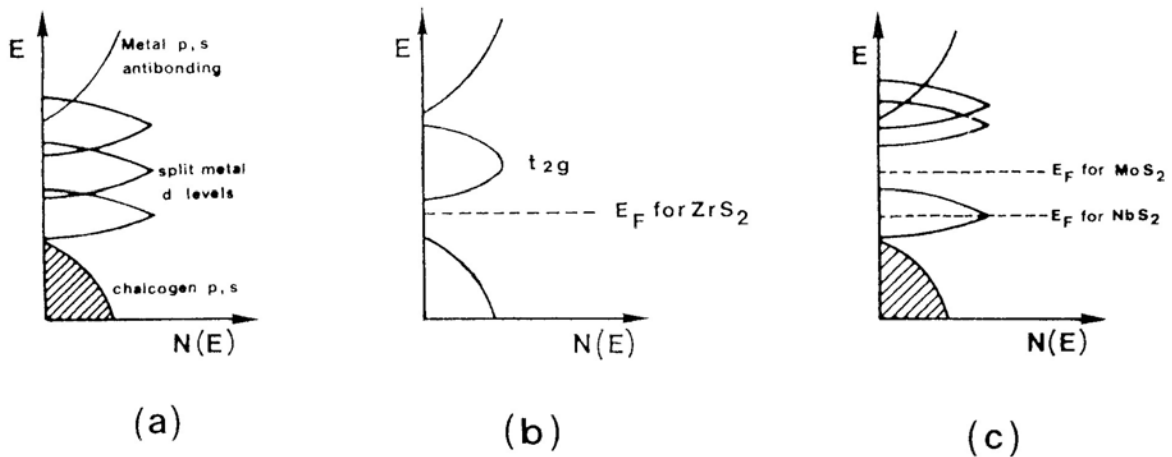


Abbildung 64: Schematisches Bandmodell der Dichalkogenide: (a) allgemeines Schema; (b) oktaedrische Schichtfolgen; (c) trigonal-prismatische Schichtfolgen [18]

Die Zustände einer d^0 -Konfiguration des Kations, wie sie neben dem Zr^{4+} auch das Ti^{4+} besitzt, führen zu einem breiten, leeren t_{2g} -Energieband unter einem schmalen e_g -Band. Daraus resultieren Halbleiter-Eigenschaften. Das Hinzufügen eines Elektrons wie im Fall des NbS_2 ist verantwortlich für die Symmetrierniedrigung zu einer trigonal-prismatischen Umgebung des Kations. Aufgrund des halbgefüllten d_{z^2} -Niveaus zeigt das NbS_2 metallische Eigenschaften. Aufgrund einer d^2 -Konfiguration und derselben Symmetrie zeigt sich MoS_2 als diamagnetischer Halbleiter.

7.3.1 Impedanzmessungen in den Systemen $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$ und $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$

Wie soeben näher erläutert, müssen in den Mischreihen $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$ und $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ mit zunehmendem Tantalgehalt Übergänge zwischen Halbleiter und metallischem Leiter stattfinden.

Impedanzmessungen in den Systemen $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$ und $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$ bieten die interessante Möglichkeit zu überprüfen, inwieweit das Anion, also S^{2-} beziehungsweise Se^{2-} Einfluss auf die Lage dieses Übergangs hat. Es zeigt sich, dass in beiden Systemen der Übergang vom Halbleiter zum metallischen Leiter bereits bei sehr geringem Tantalgehalt stattfindet. Die Bandlücke [19] der Verbindungen TiS_2 (≈ 1 eV) und TiSe_2 (1,2 eV) spiegelt die Tatsache wider, dass die Leitfähigkeiten bei den selenhaltigen Mischphasen schnell abnimmt. Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der Impedanzmessungen im System $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$:

Tabelle 18: Ergebnisse der Impedanzmessungen im System $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$

Probe	Leitfähigkeit/ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Typ
$\text{Ti}_{0,96}\text{Ta}_{0,04}\text{S}_2$	> 1000	metallisch
$\text{Ti}_{0,98}\text{Ta}_{0,02}\text{S}_2$	> 1000	metallisch
TiS_2	≈ 180	Halbleiter

Für das System $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$ ergibt sich ein ähnliches Bild:

Tabelle 19: Ergebnisse der Impedanzmessungen im System $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$

Probe	Leitfähigkeit/ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	Typ
$\text{Ti}_{0,96}\text{Ta}_{0,04}\text{Se}_2$	> 500	metallisch
$\text{Ti}_{0,98}\text{Ta}_{0,02}\text{Se}_2$	≈ 400	metallisch
TiSe_2	≈ 35	Halbleiter

7.4 Transportraten

Zum Verständnis des unterschiedlichen Transportverhaltens der Übergangsmetallchalkogenide ist die thermodynamische Betrachtung dieser Systeme unabdingbar. Wie für zahlreiche Chalkogenide zeigt sich auch hier Iod als ein geeignetes Transportmittel. In den betrachteten Systemen müssen folgende Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt werden:



Es existiert für die Übergangsmetalle, beispielsweise für das Niob, auch ein Pentaiodid TI_5 . Es kann aber davon ausgegangen werden, dass dieses Iodid mit der hohen Oxidationsstufe des Übergangsmetalls in den Transportreaktionen keine Relevanz hat.

T steht in obigen Gleichungen für ein Übergangsmetall (Nb, Ta, Ti, Mo), während Ch ein Chalkogen (S, Se) repräsentiert. Vereinfachend wird, wie sich in der Vergangenheit als realistisch erwiesen hat, nur das Ch_2 in der Gasphase betrachtet, da sein Druck ungleich höher ist als die der anderen gasförmigen Chalkogenspezies.

Unter Zuhilfenahme des Programms CVTrans lassen sich die Partialdrücke der gasförmigen Spezies über einem Bodenkörper als Temperaturfunktion berechnen. Wegen mangelnder Kenntnisse über gasförmige Tantal- beziehungsweise Niobiodide und ihre thermodynamische Stabilität können entsprechende Betrachtungen nur für die Chalkogenide des Titans und des Molybdäns vorgenommen werden.

7.4.1 Das System $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$

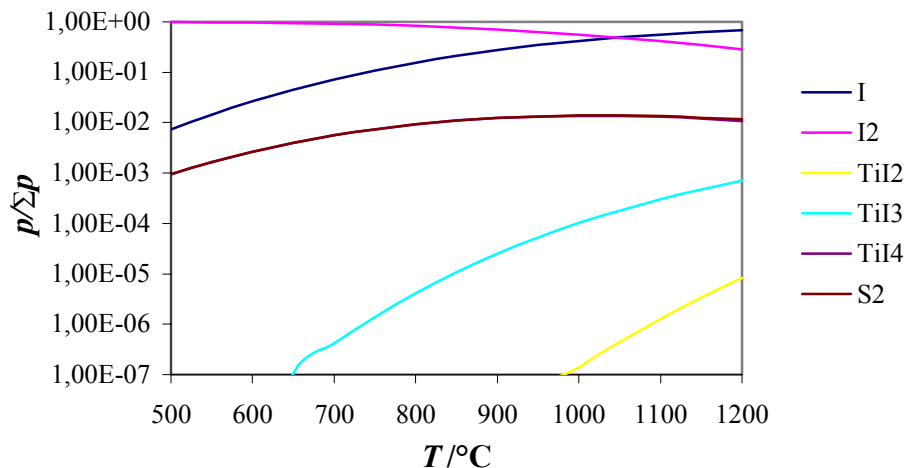


Abbildung 65: Partialdrücke über TiS_2

Abbildung 65 lässt erkennen, dass TiI_4 die transportwirksame Gasspezies ist. Aufgrund des Druckverlaufes ist ein endothermer Transport zu erwarten. Dies zeigt sich auch in den Transportreaktionen. Für das Diselenid des Tantal ergibt sich ein nahezu identischer Druckverlauf. Erklären lässt sich dieser Tatbestand durch die ähnlichen Stabilitäten der Bodenkörper. So unterscheiden sich die Standardbildungsenthalpien von Titandisulfid und –selenid lediglich um 22,2 kJ/mol. Die sehr ähnlichen Temperaturabhängigkeiten der Partialdrücke mit TiS_2 beziehungsweise TiSe_2 als Bodenkörper lassen auch den gemeinsamen Transport von TiS_2 und TiSe_2 und die Bildung von Mischphasen in der Senke erwarten. Nennenswerte Anreicherungseffekte sollten dabei nicht auftreten. Mithilfe des Programms CVTrans lassen sich auch die erwarteten Transportraten bei vorgegebenen experimentellen Parametern wie Iodeinwaage, Ampullengeometrie und Temperaturgradient vorhersagen. Es ergeben sich für dem Experiment entsprechenden Parameter folgende Transportraten:

$$\text{TR}(\text{TiS}_2) = 0,0310 \text{ mg/h}$$

$$\text{TR}(\text{TiSe}_2) = 0,0766 \text{ mg/h}$$

Es ist also zu erwarten, dass sich die Transportrate im System $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ mit steigendem Selenanteil erhöht.

7.4.2 Das System $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$

Über den Bodenkörpern MoS_2 beziehungsweise MoSe_2 zeigen sich in den Partialdrücken der einzelnen Gasspezies eklatante Unterschiede. So ist der Druck der Molybdän enthaltenden Gasspezies über dem Diselenid um drei Zehnerpotenzen höher als der über dem Sulfid.

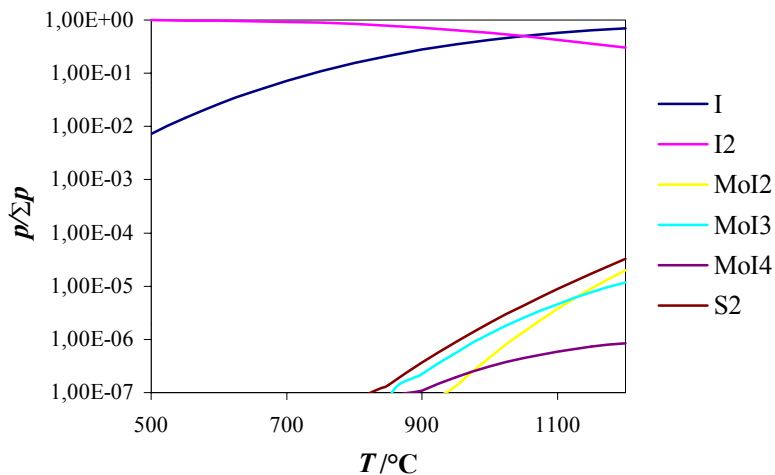


Abbildung 66: Partialdrücke über MoS_2

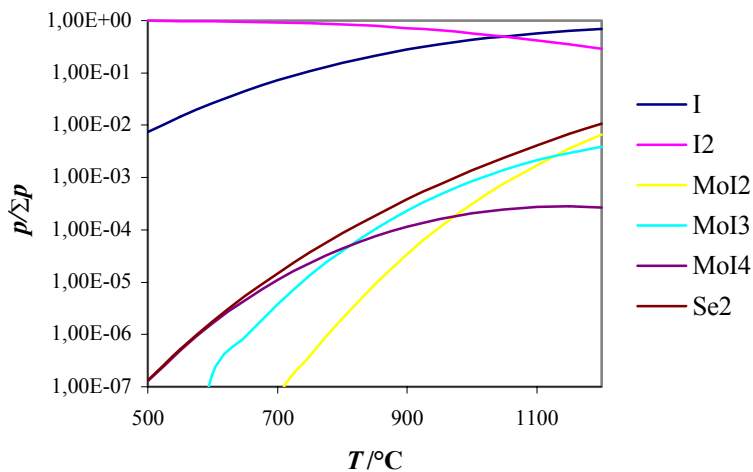


Abbildung 67: Partialdrücke über MoSe_2

Erklären lässt sich dieser Sachverhalt mittels der verschiedenen Stabilitäten der Molybdändichalkogenide. Das Disulfid ist um 122,6 kJ/mol stabiler als das Diselenid; aufgrund dessen sind die Partialdrücke Molybdän enthaltener Spezies über dem Disulfid entsprechend niedriger.

Im Gegensatz zu dem chemischen Transport der Titandichalkogenide ist hier nicht das Molybdän(IV)-iodid, sondern im relevanten Temperaturintervall von 900 bis 1 000 $^\circ\text{C}$ das

Molybdän(III)-iodid die transportrelevante Gasspezies. Der Weg des chemischen Transports von MoSe₂ über das MoI₃ fand auch in der Literatur Erwähnung [20] Für die Transportraten ergeben sich:

$$TR(\text{MoS}_2) = 0,0000 \text{ mg/h}$$

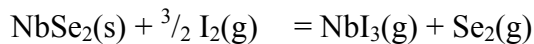
$$TR(\text{MoSe}_2) = 0,0305 \text{ mg/h}$$

Nach CVTrans lässt sich das Molybdändisulfid unter den gegebenen Umständen gar nicht transportieren. Ein Transport begänee erst ab einer Quellentemperatur von 1 100 °C.

Es ist auch hier zu erwarten, dass sich die Transportrate im System MoS_{2-x}Se_x mit steigendem Selengehalt erhöht.

7.4.3 Das System NbS₂/NbSe₂

In der Literatur [21] wurde die Thermodynamik und die Kinetik des chemischen Transports von NbSe₂ eingehend untersucht. Als transportwirksame Spezies wurde hier ebenfalls das Niob(III)-iodid angenommen. Damit lässt sich der chemische Transport des Niobdiselenids durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:



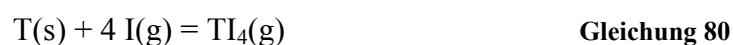
7.5 Massenspektrometrische Untersuchungen

Da nicht von allen Iodiden der eingesetzten Übergangsmetalle thermodynamische Daten existieren, wurden MS-Messungen durchgeführt, um Aufschluss über mögliche transportwirksame Spezies erlangen zu können. Zu beachten ist hierbei, dass die Bedingungen bei diesen Messungen sich wesentlich von denen innerhalb einer geschlossenen Transportampulle unterscheiden. Während in der Ampulle bei der Reaktion ein Druck von ungefähr 1 bar herrscht, liegen die Drücke innerhalb des MS-Gerätes in einem Bereich von 10^{-8} - 10^{-4} bar.

Obige Rechnungen haben gezeigt, dass auch bei der Transporttemperatur das Iod vornehmlich als I_2 -Molekül vorliegt. Im Einlasssystem des Massenspektrometers hingegen liegt es ausschließlich atomar vor.

Bei den MS-Messungen wurde nicht wie im Experiment ein Dichalkogenid des Übergangsmetalls vorgelegt, da unter diesen Bedingungen der Druck der Iodide unter der Nachweisgrenze von ca. 10^{-10} bar liegen würde. Diesen Sachverhalt verdeutlicht folgende, exemplarisch am Titan durchgeführte Rechnung. Für die Reaktion $TiS_2(s) + 4 I(g) = TiI_4(g) + S_2(g)$ ergibt sich für $T = 1\ 000$ K unter der Voraussetzung, dass im Reaktionsraum ein Iod-Druck von 10^{-6} bar vorliegt, eine Gleichgewichtskonstante $K_{1000K} = 30,8 \text{ bar}^{-2}$. Daraus resultiert ein TiI_4 -Druck in der Größenordnung von 10^{-22} bar. Um Metalliodid-Drücke zu erhalten, die innerhalb der Nachweisgrenzen liegen, wurde bei den Messungen das Übergangsmetall elementar vorgelegt und mit Iod zur Reaktion gebracht.

Als erwartete Reaktion lässt sich folgende Gleichung aufstellen:



[T = Übergangsmetall]

Weitere Iodide entstehen als Zerfallsprodukt des Tetraiodids. Auch hier zeigen sich Unterschiede in massenspektrometrischer Messung und präparativem Experiment. Während beispielsweise TiI_4 in der Transportampulle in TiI_3 und $\frac{1}{2} I_2$ zerfällt ($\Delta n = 0,5$), bildet im Einlasssystem neben TiI_3 das atomare Iod das Zerfallsprodukt ($\Delta n = 1$). Bei kleinerem Gesamtdruck, wie es im MS-Gerät der Fall ist, wird das Zerfallsgleichgewicht für ein größeres Δn stärker auf die Seite der niederen Iodide verschoben. Aus dem Massenspektrum

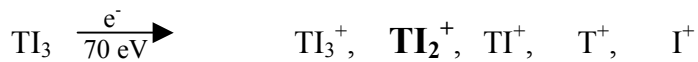
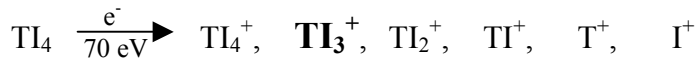
ergeben sich demnach für die niederen Iodide höhere Anteile, als in der Transportampulle zu erwarten ist.

Unter der Voraussetzung, dass im Reaktionsraum ein Iod-Druck von 10^{-6} bar herrscht und die Messung bei 1000 K durchgeführt wird, ergeben sich für die Gleichgewichtskonstanten obiger Reaktion (Gleichung 80) folgende Werte:

$$\begin{array}{llll} \text{Ti:} & K_{1000\text{K}} = 1,1 \cdot 10^{20} \text{ bar}^{-3} & \rightarrow & p(\text{TiI}_4) \approx 10^{-4} \text{ bar} \\ \text{Mo:} & K_{1000\text{K}} = 1,5 \text{ bar}^{-3} & \rightarrow & p(\text{MoI}_4) \approx 10^{-24} \text{ bar} \end{array}$$

Die erwarteten Drücke des Molybdäniodids liegen um den Faktor 10^{-16} niedriger als die untere Grenze des Messbereichs (10^{-8} bar). Ein massenspektrometrischer Nachweis von Molybdän-iodiden ist aus diesem Grund nicht möglich.

Für die beiden als relevant einzustufenden Iodide des Titans ergeben sich folgende Fragmentierungen. Das hervorgehobene Fragment-Ion besitzt hierbei jeweils die höchste Intensität:



Da die Intensitäten der einzelnen Fragment-Ionen weitgehend unabhängig sind von der Temperatur, deuten sich bei Variation von T verändernde Intensitätsverhältnisse auf ein verändertes Verhältnis der verschiedenen Iodide hin. Für das Titan ergaben die Messungen folgende relative Intensitäten der einzelnen Fragment-Ionen bei verschiedenen Temperaturen:

Tabelle 20: Massenspektrum der Gasphase im System Ti(s)/I₂(g)

1.2.1.1.1 Ion	relative Häufigkeit/%		
	550 °C	650 °C	750 °C
I ⁺	50	70	100
I ₂ ⁺	0	0	0
Ti ⁺	34	31	21
TiI ⁺	35	39	27
TiI ₂ ⁺	77	100	76

TiI₃⁺	100	100	60
TiI₄⁺	23	10	2

Ausgehend von obenstehendem Fragmentierungsmustern ist das TiI₄ für Temperaturen unterhalb 750 °C das dominierende Metalliodid. Mit steigender Temperatur wird es durch das TiI₃ verdrängt. Dieser Sachverhalt stimmt qualitativ mit den Partialdrücken der einzelnen Gasspezies überein, die mittels CVTrans berechnet wurden. Die auf den Berechnungen basierende Annahme, dass TiI₄ die transportwirksame Spezies ist, wird also von den MS-Messungen gestützt.

Tabelle 21: Massenspektrum der Gasphase im System Nb(s)/I₂(g)

Ion	relative Häufigkeit/%	
	350 °C	470 °C
I⁺	100	100
I₂⁺	65	9
Nb⁺	2,5	1,9
NbI⁺	3,3	2,9
NbI₂⁺	3,3	2,9
NbI₃⁺	10,4	8,4
NbI₄⁺	6	4,6

Das Massenspektrum im System Niob/Iod ergibt NbI₄ als dominierendes Metalliodid. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur oben zitierten Literaturquelle in der beim chemischen Transport von NbSe₂ das Nb(III)-iodid als transportwirksame Spezies fungieren soll. Ein Grund für die Diskrepanz kann im chemischen Verhalten des Niobs liegen. So bilden auf Grund der hohen Sauerstoffaffinität bilden sowohl Niob als auch Tantal Oxidhalogenide.

Das Massenspektrum im System Tantal/Iod bei 440 °C ist in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 22: Massenspektrum der Gasphase im System Ta(s)/I₂(g)

Ion	relative Häufigkeit/%
I⁺	100
Ta⁺	2,8
TaO⁺	3,3

Fortsetzung von Tabelle 22

TaOI⁺	4,6
I₂⁺	19
TaI₂⁺	5,1
TaI⁺	4,9
TaOI₂⁺	12
TaI₃⁺	7,4
TaOI₃⁺	18,9
TaI₄⁺	6,7

Die Oxidbildung wird ermöglicht durch Spuren von Sauerstoff, die sich zum einen durch kleinste Mengen von Wasser im Reaktionsraum ergeben. Auch das Quarzrohr ist eine mögliche Sauerstoffquelle.

Die Bildung von Oxidhalogeniden wird besonders deutlich im Massenspektrum des Systems Tantal/Iod. Oxidhalogenide des Niobs wurden im Massenspektrum nicht detektiert; es kann allerdings auf Grund der chemischen Ähnlichkeit von Niob und Tantal davon ausgegangen werden, dass auch hier Oxidhalogenide gebildet werden. Belege dafür finden sich auch in der Literatur [22]. Aus diesem Grund lassen sich die Massenspektren in Bezug auf die Verhältnisse der einzelnen Iodide nicht sauber auswerten. Es lässt sich allerdings sagen, dass bei beiden Übergangsmetallen das Tetra-iodid die vorherrschende Iodverbindung ist, die auch als transportwirksame Spezies angenommen werden kann.

7.6 Experimentelles

Die Proben wurden in zylindrischen Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 10 mm (Wandstärke 1 mm) und einer Länge von ca. 150 mm getempert.

Mischphasen wurden aus den Elementen dargestellt. Dazu wurden die Proben in gewünschten Zusammensetzungen eingewogen und in Quarzampullen gefüllt. Die befüllten Ampullen wurden evakuiert (10^{-1} mbar) und mittels eines Gebläsebrenners ausgeheizt, um an den Quarzwandungen anhaftendes Wasser zu entfernen. Anschließend wurde mit Stickstoff belüftet und circa 10 mg Iod als Mineralisator wurden hinzugefügt. Die Ampullen wurden mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, um die Sublimation des Iods zu unterbinden, erneut evakuiert und abgeschmolzen. Die Mischungen wurden in einem Röhrenofen bei 1 000 °C vier Tage getempert.

Die Transportversuche wurden in zylindrischen Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 10 mm, (Wandstärke 1mm) und einer Länge von 200 mm durchgeführt.

Die getemperten Edukte wurden in Quarzampullen vorgelegt und nach oben beschriebenen Prozedere abgeschmolzen. Jedoch wurden als Transportmittel 15 mg Iod eingesetzt. Die Transportampullen wurden in einem Röhrenofen mit zwei unabhängig voneinander regelbaren Heizzonen eingebracht. Als günstig hat sich nach thermodynamischen Betrachtungen die Temperatureinstellung 1 000 °C/800 °C erwiesen. Vor dem chemischen Transport wurde ein zwölfstündiger Klartransport durchgeführt.

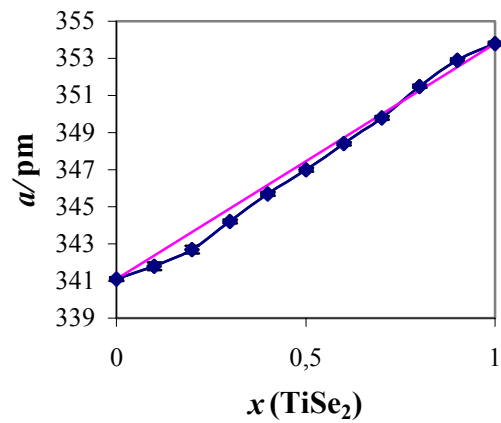
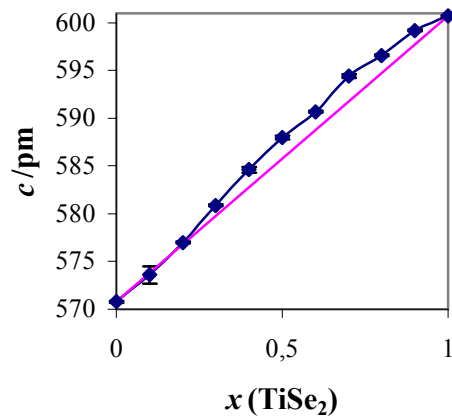
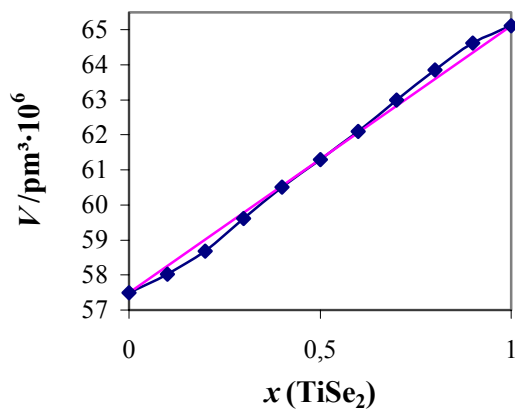
Anschließend wurden Quellen- und Senkenbodenkörper mit Aceton gewaschen, getrocknet und analysiert.

7.7 Transportexperimente

7.7.1 Das System $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$

Tabelle 23: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$

Verbindung	ABK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	QBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	SBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	Transport- rate/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
TiS_2	341,1(1) 570,8(1) 57,50(1)	340,9(1) 570,3(1) 57,40(1)	340,8(1) 571,5(3) 57,50(2)	0,03
$\text{TiS}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$	341,8(2) 573,6(9) 58,03(9)	342,1(1) 573,6(5) 58,14(5)	341,9(1) 574,6(4) 58,15(4)	0,05
$\text{TiS}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$	342,7(2) 577,0(1) 58,69(10)	342,8(1) 576,7(5) 58,68(5)	342,6(2) 573,8(2) 58,32(4)	0,01
$\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$	344,2(1) 580,9(1) 59,61(1)	344,1(1) 577,6(4) 59,22(10)	343,7(1) 579,2(5) 59,24(4)	0,04
$\text{TiS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$	345,7(1) 584,6(3) 60,51(3)	345,6(1) 584,3(3) 60,42(3)	345,4(1) 583,5(4) 60,28(4)	0,04
TiSSe	347,0(1) 588,0(2) 61,30(2)	347,0(1) 586,0(3) 61,09(2)	345,4(1) 586,3(6) 60,58(6)	0,06
$\text{TiS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$	348,4(1) 590,7(1) 62,10(1)	348,5(1) 589,6(2) 62,00(2)	348,0(2) 589,8(7) 61,84(7)	0,11
$\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$	349,8(1) 594,4(2) 63,85(1)	350,0(1) 594,0(1) 63,02(1)	350,1(1) 592,9(4) 62,92(4)	0,23
$\text{TiS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$	351,5(1) 596,6(1) 63,85(1)	352,3(1) 596,3(2) 64,11(2)	351,6(2) 596,6(8) 63,87(8)	0,28
$\text{TiS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$	352,9(1) 599,2(1) 64,62(1)	352,9(1) 599,5(5) 64,64(4)	353,4(1) 600,0(3) 64,89(3)	0,09
TiSe_2	353,8(1) 600,7(1) 65,12(1)	354,6(2) 600,8(4) 65,44(5)	354,4(1) 600,2(3) 65,29(3)	0,12

Abbildung 68: Gitterkonstante a im System $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$ Abbildung 69: Gitterkonstante c im System $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$ Abbildung 70: Zellvolumen V im System $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$

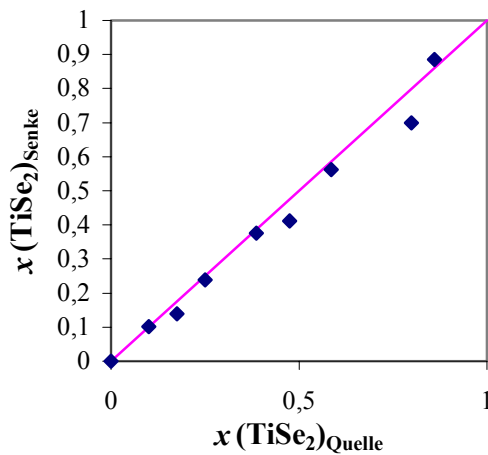


Abbildung 71: Zusammensetzung der $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$

Sowohl die Randphasen TiS_2 und TiSe_2 wie auch sämtliche Mischphasen in diesem System kristallisieren in der 1T-Phase (Raumgruppe P-3m1).

Im Falle der Mischphasen $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ zeigen sich gewisse systematische Abweichungen der stoffmengenabhängigen Verläufe der Gitterparameter von der Linearität. In den Abbildungen 68, 69 und 70 sind für den Fall der $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Mischphase die Gitterkonstanten a und c sowie das Volumen V der Elementarzelle gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Alle Gitterparameter zeigen annäherungsweise VEGARDSches Verhalten. Sämtliche Kurven zeigen einen S-förmigen Verlauf, wobei a tendenziell niedrigere Werte als nach VEGARD erwartet aufweist. Die Werte von c hingegen sind eher größer als erwartet. Daraus ergibt sich für die Auftragung des Volumens eine annähernd symmetrische S-Kurve.

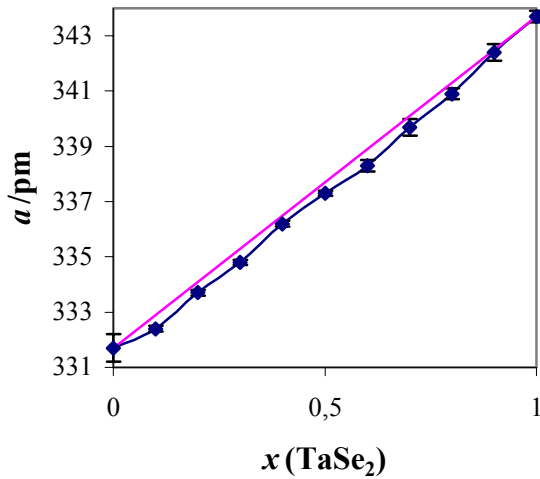
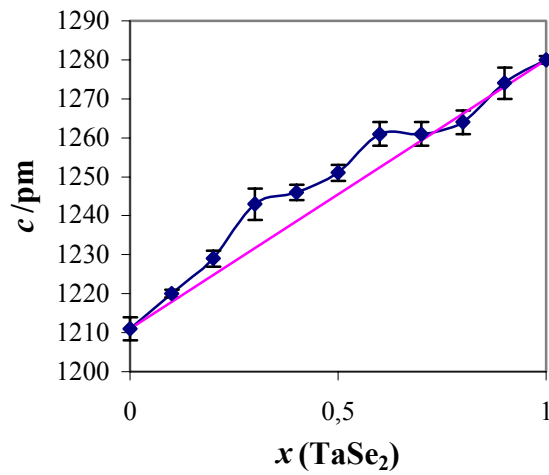
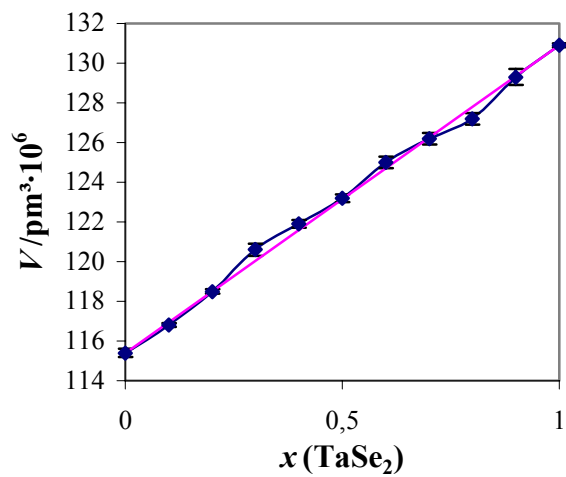
Die Produkte scheiden sich in Form dünner, goldener bis schwarzer hexagonaler Plättchen ab, deren Kantenlänge bis zu einem Zentimeter betragen kann.

Es zeigt sich, dass der Transport der Mischphasen im System $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$ praktisch kongruent erfolgt, eine An- oder Abreicherung einer der beiden Komponenten tritt also nicht auf. Abbildung 71 zeigt den Zusammenhang zwischen den Zusammensetzungen der Bodenkörper in Quelle und Senke.

Die experimentell beobachtete Transportrate im System $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ steigt tendenziell mit dem Selengehalt der Mischphase an. Tabelle 24 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Experimente. Die experimentellen Transportraten der Randphasen TiS_2 und TiSe_2 stimmen überaus gut mit den aus CVTrans stammenden überein (0,03/0,031 mg/h bzw. 0,12/0,0766 mg/h).

7.7.2 Das System TaS₂/TaSe₂Tabelle 24: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System TaS_{2-x}Se_x

Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
TaS ₂	331,7(2) 1211(3) 115,4(2)	331,6(1) 1196(3) 113,8(3)	331,5(2) 1206(4) 114,8(3)	0,76
TaS _{1,8} Se _{0,2}	332,4(1) 1220(1) 116,8(1)	332,6(1) 1219(1) 116,8(1)	332,3(2) 1222(2) 116,8(3)	0,98
TaS _{1,6} Se _{0,4}	333,7(1) 1229(2) 118,5(1)	333,6(2) 1226(4) 118,1(4)	334,2(1) 1232(2) 119,2(1)	0,99
TaS _{1,4} Se _{0,6}	334,8(1) 1243(4) 120,6(3)	334,7(2) 1236(2) 119,9(2)	335,2(2) 1237(3) 120,4(3)	1,40
TaS _{1,2} Se _{0,8}	336,2(1) 1246(2) 121,9(2)	335,5(1) 1244(2) 121,3(1)	336,6(1) 1248(2) 122,4(1)	1,80
TaSSe	337,3(1) 1251(2) 123,2(2)	336,6(2) 1271(7) 124,8(6)	337,7(7) 1255(1) 124,0(1)	2,00
TaS _{0,8} Se _{1,2}	338,3(2) 1261(3) 125,0(3)	338,4(1) 1255(2) 124,5(2)	338,8(1) 1259(2) 125,2(1)	1,70
TaS _{0,6} Se _{1,4}	339,9(2) 1261(3) 126,2(3)	339,7(2) 1270(12) 126,9(11)	339,9(2) 1261(3) 126,2(3)	1,60
TaS _{0,4} Se _{1,6}	340,9(2) 1264(3) 127,2(3)	341,0(1) 1267(2) 127,6(2)	341,0(2) 1261(3) 127,0(3)	1,70
TaS _{0,2} Se _{1,8}	342,4(3) 1274(4) 129,3(4)	342,3(2) 1269(12) 128,8(11)	342,1(3) 1253(2) 127,0(2))	0,57
TaSe ₂	343,7(2) 1280(1) 130,9(1)	343,3(2) 1274(1) 130,0(1)	343,6(2) 1300(4) 132,9(3)	3,70

Abbildung 72: Gitterkonstante a im System $\text{TaS}_2/\text{TaSe}_2$ Abbildung 73: Gitterkonstante c im System $\text{TaS}_2/\text{TaSe}_2$ Abbildung 74: Zellvolumen V im System $\text{TaS}_2/\text{TaSe}_2$

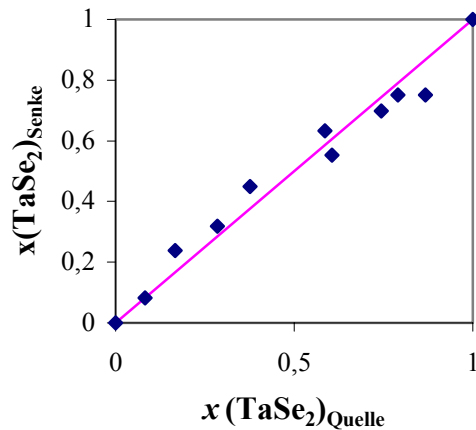


Abbildung 75: Zusammensetzung der $\text{TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{TaS}_{2-x}\text{Se}_x$

In diesem System kristallisieren die Randphasen wie auch sämtliche Mischphasen in der 2H-Struktur (Raumgruppe $P6_3/mmc$). Auch in diesem System sind die Gitterkonstanten a der Mischphasen über den gesamten Bereich der Zusammensetzung geringer als nach der VEGARDSchen Regel zu erwarten ist, während c stets größere Werte aufweist. Das Zellvolumen V verhält sich näherungsweise linear.

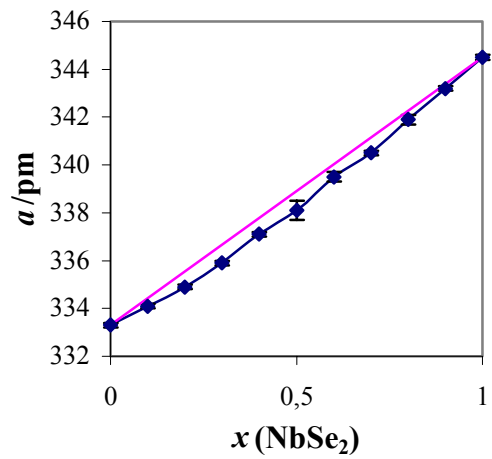
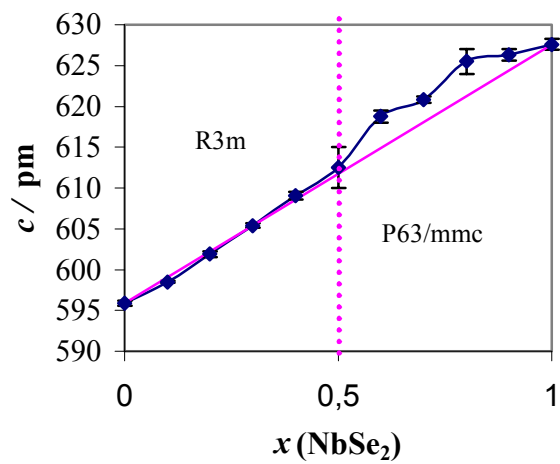
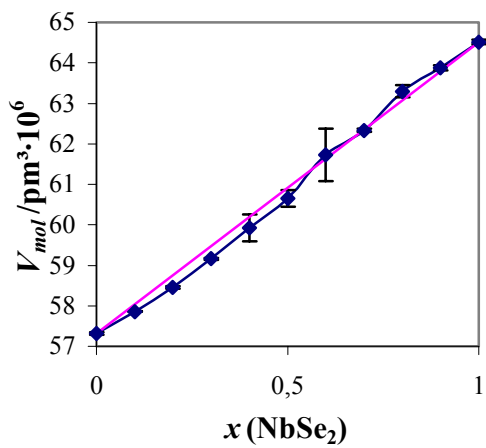
Die angeführten Abweichungen vom linearen Verhalten liegen jeweils im Bereich einiger zehntel Prozent. Offenbar hat der Einbau von Selen auf die Wechselwirkungen innerhalb der Schichten einen anderen Einfluss als zwischen den Schichten. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten wurde bislang nicht gefunden.

Die Produkte scheiden sich in Form dünner, gräulicher bis schwarzer hexagonaler Plättchen ab, deren Kantenlänge bis zu einem Zentimeter betragen kann.

Die Transportraten sind bei den Tantal-dichalkogeniden deutlich höher als im analogen Titan-System, lassen aber keine eindeutige Tendenz erkennen. Auch in diesem System werden die Mischphasen praktisch kongruent von der Quelle in die Senke überführt.

7.7.3 Das System NbS₂/NbSe₂Tabelle 25: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System NbS_{2-x}Se_x

2 Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
NbS ₂	333,3(1) 1788(1) 172,0(9)	333,7(1) 1787(1) 172,3(1)	333,5(2) 1786(3) 172,0(2)	0,01
NbS _{1,8} Se _{0,2}	334,1(1) 1796(1) 173,5(1)	334,1(1) 1793(1) 173,3(1)	333,8(3) 1791(4) 172,8(3)	0,03
NbS _{1,6} Se _{0,4}	334,9(1) 1806(1) 175,4(1)	335,1(2) 1801(3) 175,2(2)	334,5(3) 1800(3) 174,4(3)	0,02
NbS _{1,4} Se _{0,6}	335,9(1) 1816(1) 177,5(1)	336,2(1) 1812(1) 177,3(1)	335,8(1) 1810(2) 176,8(2)	0,03
NbS _{1,2} Se _{0,8}	337,1(1) 1218(1) 119,9(1)	337,1(1) 1219(1) 120,0(1)	336,6(1) 1823(1) 178,9(1)	0,07
NbSSe	338,1(4) 1225(5) 121,3(4)	338,7(2) 1226(1) 121,8(1)	338,4(2) 1230(2) 122,0(2)	0,09
NbS _{0,8} Se _{1,2}	339,5(2) 1237(2) 123,5(1)	339,7(1) 1243(1) 124,2(1)	339,9(3) 1235(3) 123,5(3)	0,22
NbS _{0,6} Se _{1,4}	340,5(1) 1242(1) 124,7(1)	340,9(1) 1245(2) 125,2(2)	340,7(3) 1240(3) 124,5(3)	0,45
NbS _{0,4} Se _{1,6}	341,9(2) 1251(3) 126,6(3)	342,0(1) 1250(2) 126,6(2)	341,8(1) 1251(1) 126,5(1)	0,11
NbS _{0,2} Se _{1,8}	343,2(1) 1253(1) 127,8(1)	343,2(2) 1251(2) 127,6(2)	343,2(2) 1245(9) 127,0(9)	1,42
NbSe ₂	344,5(1) 1255(1) 129,0(1)	344,7(1) 1255(1) 129,2(1)	344,3(1) 1254(2) 128,8(1)	0,75

Abbildung 76: Gitterkonstante a im System $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$ Abbildung 77: Gitterkonstante c im System $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$ Abbildung 78: Zellvolumen V im System $\text{NbS}_2/\text{NbSe}_2$

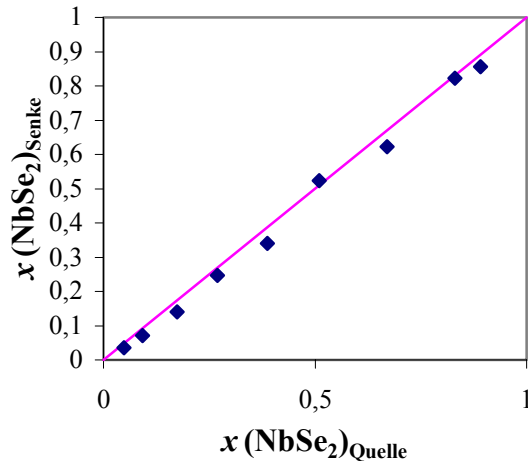


Abbildung 79: Zusammensetzung der $\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{NbS}_{2-x}\text{Se}_2$

Während NbS_2 mit der Schichtfolge 3R kristallisiert, liegt das Nb(IV)-Selenid in der 2H-Modifikation vor. Für x -Werte $< 0,5$ liegen sowohl Ausgangsbodenkörper als auch Quellen- und Senkenbodenkörper in der 3R-Modifikation vor, für $x > 0,5$ sind die Ausgangs- wie auch die Quellen- und Senkenbodenkörper isotyp zu NbSe_2 . Für $x = 0,5$ liegen Ausgangs- und Quellenbodenkörper in der 2H-Modifikation vor, während der Senkenbodenkörper in der 3R-Stapelfolge kristallisiert.

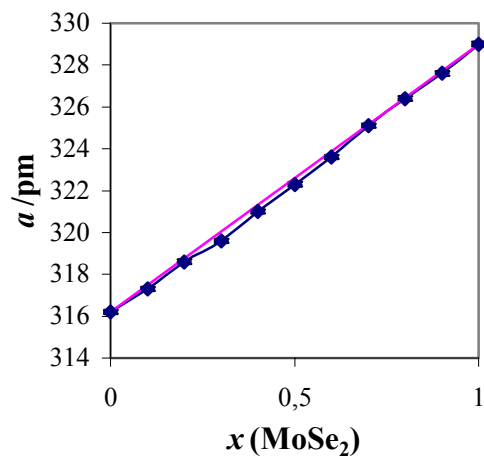
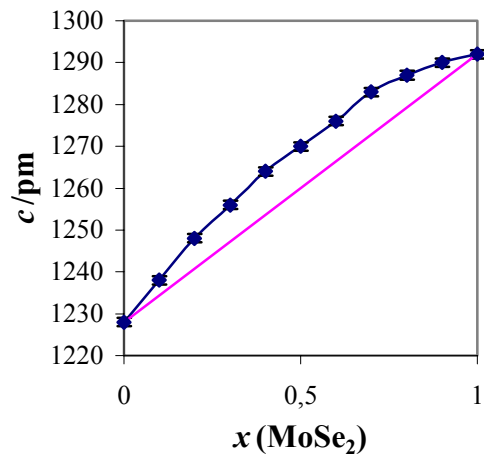
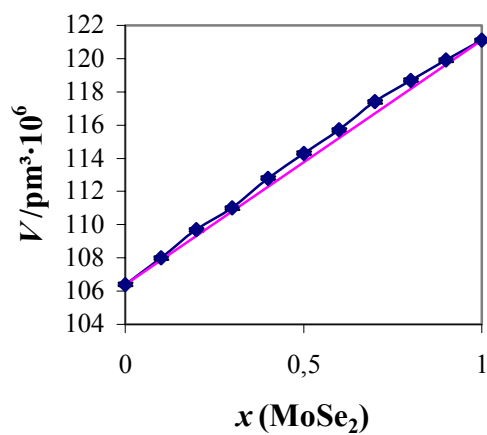
Der Verlauf der Gitterkonstanten a in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigt annähernd VEGARDSches Verhalten, jedoch liegen die Werte unter den erwarteten. Für die Gitterkonstante c zeigt sich für die als 3R-Modifikation kristallisierenden Mischphasen eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Für die 2H-Modifikationen liegen die Werte über den erwarteten. Für das Zellvolumen V ergibt sich daraus ein leicht s-förmiger, annähernd linearer Verlauf.

Die Produkte scheiden sich in einer kongruenten Transportreaktion in Form dünner silbriger Plättchen ab.

Die Transportrate steigt tendenziell mit dem Selengehalt der Mischphase an.

7.7.4 Das System MoS₂/MoSe₂Tabelle 26: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System MoS_{2-x}Se_x

Verbindung	get. E. a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
MoS ₂	316,2(1) 1228(1) 106,4(1)	316,2(1) 1234(3) 106,9(3)	316,9(1) 1224(7) 106,5(6)	0,002
MoS _{1,8} Se _{0,2}	317,3(1) 1238(1) 108,0(1)	317,1(1) 1239(1) 107,9(2)	317,4(1) 1241(1) 108,3(1)	0,004
MoS _{1,6} Se _{0,4}	318,6(1) 1248(1) 109,7(1)	318,5(2) 1248(2) 109,7(2)	318,7(2) 1239(14) 109,0(12)	0,01
MoS _{1,4} Se _{0,6}	319,6(1) 1256(1) 111,0(1)	319,7(1) 1257(1) 111,3(1)	319,7(1) 1256(1) 111,1(1)	0,002
MoS _{1,2} Se _{0,8}	321,0(1) 1264(1) 112,8(1)	320,8(2) 1264(1) 112,7(1)	320,6(1) 1261(3) 112,3(3)	0,003
MoSSe	322,3(1) 1270(1) 114,3(1)	322,3(1) 1272(1) 114,5(1)	323,8(4) 1289(9) 117,0(7)	0,06
MoS _{0,8} Se _{1,2}	323,6(1) 1276(1) 115,7(1)	323,1(1) 1275(1) 115,3(1)	324,6(2) 1278(4) 116,6(3)	0,05
MoS _{0,6} Se _{1,4}	325,1(1) 1283(1) 117,4(1)	324,8(1) 1282(1) 117,1(1)	325,6(4) 1284(5) 117,9(5)	0,02
MoS _{0,4} Se _{1,6}	326,4(1) 1287(1) 118,7(1)	326,8(1) 1289(1) 119,2(1)	326,7(1) 1289(1) 119,2(1)	0,63
MoS _{0,2} Se _{1,8}	327,6(1) 1290(1) 119,9(1)	327,8(1) 1292(1) 120,2(1)	327,6(1) 1290(1) 119,9(1)	0,08
MoSe ₂	329,0(1) 1292(1) 121,1(1)	329,2(1) 1292(1) 121,2(1)	329,0(1) 1291(3) 121,1(3)	0,06

Abbildung 80: Gitterkonstante a im System MoS₂/MoSe₂Abbildung 81: Gitterkonstante c im System MoS₂/MoSe₂Abbildung 82: Zellvolumen V im System MoS₂/MoSe₂

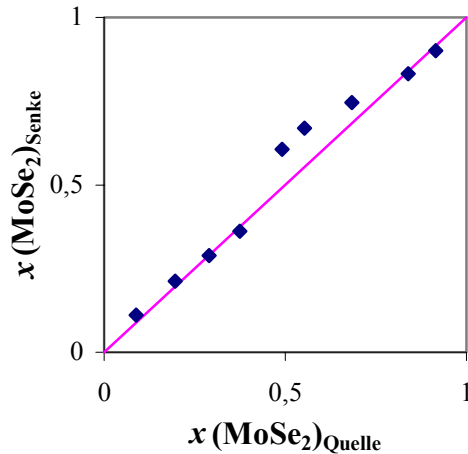


Abbildung 83: Zusammensetzung der $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$

In diesem System kristallisieren die Randphasen wie auch sämtliche Mischphasen in der 2H-Struktur (Raumgruppe $P6_3/mmc$).

Während ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterkonstante a und Zusammensetzung der Mischphase besteht, ist die Gitterkonstante c stets größer als nach VEGARD zu erwarten wäre. Das Zellvolumen V verhält sich näherungsweise linear, liegt auf Grund der Abweichung von c allerdings oberhalb einer angenommenen VEGARDSchen Gerade.

Die Produkte scheiden sich in Form dünner, blaugrülicher bis schwarzer hexagonaler Plättchen ab, deren Kantenlänge bis zu einem halben Zentimeter betragen kann.

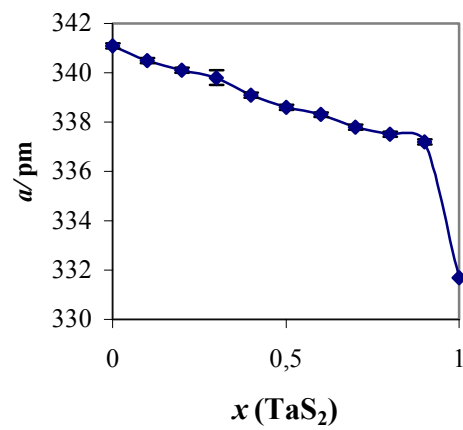
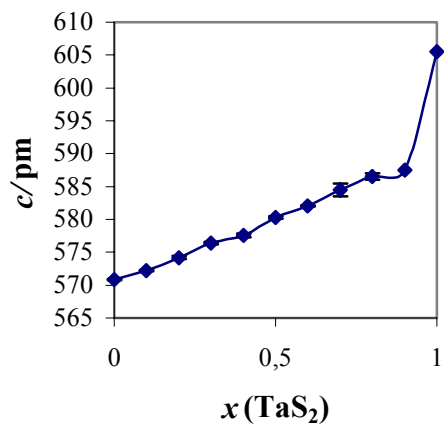
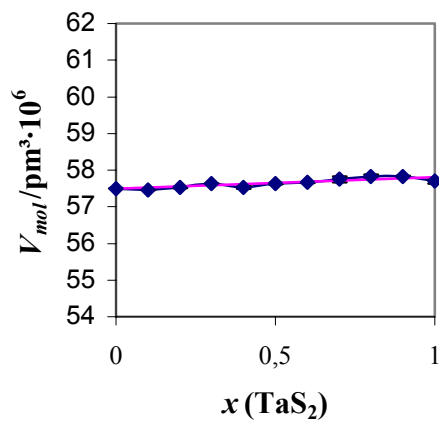
Die Transportraten der Molybdändichalkogenide liegen um eine Zehnerpotenz unter denen der übrigen Sulfidselenid-Systeme. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus CVTrans-Rechnungen, die bereits erläutert wurden. Im Gegensatz zu den dort erhaltenen Befunden lässt sich reines Mo(IV)-Sulfid im gewählten Temperaturgradienten transportieren. Analog den Resultaten von CVTrans zeigt sich auch im Experiment ein kontinuierlicher Anstieg der Transportrate mit zunehmendem Selenanteil in der Mischphase. Die berechnete Transportrate von 0,03 mg/h stimmt mit der experimentell ermittelten von 0,06 mg/h gut überein.

Wie Abbildung 83 verdeutlicht, werden die Mischphasen praktisch kongruent von der Quelle in die Senke überführt.

In der Literatur [23] hat der Transport von Molybdänsulfidseleniden bereits Erwähnung gefunden. Die dort beschriebenen Ergebnisse stimmen mit den gemachten Beobachtungen überein.

7.7.5 Das System $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$ Tabelle 27: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$

Verbindung	ABK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	QBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	SBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	Transport- rate/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
TiS_2	341,1(1) 570,8(1) 57,50(1)	340,9(1) 570,3(1) 57,40(1)	340,8(1) 571,5(3) 57,50(2)	0,03
$\text{Ti}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{S}_2$	340,5(1) 572,2(1) 57,46(1)	340,4(1) 572,1(1) 57,40(1)	340,5(3) 570,0(4) 57,2(4)	0,01
$\text{Ti}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{S}_2$	340,1(1) 574,2(2) 57,53(2)	339,8(1) 573,6(2) 57,34(2)	339,6(2) 575,6(7) 57,47(6)	0,02
$\text{Ti}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{S}_2$	339,8(3) 576,4(2) 57,63(1)	339,2(1) 575,8(2) 57,36(2)	339,1(1) 576,2(3) 57,38(3)	0,02
$\text{Ti}_{0,6}\text{Ta}_{0,4}\text{S}_2$	339,1(1) 577,6(3) 57,53(3)	338,9(1) 577,3(1) 57,42(1)	339,0(2) 577,9(7) 57,51(7)	0,05
$\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{S}_2$	338,6(1) 580,3(2) 57,63(2)	338,7(3) 579,1(1) 57,52(1)	338,1(1) 580,5(3) 57,48(3)	0,22
$\text{Ti}_{0,4}\text{Ta}_{0,6}\text{S}_2$	338,3(1) 582,0(1) 57,66(1)	338,2(1) 581,5(1) 57,60(1)	337,9(1) 582,5(1) 57,61(1)	0,25
$\text{Ti}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}\text{S}_2$	337,7(3) 1169(2) 115,5(2)	337,5(1) 1166(1) 155,1(1)	337,6(1) 584,0(4) 57,65(4)	0,65
$\text{Ti}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{S}_2$	337,5(1) 1173(1) 115,7(1)	337,4(1) 1172(1) 115,6(1)	337,0(1) 585,0(2) 57,53(2)	0,43
$\text{Ti}_{0,1}\text{Ta}_{0,9}\text{S}_2$	337,2(1) 1175(1) 115,7(1)	337,1(1) 1176(1) 115,7(1)	337,0(1) 586,8(3) 57,70(2)	0,55
TaS_2	332,7(2) 1211(3) 115,4(2)	331,6(1) 1196(3) 113,8(3)	331,5(2) 1206(4) 114,8(3)	0,76

Abbildung 84: Gitterkonstante a im System $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$ Abbildung 85: Gitterkonstante c im System $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$ Abbildung 86: Zellvolumen V im System $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$

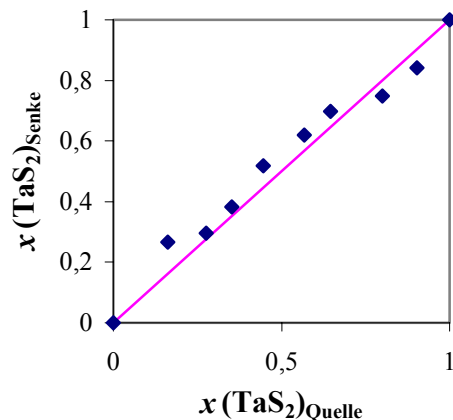


Abbildung 87: Zusammensetzung der $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$

Bei Vergleich der kristallographischen Achsen a und c der hexagonalen Elementarzellen von TiS_2 (beziehungsweise TiSe_2) und TaS_2 (beziehungsweise TaSe_2) fällt eine Besonderheit auf: Trotz des größeren Ionenradius von Ta(IV) verglichen mit Ti(IV) ist die Gitterkonstante a im 1T- TaS_2 kleiner als im TiS_2 (336 beziehungsweise 340,5 pm), während die Gitterkonstante c im 1T- TaS_2 größer ist als im TiS_2 (590 beziehungsweise 569,1 pm). Entsprechendes gilt für die Diselenide der beiden Metalle. Diese Besonderheit ist im Kontext mit der d^1 -Elektronenkonfiguration des Ta(IV) verglichen mit d^0 des Ti(IV) zu sehen. Die d -Elektronen im TaS_2 (beziehungsweise TaSe_2) sind in der Schicht delokalisiert und für die metallischen Eigenschaften verantwortlich. Diese zusätzlichen metallischen Eigenschaften haben geringere Atomabstände in der a,b -Ebene und damit auch eine kleinere Gitterkonstante a zur Folge. In c -Richtung hingegen wirkt sich der größere Ionenradius des Ta(IV) gegenüber des Ti(IV) wie erwartet aus.

Die Gitterkonstanten a und c zeigen ein näherungsweise lineares Verhalten für $x = 0$ bis 0,9, oberhalb von 0,9 jedoch eine sprunghafte Änderung zu kleineren bzw. größeren Werten. Das Molvolumen hingegen erweist sich über den gesamten Bereich der Zusammensetzung als näherungsweise konstant. Eine Erklärung für diese Beobachtung konnte bislang nicht gefunden werden.

Wie zuvor erläutert, kristallisiert das TiS_2 in der 1T-Phase, während die Stapelungen im Tantaldisulfid der 2H-Modifikation folgen. Im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$ muss also mit steigendem x ein Phasenübergang dieser beiden Modifikationen stattfinden. Für Werte $x < 0,7$ sind die Mischphasen sowie Quellen- und Senkenbodenkörper isotyp zu TiS_2 . Bei den Mischphasen

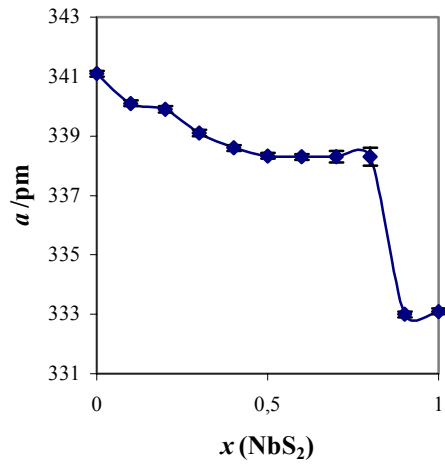
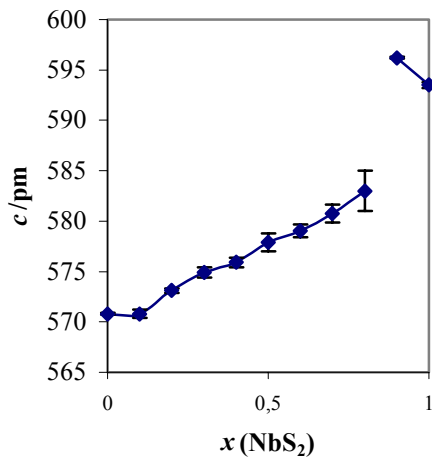
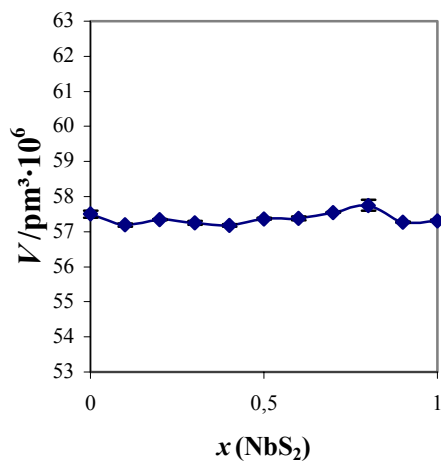
$Ti_{0,3}Ta_{0,7}S_2$, $Ti_{0,2}Ta_{0,8}S_2$ und $Ti_{0,1}Ta_{0,9}S_2$ liegt sowohl die getemperte Mischphase als auch der Quellenbodenkörper in der 2H-Modifikation vor. Die Senkenbodenkörper hingegen kristallisieren mit der Schichtfolge 1T.

Die Produkte, die auch in diesem System annähernd kongruent transportiert wurden, scheiden sich in Form dünner, rötlicher bis goldener hexagonaler Plättchen ab, deren Kantenlänge bis zu einem Zentimeter betragen kann.

Bei Betrachtung der Transportraten ist ein eindeutiger Trend zu erkennen: Mit steigendem Tantalgehalt der Mischphasen steigen die Transportraten stetig an.

7.7.6 TiS₂/NbS₂Tabelle 28: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Ti_{1-x}Nb_xS₂

Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
TiS ₂	341,1(1) 570,8(1) 57,50(1)	340,9(1) 570,3(1) 57,40(1)	340,8(1) 571,5(3) 57,50(2)	0,030
Nb _{0,1} Ti _{0,9} S ₂	340,1(1) 570,8(4) 57,19(4)	340,1(1) 571,0(1) 57,20(4)	340,0(1) 570,7(1) 57,14(3)	0,005
Nb _{0,2} Ti _{0,8} S ₂	339,9(1) 573,1(2) 57,35(2)	339,8(1) 573,4(3) 57,33(3)	339,9(3) 573,5(16) 57,38(14)	0,002
Nb _{0,3} Ti _{0,7} S ₂	339,1(1) 574,9(5) 57,25(5)	339,3(1) 574,3(3) 57,24(3)	339,3(4) 574,4(6) 57,30(10)	0,007
Nb _{0,4} Ti _{0,6} S ₂	338,6(1) 575,9(5) 57,18(4)	338,9(1) 576,7(2) 57,37(2)	338,8(1) 578,4(2) 57,51(1)	0,003
Nb _{0,5} Ti _{0,5} S ₂	338,6(1) 577,9(2) 57,37(2)	338,8(1) 577,8(2) 57,43(1)	338,5(2) 576,0(1) 57,14(8)	0,005
Nb _{0,6} Ti _{0,4} S ₂	338,3(1) 1158,1(13) 114,8(1)	338,6(1) 1155(1) 114,7(1)	338,6(1) 1157(1) 114,9(1)	0,010
Nb _{0,7} Ti _{0,3} S ₂	338,3(2) 1161,5(18) 115,09(2)	333,2(1) 1792(1) 172,2(1)	338,5(2) 579,3(1) 57,49(9)	0,010
Nb _{0,8} Ti _{0,2} S ₂	338,3(3) 1166(4) 115,5(3)	332,8(1) 1786,1(8) 171,3(1)	338,3(1) 581,4(6) 57,61(5)	0,020
Nb _{0,9} Ti _{0,1} S ₂	333,0(1) 1788,7(4) 171,8(1)	333,0(1) 1787(1) 171,6(1)	333,1(1) 1791(1) 172,2(1)	0,010
NbS ₂	333,3(1) 1788(1) 172,0(9)	333,7(1) 1787(1) 172,3(1)	333,5(2) 1786(3) 172,0(2)	0,010

Abbildung 88: Gitterkonstante a im System $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$ Abbildung 89: Gitterkonstante c im System $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$ Abbildung 90: Zellvolumen V im System $\text{TiS}_2/\text{NbS}_2$

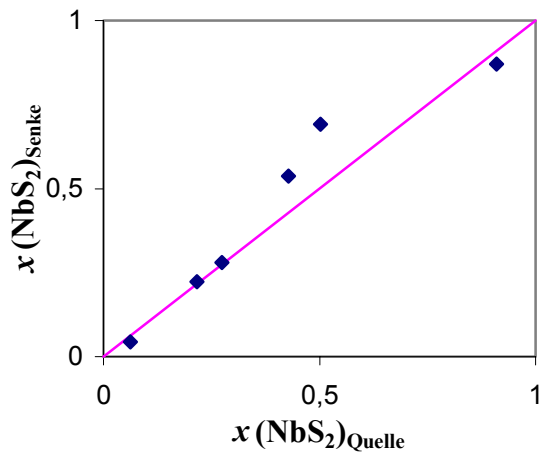


Abbildung 91: Zusammensetzung der $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$

Das chemisch ähnliche Verhalten von Niob und Tantal zeigt sich auch im Vergleich der Ti(IV)-Mischsulfide. Analog zum System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$ zeigen die Gitterkonstanten a ein näherungsweise lineares Verhalten für $x = 0$ bis 0,4. Sie werden mit zunehmendem Niobgehalt der Mischphasen kleiner. Für x -Werte zwischen 0,5 und 0,8 sind die Werte für die Gitterkonstanten a annähernd konstant, oberhalb von 0,8 erfolgt jedoch eine sprunghafte Änderung zu kleineren Werten. Die Gitterkonstanten c steigen mit zunehmendem Niobgehalt bis $x = 0,8$ linear an, oberhalb von $x = 0,8$ ist aber auch hier eine sprunghafte Änderung zu erkennen, allerdings zu größeren Werten. Das Molvolumen hingegen erweist sich über den gesamten Bereich der Zusammensetzung als näherungsweise konstant. Eine Erklärung für diese Beobachtung konnte bislang nicht gefunden werden.

Wie zuvor erläutert, kristallisiert das TiS_2 in der 1T-Phase, während die Stapelungen im Niob(IV)-Sulfid der 3R-Modifikation folgen. Im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ muss also mit steigendem x ein Phasenübergang dieser beiden Modifikationen stattfinden. Für Werte $x \leq 0,5$ sind die Mischphasen sowie Quellen- und Senkenbodenkörper isotyp zu TiS_2 . Bei der Mischphase $\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}\text{S}_2$ liegen sowohl die getemperte Mischphase als auch Quellen- und Senkenbodenkörper in der 2H-Modifikation vor. Bei den Mischphasen $\text{Ti}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{S}_2$ und $\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{S}_2$ liegen die getemperten Ausgangsbodenkörper in der 2H-Modifikation vor, der Quellenbodenkörper kristallisiert in der 3R-Struktur, während sich bei den Senkenbodenkörpern die 1T-Modifikation ausbildet. Hierbei sei angemerkt, dass sich in den Pulverdiffraktogrammen neben den zu den Modifikationen gehörenden Reflexen auch Fremdreflexe finden, die zu den jeweils beiden anderen Schichtstrukturen gehören. Für $x \geq$

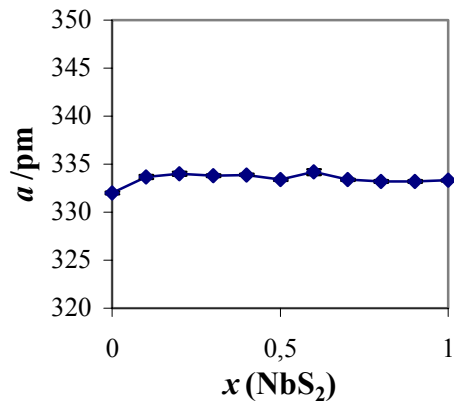
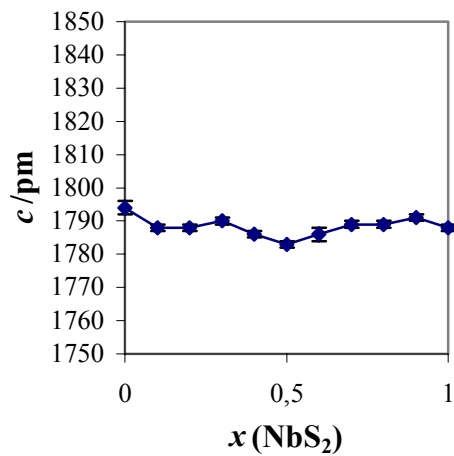
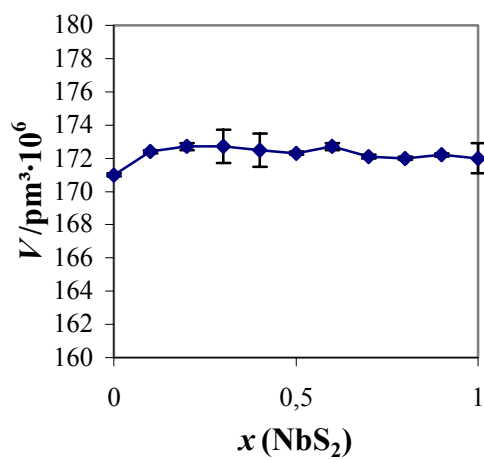
0,9 liegen sämtliche Bodenkörper in der 3R-Modifikation vor. Für Mischphasen mit $x \leq 0,4$ zeigt sich ein annähernd kongruenter Transport, ebenfalls für Mischphasen mit $x \geq 0,9$.

Die Bestimmung der Zusammensetzung von Quellen- und Senkenbodenkörper geschieht über die VEGARDSche Regel mittels der Gitterkonstanten. Durch das Auftreten mehrerer Modifikationen nebeneinander bei den Mischphasen mit $0,4 < x < 0,9$ kann röntgenographisch keine Aussage bezüglich möglicher Anreicherungseffekte getroffen werden. Aufgrund der experimentellen Befunde kann allerdings auch hier ein kongruenter Transport angenommen werden.

Die Produkte scheiden sich in Form dünner, goldener hexagonaler Plättchen ab, deren Kantenlänge bis zu einem Zentimeter betragen kann. Bei der Betrachtung der Transportraten lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen.

7.7.7 Das System TaS₂/NbS₂Tabelle 29: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Ta_{1-x}Nb_xS₂

Verbindung	get. E. a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ P63/mmc	get. E. a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ R3m	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate /mg·h ⁻¹
TaS ₂	331,7(2) 1211(3) 115,4(2)	332,0 1794(2) 171,0(1)	331,6(1) 1196(3) 113,8(3)	331,5(2) 1206(4) 114,8(3)	0,76
Nb _{0,1} Ta _{0,9} S ₂	läßt sich nicht bestimmen	333,7(2) 1788(1) 172,4(1)	333,6(1) 1789(1) 172,5(1)	333,8(2) 1789(1) 172,6(2)	0,44
Nb _{0,2} Ta _{0,8} S ₂	läßt sich nicht bestimmen	334,0(2) 1788(1) 172,7(2)	333,6(2) 1787(2) 172,3(2)	333,8(1) 1788(1) 172,5(1)	0,59
Nb _{0,3} Ta _{0,7} S ₂	läßt sich nicht bestimmen	333,8(1) 1790(1) 172,7(1)	333,9(1) 1790(1) 172,8(1)	334,1(2) 1787(1) 172,7(1)	0,25
Nb _{0,4} Ta _{0,6} S ₂	läßt sich nicht bestimmen	333,9(1) 1786(1) 172,5(1)	334,1(1) 1787(1) 172,7(1)	333,9(1) 1789(1) 172,7(1)	0,19
Nb _{0,5} Ta _{0,5} S ₂	läßt sich nicht bestimmen	334,0(1) 1783(1) 172,3(1)	333,8(3) 1786(2) 172,4(2)	334,1(3) 1786(2) 172,6(2)	0,10
Nb _{0,6} Ta _{0,4} S ₂	läßt sich nicht bestimmen	334,2(3) 1786(2) 172,7(2)	334,0(3) 1783(3) 172,3(3)	334,2(2) 1785(1) 172,6(2)	0,08
Nb _{0,7} Ta _{0,3} S ₂	läßt sich nicht bestimmen	333,4(1) 1789(1) 172,1(1)	333,0(1) 1789(1) 171,9(1)	334,1(1) 1783(1) 172,3(1)	0,05
Nb _{0,8} Ta _{0,2} S ₂	332,2(1) 1209(2) 115,5(2)	333,2(1) 1789(1) 172,0(1)	333,4(1) 1790(1) 172,3(1)	332,4(1) 1200(3) 114,8(2)	0,12
Nb _{0,9} Ta _{0,1} S ₂	332,2(1) 1196(2) 114,4(1)	333,2(1) 1791(1) 172,2(1)	333,3(1) 1791(1) 172,3(1)	332,4(1) 1200(2) 114,8(2)	0,04
NbS ₂		333,3(1) 1788(1) 172,0(9)	333,7(1) 1787(1) 172,3(1)	333,5(2) 1786(3) 172,0(2)	0,01

Abbildung 92: Gitterkonstante a im System $\text{TaS}_2/\text{NbS}_2$ Abbildung 93: Gitterkonstante c im System $\text{TaS}_2/\text{NbS}_2$ Abbildung 94: Zellvolumen V im System $\text{TaS}_2/\text{NbS}_2$

Ta_{1-x}Nb_xS₂

Niob(IV)- und Tantal(IV)-Kationen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Begründen lässt sich dieser Sachverhalt zum einen durch die gleiche elektronische Struktur: beide besitzen eine d^1 -Konfiguration. Auch in der Geometrie der Ionen zeigen sich starke Ähnlichkeiten. So sind ihre Ionenradien auf Grund der Lanthanidenkontraktion identisch: ($r(\text{Nb}^{4+}) = 82 \text{ pm}$, $r(\text{Ta}^{4+}) = 82 \text{ pm}$). Hieraus lässt sich schließen, dass auch die Gitterparameter der Disulfide annähernd identisch sein müssen. Dieses wird durch das Experiment bestätigt. So ergeben sich für a , c und V sämtlicher Mischphasen jeweils nahezu gleiche Werte.

Wie bereits erläutert neigt Tantal(IV)-Sulfid zur Polymorphie. So liegen die 3R-Schichtfolge und die 2H-Modifikation nebeneinander vor. Dieses Phänomen zeigt sich auch bei sämtlichen getemperten Ausgangsbodenkörpern des vorliegenden Systems, die Tantal enthalten. Allerdings lassen sich die Gitterparameter der 2H-Modifikation lediglich für die Mischphasen $\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{S}_2$ und $\text{Nb}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{S}_2$ bestimmen und verfeinern. Folgendes Pulverdiffraktogramm der Mischphase $\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{S}_2$ zeigt die eindeutige Zuordnung der einzelnen Reflexe zu den Modifikationen (rot = 3R, grün = 2H).

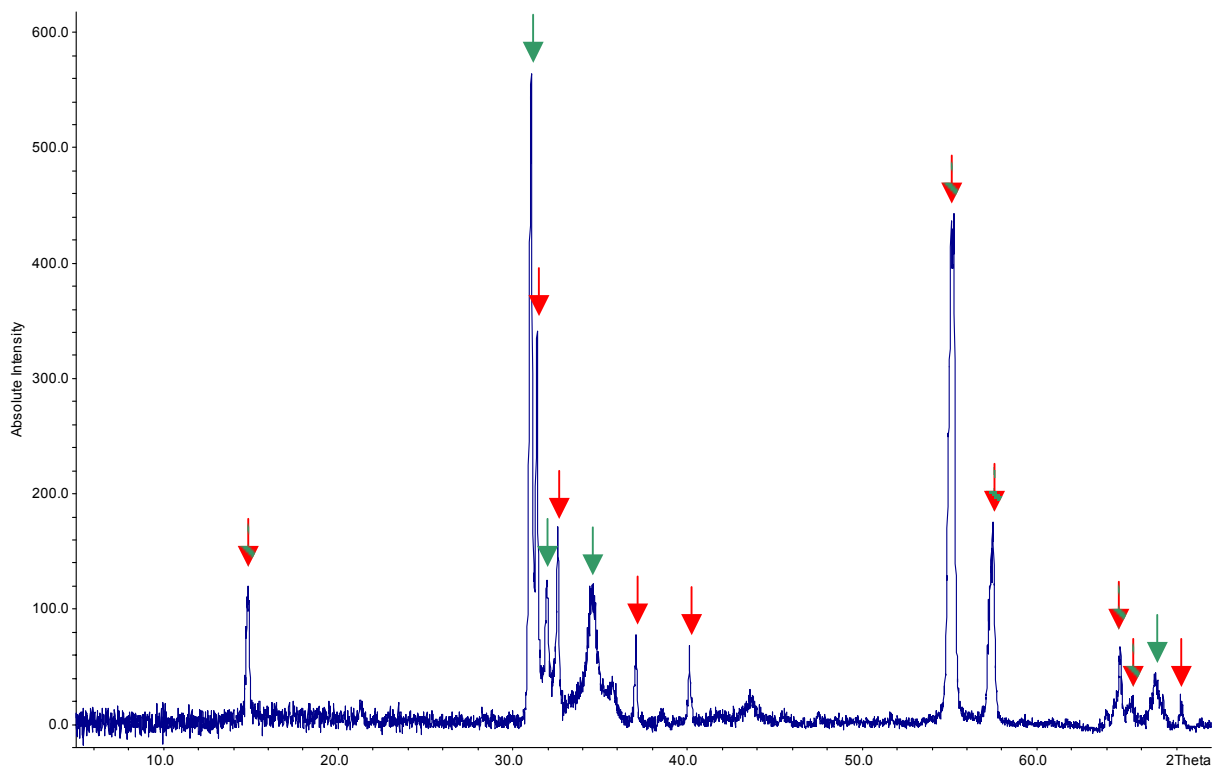


Abbildung 95: Pulverdiffraktogramm von $\text{Nb}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{S}_2$

In Tabelle 29 ist das Auftreten der 2H-Phase neben der 3R-Modifikation dann durch grün unterlegte Felder symbolisiert, wenn keine Bestimmung der Gitterparameter möglich ist. Auch nach dem Transport finden sich für x -Werte kleiner 0,8 in Quellen- und Senkenbodenkörpern analog zu Ta(IV)-Sulfid- beide Modifikationen wieder. Eine Ausnahme bildet hierbei der Senkenbodenkörper der Mischphase $Nb_{0,2}Ta_{0,8}S_2$; hier kristallisiert der Senkenbodenkörper in der 3R-Schichtfolge. Die Quellenbodenkörper der Mischphasen $Nb_{0,8}Ta_{0,2}S_2$ und $Nb_{0,9}Ta_{0,1}S_2$ kristallisieren in der 3R-Phase, während sich in den Senkenbodenkörpern ausschließlich die 2H-Modifikation wiederfindet.

Die Produkte scheiden sich in Form dünner, grülicher Plättchen ab. Die hexagonale Struktur der Mischphasen zeigt sich auch im Habitus der Kristalle aus der Senke, wie untenstehendes REM-Bild verdeutlicht. Bei den Transportraten lässt sich ein eindeutiger Trend erkennen: mit steigendem Tantalgehalt der Mischphase steigt die Transportrate kontinuierlich an.

Eine Betrachtung der Anreicherungseffekte durch den chemischen Transport basierend auf den Gitterparametern von Quellen- und Senkenbodenkörper kann röntgenographisch nicht vorgenommen werden. Grund hierfür sind die identischen Werte von a , c und V für alle Mischphasenzusammensetzungen. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Übergangsmetallkationen ist aber von einem kongruenten Transport auszugehen. Ergänzende EDX-Untersuchungen einzelner Senkenbodenkörper unterstützen diese These.

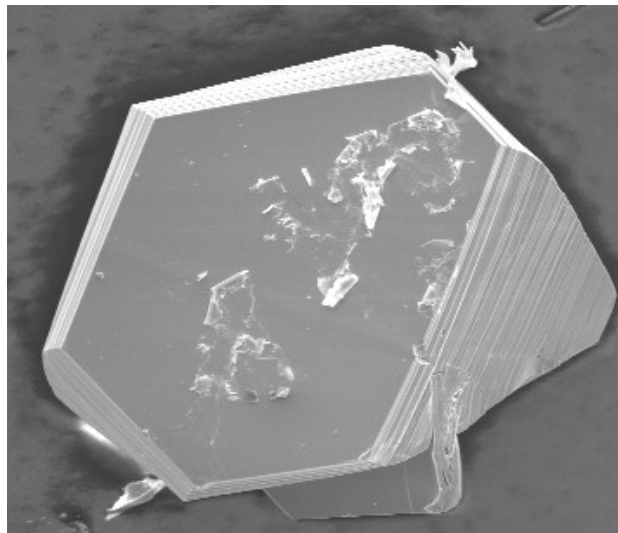


Abbildung 96: REM-Aufnahme der Mischphase $Nb_{0,6}Ta_{0,4}S_2$

Wie das Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von $\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{S}_2$ verdeutlicht, ist der Anteil des Mo(IV)-Sulfids in der Senke viel geringer als im eingesetzten Ausgangsbodenkörper. Begründen lässt sich dieser Sachverhalt durch die unterschiedlichen Transportraten der beiden Ausgangsverbindungen. Wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist, liegt die Transportrate von reinem TiS_2 um den Faktor 15 höher als die des MoS_2 .

Tabelle 30: Transportraten im System $\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_2$

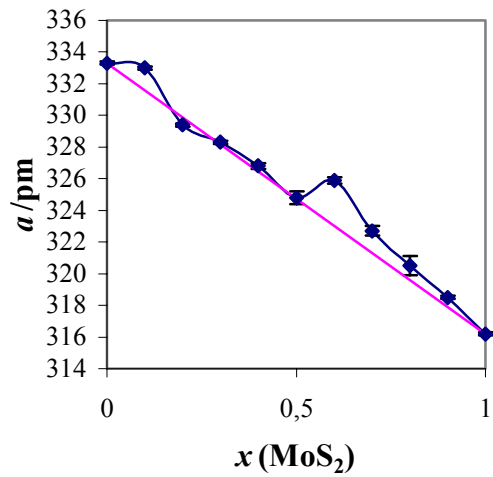
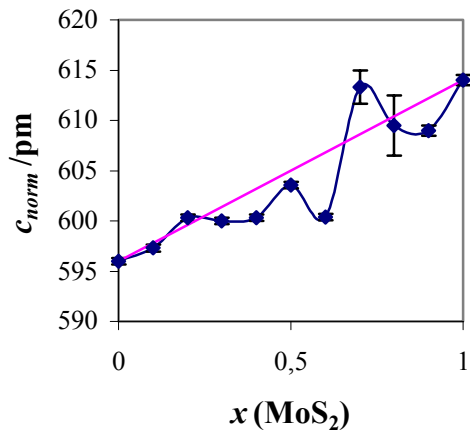
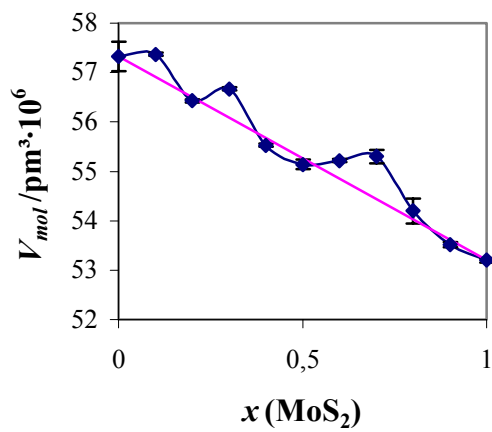
Verbindung	Transportrate/$\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$
TiS_2	0,030
$\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{S}_2$	0,008
$\text{Mo}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{S}_2$	0,002
$\text{Mo}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{S}_2$	0,007
$\text{Mo}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{S}_2$	0,015
$\text{Mo}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{S}_2$	0,011
$\text{Mo}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{S}_2$	0,005
$\text{Mo}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{S}_2$	0,007
$\text{Mo}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{S}_2$	0,020
$\text{Mo}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{S}_2$	0,020
MoS_2	0,002

Ein eindeutiger Trend der Transportraten in Abhängigkeit der Zusammensetzung lässt sich allerdings nicht erkennen.

Die Ionenradien der Ti^{4+} - und Mo^{4+} -Kationen sind sehr ähnlich ($r(\text{Ti}^{4+}) = 74,5 \text{ pm}$, $r(\text{Mo}^{4+}) = 79 \text{ pm}$). Die Geometrie der Kationen liefert demnach keine Begründung dafür, dass sich keine Mischphasen bilden. Eine Erklärung, warum keine Mischbarkeit in diesem System vorliegt, findet sich in der elektronischen Struktur der Kationen. Das Ti^{4+} -Kation besitzt eine d^0 -Konfiguration. Daraus resultiert eine oktaedrische Umgebung im Kristallgitter der Chalkogenide. Das Hinzufügen zweier Elektronen wie im Fall des MoS_2 ist verantwortlich für die Symmetrie-Erniedrigung zu einer trigonal-prismatischen Umgebung des Kations. Auf Grund der verschiedenen Koordinationsmuster kommt es zu keiner Mischphasenbildung im vorliegenden System.

7.7.9 Das System NbS₂/MoS₂Tabelle 31: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Nb_{1-x}Mo_xS₂

Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
NbS ₂	333,3(1) 1788(1) 172,0(9)	333,7(1) 1787(1) 172,3(1)	333,5(2) 1786(3) 172,0(2)	0,01
Mo _{0,1} Nb _{0,9} S ₂	333,0(1) 1792(1) 172,1(1)	333,1(2) 1787(1) 171,8(2)	333,4(2) 1793(3) 172,6(3)	0,04
Mo _{0,2} Nb _{0,8} S ₂	329,4(1) 1801(1) 169,3(1)	329,2(1) 1798(1) 168,8(1)	333,2(1) 1791(2) 172,3(2)	0,04
Mo _{0,3} Nb _{0,7} S ₂	328,3(1) 1800(1) 170,0(1)	328,0(1) 1799(1) 167,6(1)	333,5(1) 1791(1) 172,6(1)	0,03
Mo _{0,4} Nb _{0,6} S ₂	326,8(2) 1801(1) 166,5(1)	326,4(2) 1799(1) 165,9(1)	333,4(1) 1792(3) 172,6(2)	0,05
Mo _{0,5} Nb _{0,5} S ₂	327,1(4) 1801(1) 166,8(3)	324,5(3) 1802(1) 164,3(2)	333,3(1) 1786(1) 171,8(1)	0,04
Mo _{0,6} Nb _{0,4} S ₂	325,9(2) 1801(1) 165,7(1)	324,8(3) 1801(1) 164,6(2)	332,9(1) 1791(2) 171,9(2)	0,01
Mo _{0,7} Nb _{0,3} S ₂	322,7(3) 1840(5) 165,9(4)	320,2(8) 1213(4) 107,7(5)	333,1(1) 1790(2) 172,0(2)	0,03
Mo _{0,8} Nb _{0,2} S ₂	320,5(6) 1219(6) 108,4(5)	317,7(4) 1212(2) 105,9(2)	333,2(2) 1790(2) 172,1(2)	0,03
Mo _{0,9} Nb _{0,1} S ₂	318,5(1) 1218(1) 107,0(1)	314,7(5) 1232(1) 105,6(2)	333,3(1) 1790(1) 172,4(1)	0,01
MoS ₂	316,2(1) 1228(1) 106,4(1)	316,2(1) 1234(3) 106,9(3)	316,9(1) 1224(7) 106,5(6)	0,002

Abbildung 99: Gitterkonstante a im System MoS₂/NbS₂Abbildung 100: Gitterkonstante c im System MoS₂/NbS₂Abbildung 101: Zellvolumen V im System MoS₂/NbS₂

Nb_{1-x}Mo_xS₂

Im System Nb_{1-x}Mo_xS₂ findet eine lückenlose Mischphasenbildung bei den getemperten Ausgangsbodenkörpern statt. Wie bereits in den Systemen Ti_{1-x}Ta_xCh₂ (Ch = S, Se) fällt auch hier eine Besonderheit auf: während die Gitterkonstante *a* des Niob(IV)-Sulfids (333,3 pm) größer ist als die des Molybdän(IV)-Sulfids (316,2 pm), ist das Verhältnis bei der Gitterkonstante *c* genau umgekehrt. Aufgrund des kleineren Ionenradius' des Molybdän(IV)-Kations (79 pm) im Vergleich zu dem des Niob(IV)-Kations (82 pm) ist das molare Zellvolumen von NbS₂ größer als das des MoS₂. Die Gitterkonstanten *a* und *c* sowie das Zellvolumen *V* genügen näherungsweise der VEGARDSchen Regel. Schwankungen gibt es besonders bei *c* für *x* = 0,6-0,7. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden.

Während das NbS₂ in der 3R-Modifikation vorliegt, kristallisiert das MoS₂ in der 2H-Phase. Für *x*-Werte < 0,7 liegen sowohl Ausgangs- als auch Quellenbodenkörper in der 3R-Modifikation vor. Bei der Mischphase Nb_{0,3}Mo_{0,7}S₂ liegt der Ausgangsbodenkörper in der 3R-Modifikation vor, während der Quellenbodenkörper der 2H-Stapelung folgt. Ausgangs- und Quellenbodenkörper mit höherem Molybdängehalt kristallisieren analog zum reinen MoS₂ als 2H-Phase.

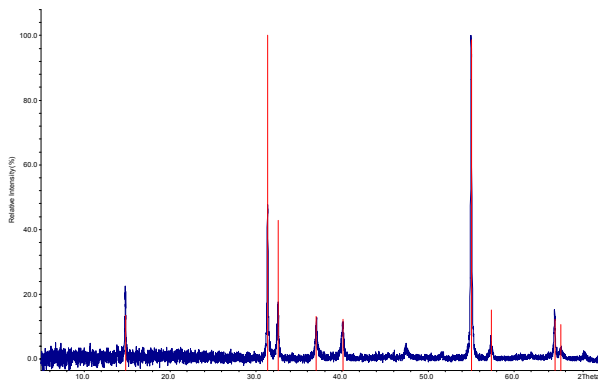
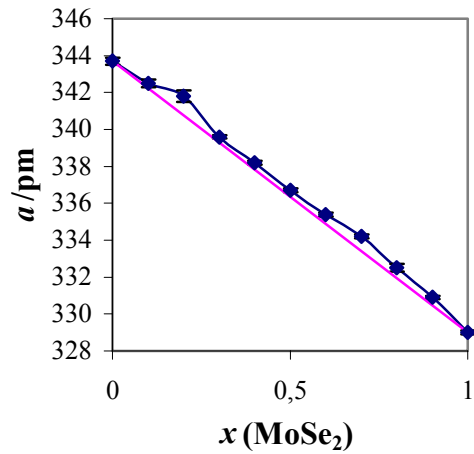
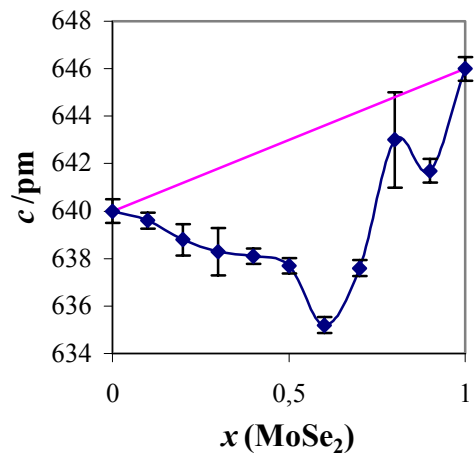
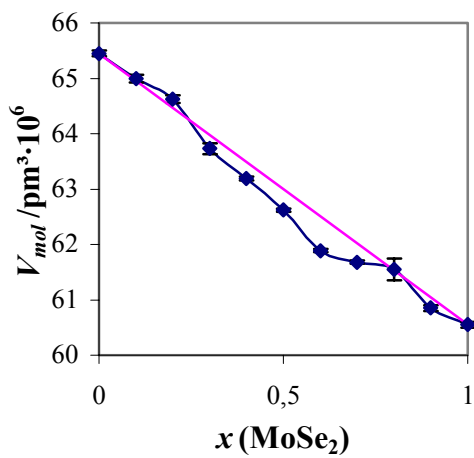


Abbildung 102: Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von Nb_{0,7}Mo_{0,3}S₂

Beim chemischen Transport in diesem System tritt als Senkenbodenkörper ausschließlich das reine Niob(IV)-Sulfid auf. Exemplarisch lässt sich dieser Sachverhalt an dem Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers der Mischphase Nb_{0,7}Mo_{0,3}S₂ zeigen. Die roten Linien stellen die Reflexe des reinen Niob(IV)-Sulfids dar. Eine Erklärung dafür, dass nur eine Komponente der Mischung transportiert wird, lässt sich bei der Betrachtung der Transportraten der reinen Sulfide finden. So ist die des NbS₂ um den Faktor 10 größer als die des reinen MoS₂. Ein eindeutiger Trend der Transportraten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der einzelnen Mischphasen lässt sich nicht erkennen.

7.7.10 Das System TaS₂/MoS₂Tabelle 32: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Ta_{1-x}Mo_xS₂

Verbindung	get. E. a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ Raumgruppe	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ Raumgruppe	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ Raumgruppe	Transport- rate/mg·h ⁻¹
TaS ₂	331,7(2) 1211(3) 115,4(2)	331,6(1) 1196(3) 113,8(3)	331,5(2) 1206(4) 114,8(3)	0,76
Mo _{0,1} Ta _{0,9} S ₂	329,6(1) 1806(1) 169,9(1)	329,1(2) 1806(1) 169,3(1)	331,5(1) 1207(2) 114,8(2)	0,72
Mo _{0,2} Ta _{0,8} S ₂	326,2(1) 1820(1) 167,6(1)	327,2(1) 1816(1) 168,4(1)	331,5(1) 1210(1) 115,1(1)	0,2
Mo _{0,3} Ta _{0,7} S ₂	326,4(1) 1814(1) 167,4(1)	325,9(1) 1813(1) 166,8(1)	333,6(1) 1789(2) 172,5(2)	0,23
Mo _{0,4} Ta _{0,6} S ₂	326,3(2) 1812(4) 167,1(4)	325,5(1) 1813(1) 166,4(1)	331,6(1) 1209(1) 115,1(1)	0,12
Mo _{0,5} Ta _{0,5} S ₂	325,2(2) 1210(1) 110,8(1)	324,5(2) 1208(1) 110,2(1)	331,2(2) 1212(2) 115,1(2)	0,02
Mo _{0,6} Ta _{0,4} S ₂	323,4(3) 1213(3) 109,8(3)	321,7(2) 1208(1) 108,2(1)	331,5(2) 1209(1) 115,0(1)	0,03
Mo _{0,7} Ta _{0,3} S ₂	321,5(5) 1217(4) 108,9(4)	320,5(2) 1813(1) 161,2(2)	330,7(4) 1817(10) 172,0(10)	0,004
Mo _{0,8} Ta _{0,2} S ₂	319,7(3) 1232(2) 109,0(2)	319,7(3) 1211(1) 107,2(2)	329,4(2) 1205(2) 113,2(2)	0,005
Mo _{0,9} Ta _{0,1} S ₂	317,5(3) 1235(5) 107,9(4)	317,4(2) 1231(3) 106,8(1)	327,2(4) 1201(5) 111,3(2)	0,004
MoS ₂	316,2(1) 1228(1) 106,4(1)	316,2(1) 1234(3) 106,9(3)	316,9(1) 1224(7) 106,5(6)	0,002

Abbildung 103: Gitterkonstante a im System TaS₂/MoS₂Abbildung 104: Gitterkonstante c im System TaS₂/MoS₂Abbildung 105: Zellvolumen V im System TaS₂/MoS₂

Ta_{1-x}Mo_xS₂

Bei den getemperten Ausgangsbodenkörpern findet im vorliegenden System eine lückenlose Mischphasenbildung statt. Analog zum System Nb_{1-x}Mo_xS₂ wird die Gitterkonstante a der Mischphasen mit steigendem Molybdänanteil größer, während die Gitterkonstante c kleiner wird. Während sowohl die Gitterkonstante a als auch das molare Zellvolumen V_{mol} der VEGARDSchen Regel folgen, gibt es bei dem Gitterparameter c starke Abweichungen. Dabei liegen die Werte über den gesamten Zusammensetzungsbereich unterhalb der sogenannten VEGARDSchen Gerade. Eine Erklärung hierfür konnte bislang nicht gefunden werden.

Während das TaS₂ sowohl als 2H- als auch als 3R-Schichtfolge kristallisiert (in der Tabelle 32 ist lediglich die 2H-Modifikation berücksichtigt), liegt MoS₂ in der 2H-Modifikation vor. Für x -Werte $< 0,5$ liegen sowohl Ausgangs- als auch Quellenbodenkörper in der 3R-Modifikation vor. Ausgangs- und Quellenbodenkörper mit höherem Molybdängehalt kristallisieren analog zum reinen MoS₂ als 2H-Phase. Eine Ausnahme bildet hierbei die Mischphase Ta_{0,3}Mo_{0,7}S₂, deren Quellen- und Senkenbodenkörper nach dem Transport als 3R-Modifikation vorliegt. Auch der Senkenbodenkörper der Mischphase Ta_{0,7}Mo_{0,3}S₂ kristallisiert in der 3R-Schichtfolge. Beim chemischen Transport in diesem System tritt als Senkenbodenkörper für x -Werte $< 0,7$ ansonsten das reine TaS₂ auf. Abbildung 106 zeigt exemplarisch das Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers der Mischphase Mo_{0,4}Ta_{0,6}S₂. Die roten Linien stellen die Reflexe des reinen Tantal(IV)-Sulfids dar.

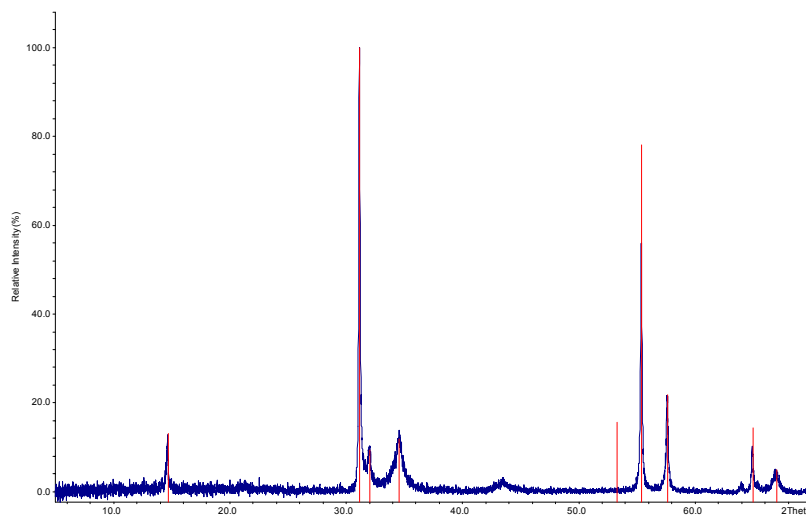


Abbildung 106: Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von Mo_{0,4}Ta_{0,6}S₂

Bei den Mischphasen mit einem x -Wert $\geq 0,7$ liegt als Senkenbodenkörper nicht nur reines Tantal(IV)-sulfid, sondern eine Mischphase vor. Der Molybdängehalt dieser Senkenbodenkörper steigt mit steigendem Molybdängehalt des Ausgangsbodenkörpers. Ein kongruenter Transport kann nicht beobachtet werden; es findet eine Verarmung des Senkenbodenkörpers an Molybdän im Vergleich zum Quellenbodenkörper statt. Die folgende Tabelle zeigt den Molybdän(IV)-sulfidgehalt der Senkenbodenkörper für die verschiedenen Mischphasen:

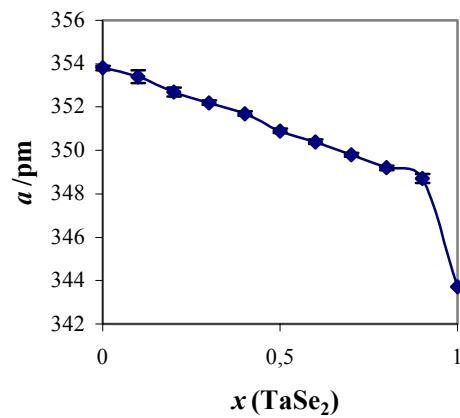
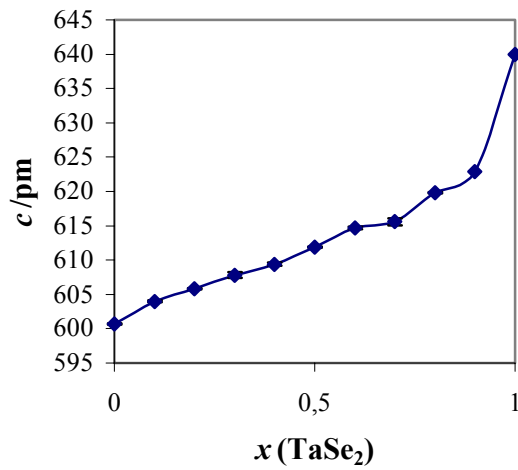
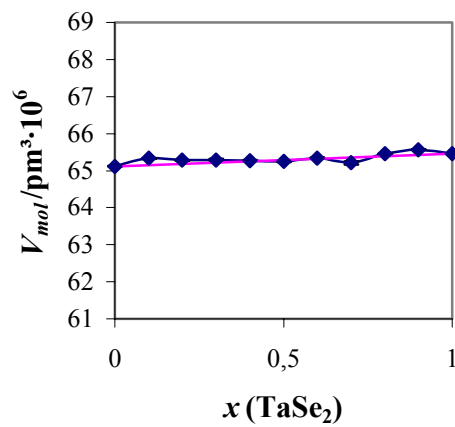
Tabelle 33: MoS₂-Gehalt der Senkenbodenkörper verschiedener Mischphasen

MoS₂-Gehalt des ABK [%]	MoS₂-Gehalt des SBK [%]
70	3
80	12
90	28

Bei Betrachtung der Transportraten ist ein eindeutiger Trend zu erkennen. So nimmt die Transportrate mit steigendem Molybdängehalt der Ausgangsbodenkörper ab. Einen Unterschied der Transportraten um den Faktor 10 existiert zwischen den Mischphasen Mo_{0,6}Ta_{0,4}S₂ und Mo_{0,7}Ta_{0,3}S₂. Grund hierfür ist die Tatsache, dass einmal reines Tantal(IV)-Sulfid, das andere Mal eine molybdänhaltige Mischphase transportiert wird.

7.7.11 Das System $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$ Tabelle 34: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$

Verbindung	ABK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	QBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	SBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	Transport- rate/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
TiSe_2	353,8(1) 600,7(1) 65,12(1)	354,6(2) 600,8(1) 65,44(5)	354,4(1) 600,2(3) 65,29(3)	0,12
$\text{Ti}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Se}_2$	353,4(3) 604,0(1) 65,33(1)	353,7(2) 600,3(6) 65,03(6)	353,5(1) 603,0(2) 65,25(2)	0,33
$\text{Ti}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{Se}_2$	352,7(2) 605,8(1) 65,28(1)	352,7(1) 605,2(4) 65,20(3)	353,1(1) 606,0(5) 65,45(4)	0,6
$\text{Ti}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{Se}_2$	352,2(1) 607,8(4) 65,29(3)	352,2(1) 607,4(6) 65,27(5)	352,3(2) 606,7(7) 65,20(6)	1,03
$\text{Ti}_{0,6}\text{Ta}_{0,4}\text{Se}_2$	351,7(1) 609,4(2) 65,27(1)	351,6(1) 609,8(1) 65,26(2)	351,6(2) 609,7(8) 65,26(8)	1,48
$\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{Se}_2$	350,9(1) 611,9(1) 65,25(1)	351,0(1) 612,6(5) 65,36(5)	351,1(1) 611,7(5) 65,29(4)	1,58
$\text{Ti}_{0,4}\text{Ta}_{0,6}\text{Se}_2$	350,4(1) 614,7(2) 65,34(1)	350,3(1) 614,1(1) 65,26(1)	350,3(1) 614,6(2) 65,32(2)	1,82
$\text{Ti}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}\text{Se}_2$	349,8(1) 615,6(5) 65,21(4)	349,7(1) 617,6(2) 65,40(2)	349,6(1) 617,3(5) 65,33(5)	1,46
$\text{Ti}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{Se}_2$	349,2(1) 619,8(1) 65,45(1)	349,0(1) 619,3(6) 65,31(5)	348,9(8) 620,2(1) 65,39(3)	0,96
$\text{Ti}_{0,1}\text{Ta}_{0,9}\text{Se}_2$	348,7(2) 622,9(1) 65,57(1)	348,2(1) 622,2(2) 65,34(1)	348,3(1) 622,8(5) 65,43(4)	1,23
TaSe_2	343,7(2) 1280(1) 130,9(1)	343,3(2) 1274(1) 130,0(1)	343,6(2) 1300(4) 132,9(3)	3,7

Abbildung 107: Gitterkonstante a im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ Abbildung 108: Gitterkonstante c im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ Abbildung 109: Zellvolumen V im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$

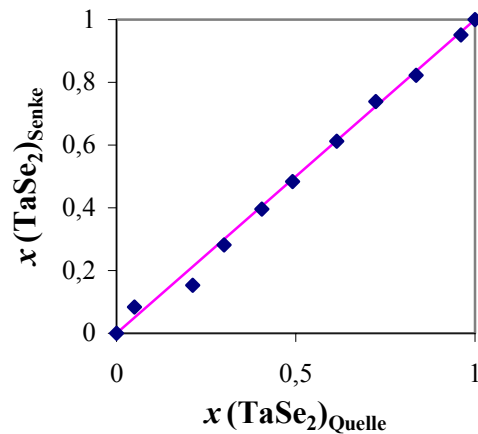


Abbildung 110: Zusammensetzung der $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$

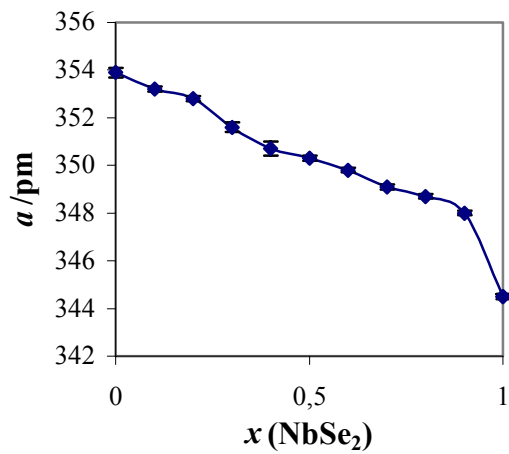
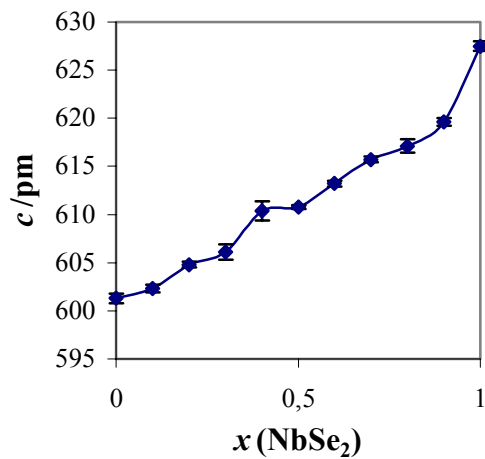
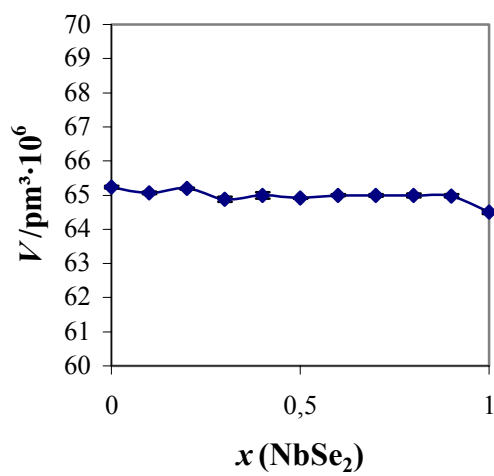
Die Mischphasen dieses Systems verhalten sich analog zu oben beschriebenem Disulfidsystem. Die Gitterparameter zeigen nahezu gleiche Abhängigkeiten von der Zusammensetzung; der annähernd kongruente Transport liefert mit steigendem Tantalgehalt der Mischphasen größere Transportraten. Die Transportraten sind deutlich höher als im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$, sie erreichen ein Maximum bei etwa $x = 0,6$ und fallen zu den binären Randphasen etwas ab.

Die Produkte scheiden sich in Form dünner, rötlicher bis bräunlicher hexagonaler Plättchen ab, deren Kantenlänge bis zu einem Zentimeter betragen kann.

Auch im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ lässt sich ein Phasenübergang erwarten. Grund hierfür ist die Tatsache, dass die Selenide von Titan(IV) und Tantal(IV) in unterschiedlichen Strukturen kristallisieren. Der Phasenübergang liegt bei einem x -Wert $> 0,9$. Sowohl das Titandiselenid als auch sämtliche Mischphasen kristallisieren mit der Schichtfolge 1T, während das Tantaldiselenid in der 2H-Phase vorliegt.

7.7.12 Das System $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$ Tabelle 35: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$

Verbindung	ABK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	QBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	SBK a/pm c/pm $V/\text{pm}^3 \cdot 10^6$	Transport- rate/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$
TiSe_2	353,9(2) 601,3(5) 65,24(4)	354,6(2) 600,8(4) 65,44(5)	354,4(1) 600,2(3) 65,29(3)	0,12
$\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Se}_2$	353,2(1) 602,3(4) 65,06(4)	353,6(9) 602,2(2) 65,20(2)	352,9(2) 603,9(1) 65,13(9)	0,29
$\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{Se}_2$	352,8(1) 604,8(3) 65,19(3)	352,6(1) 605,4(7) 65,19(6)	352,4(1) 604,7(3) 65,03(3)	0,25
$\text{Nb}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Se}_2$	351,6(2) 606,1(8) 64,88(8)	351,7(1) 607,1(3) 65,02(3)	351,7(3) 610,0(1) 65,33(11)	0,20
$\text{Nb}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Se}_2$	350,7(3) 610,4(10) 64,99(9)	351,2(3) 610,2(6) 65,16(7)	350,9(1) 608,6(3) 64,90(3)	0,29
$\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Se}_2$	350,3(1) 610,8(2) 64,91(1)	350,3(2) 610,1(6) 64,83(6)	350,3(1) 612,6(4) 65,10(3)	0,16
$\text{Nb}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Se}_2$	349,8(1) 613,2(3) 65,00(3)	349,6(2) 613,1(7) 64,91(7)	349,9(1) 614,2(4) 65,14(4)	0,22
$\text{Nb}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{Se}_2$	349,1(1) 615,7(3) 64,99(3)	349,1(2) 616,2(9) 65,04(8)	349,2(2) 615,2(7) 65,98(6)	0,13
$\text{Nb}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Se}_2$	348,7(1) 617,1(7) 64,99(6)	348,5(1) 617,4(3) 64,94(2)	348,6(2) 617,9(9) 65,04(7)	0,42
$\text{Nb}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Se}_2$	348,0(1) 619,6(4) 64,98(4)	347,9(1) 619,1(3) 64,91(2)	348,4(1) 620,3(4) 65,22(4)	0,20
NbSe_2	344,5(1) 1255(1) 129,0(1)	344,7(1) 1255(1) 129,2(1)	344,3(1) 1254(2) 128,8(1)	0,75

Abbildung 111: Gitterkonstante a im System $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$ Abbildung 112: Gitterkonstante c im System $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$ Abbildung 113: Zellvolumen V im System $\text{TiSe}_2/\text{NbSe}_2$

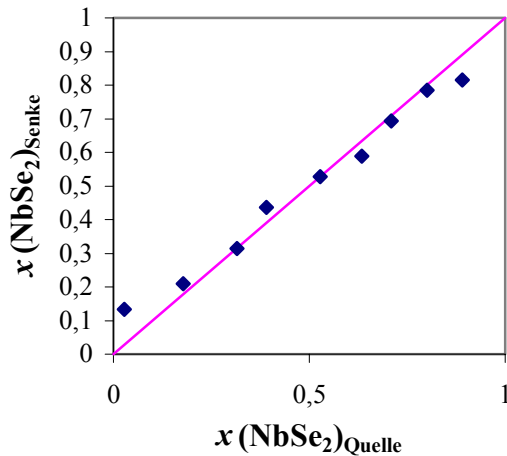


Abbildung 114: Zusammensetzung der $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$

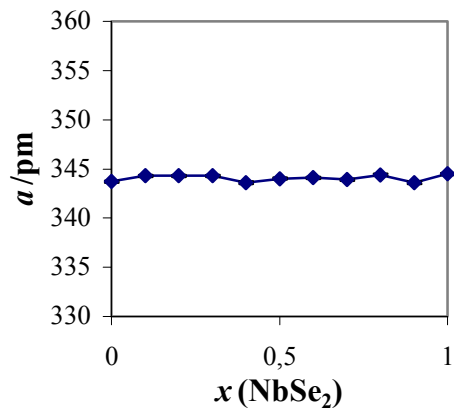
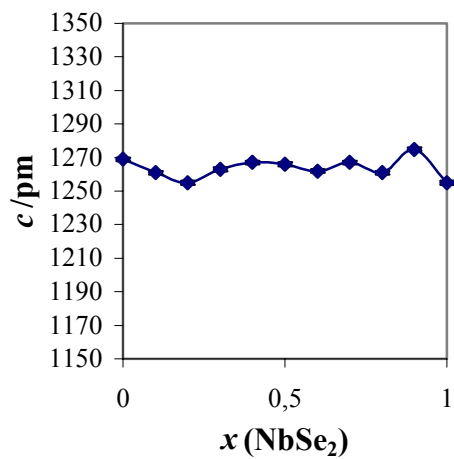
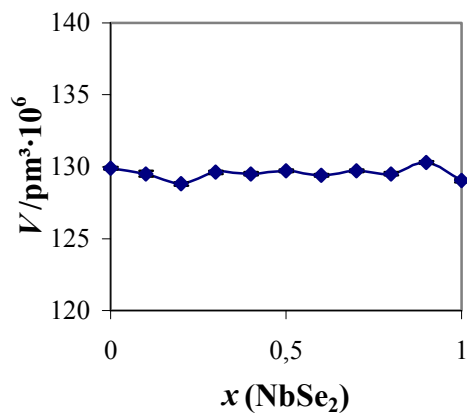
Die Mischphasen dieses Systems zeigen starke Ähnlichkeiten zu dem analogen Ti(IV)-Ta(IV)-System. Erklären lässt sich dieser Sachverhalt durch die identische Elektronenkonfiguration d^1 von Nb(IV) und Ta(IV), welche die metallischen Eigenschaften der jeweiligen Chalkogenide bedingt.

Alle Ausgangs-, Senken- und Quellenbodenkörper mit $x \leq 0,9$ liegen in der 1T-Modifikation vor, während das Niob(IV)-selenid in der 2H-Modifikation kristallisiert. Während die Gitterparameter a für die Mischphasen mit $x \leq 0,9$ annähernd linear mit der Zusammensetzung kleiner werden, liegt der Wert für a von reinem NbSe_2 deutlich niedriger. Gleiches gilt für den Verlauf von c , der mit steigendem Niob(IV)-Gehalt linear ansteigt; allerdings liegt hier der Wert für c von NbSe_2 deutlich höher als erwartet. Das Zellvolumen V bleibt über den gesamten Bereich annähernd konstant.

Die Produkte scheiden sich bei einem nahezu kongruenten Transport in Form von rötlicher bis bräunlicher Plättchen ab. Ein eindeutiger Trend ist in den Transportraten nicht zu erkennen.

7.7.13 Das System TaSe₂/NbSe₂Tabelle 36: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Ta_{1-x}Nb_xSe₂

Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
TaSe ₂	343,7(2) 1280(1) 130,9(1)	343,3(2) 1274(1) 130,0(1)	343,6(2) 1300(4) 132,9(3)	3,70
Nb _{0,1} Ta _{0,9} Se ₂	344,3(1) 1261(2) 129,5(2)	343,6(2) 1274(3) 130,2(3)	343,4(2) 1296(4) 132,3(3)	0,71
Nb _{0,2} Ta _{0,8} Se ₂	344,3(1) 1255(1) 128,8(1)	343,8(2) 1275(4) 130,5(4)	344,1(2) 1258(4) 128,9(4)	0,76
Nb _{0,3} Ta _{0,7} Se ₂	344,3(1) 1263(1) 129,6(1)	343,9(1) 1267(1) 129,8(1)	343,6(1) 1272(1) 130,1(1)	0,27
Nb _{0,4} Ta _{0,6} Se ₂	343,6(1) 1267(1) 129,5(1)	344,0(1) 1266(1) 129,7(1)	344,0(2) 1260(2) 129,1(2)	0,28
Nb _{0,5} Ta _{0,5} Se ₂	344,0(1) 1266(1) 129,7(1)	344,2(2) 1260(2) 129,3(2)	344,1(1) 1268(1) 130,0(1)	0,70
Nb _{0,6} Ta _{0,4} Se ₂	344,1(1) 1262(1) 129,4(1)	344,0(1) 1263(2) 129,4(2)	344,0(2) 1276(2) 130,8(2)	0,42
Nb _{0,7} Ta _{0,3} Se ₂	343,9(1) 1267(1) 129,7(1)	344,2(1) 1261(1) 129,3(1)	344,2(1) 1256(1) 128,9(1)	0,30
Nb _{0,8} Ta _{0,2} Se ₂	344,4(1) 1261(1) 129,5(1)	344,5(1) 1261(1) 129,6(1)	344,2(1) 1265(1) 129,8(1)	0,53
Nb _{0,9} Ta _{0,1} Se ₂	343,6(1) 1275(1) 130,3(1)	344,3(2) 1252(4) 128,5(4)	344,2(1) 1256(2) 128,9(1)	0,19
NbSe ₂	344,5(1) 1255(1) 129,0(2)	344,7(1) 1255(1) 129,2(1)	344,3(1) 1254(2) 128,8(1)	0,75

Abbildung 115: Gitterkonstante a im System NbSe₂/TaSe₂Abbildung 116: Gitterkonstante c im System NbSe₂/TaSe₂Abbildung 117: Zellvolumen V im System NbSe₂/TaSe₂

Ta_{1-x}Nb_xSe₂

Sämtliche Ausgangsbodenkörper und Quellen- beziehungsweise Senkenbodenkörper aller Mischphasen sowie der Randphasen kristallisieren in der 2H-Modifikation.

Analog zu dem Ta_{1-x}Nb_xS₂-System sind auch im vorliegenden System die Gitterparameter a , c und V über den gesamten Bereich der Mischphasenzusammensetzungen konstant.

Die Produkte scheiden sich in Form dünner, hexagonaler gräulicher Plättchen ab. Bei den Transportraten lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen.

Eine röntgenographische Bestimmung der Anreicherungseffekte durch den chemischen Transport basierend auf den Gitterparametern von Quellen- und Senkenbodenkörper kann wie im analogen Sulfidsystem auch hier nicht vorgenommen werden. Grund hierfür sind die identischen Werte von a , c und V für alle Mischphasenzusammensetzungen. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Übergangsmetallkationen ist aber von einem kongruenten Transport auszugehen. Exemplarisch durchgeführte EDX-Untersuchungen einzelner Senkenbodenkörper unterstützen diese These.

7.7.14 Das System $\text{TiSe}_2/\text{MoSe}_2$

Im System $\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_2$ findet wie im analogen Sulfidsystem keinerlei Mischphasenbildung statt. Auch im vorliegenden System liegen sowohl die getemperten Ausgangsbodenkörper als auch die Quellenbodenkörper zweiphasig vor. Reines Molybdän(IV)-selenid existiert neben reinem Titan(IV)-selenid. Deutlich wird dieser Sachverhalt durch die Pulverdiffraktogramme der einzelnen Zusammensetzungen. Die Lagen der Reflexe bleiben mit variierendem Kationenverhältnis unverändert; lediglich die Intensität der Reflexe geht mit dem Titan/Molybdän-Verhältnis einher.

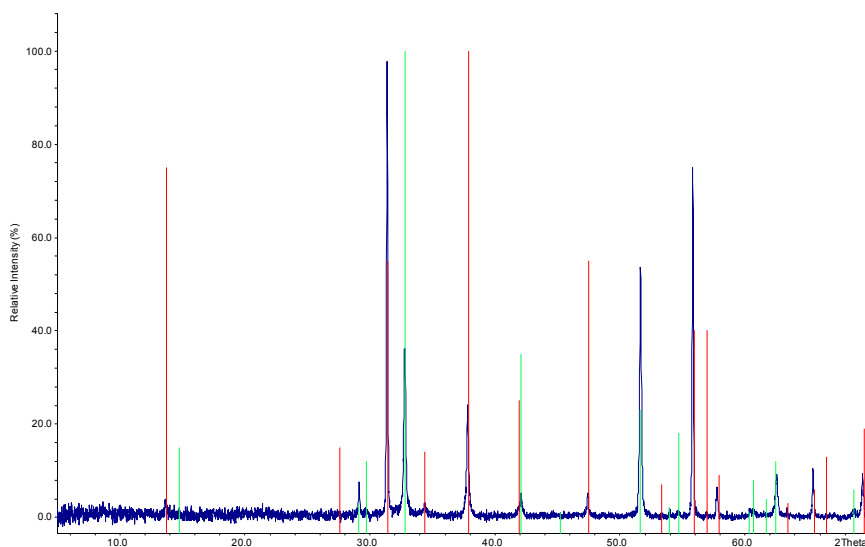


Abbildung 118: Pulverdiffraktogramm von $\text{Mo}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Se}_2$

Die roten Linien stellen die Reflexe des Mo(IV)-Selenids dar, während die grünen Linien das Diffraktogramm von reinem Ti(IV)-selenid repräsentieren.

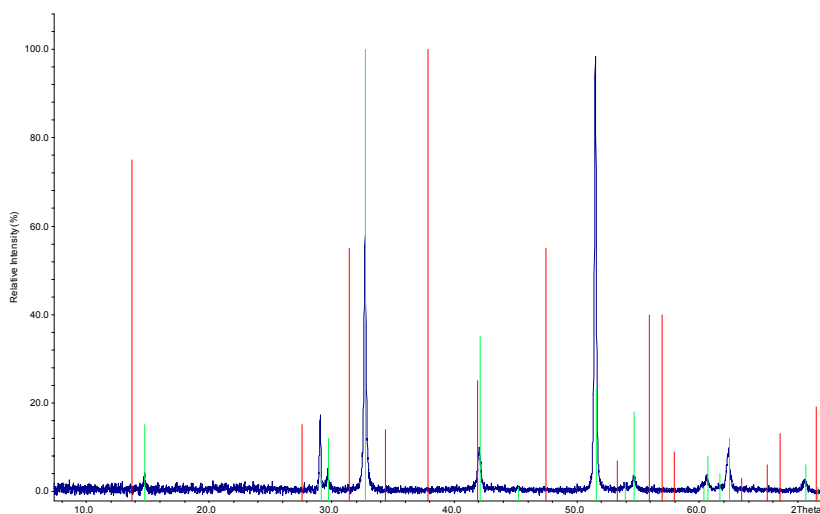


Abbildung 119: Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von $\text{Mo}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Se}_2$

Wie das Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von $\text{Mo}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Se}_2$ verdeutlicht, wurde reines Ti(IV)-selenid transportiert. Im Senkenbodenkörper findet sich kein Mo(IV)-selenid. Diese Beobachtung trifft auf sämtliche Transportexperimente in diesem System zu.

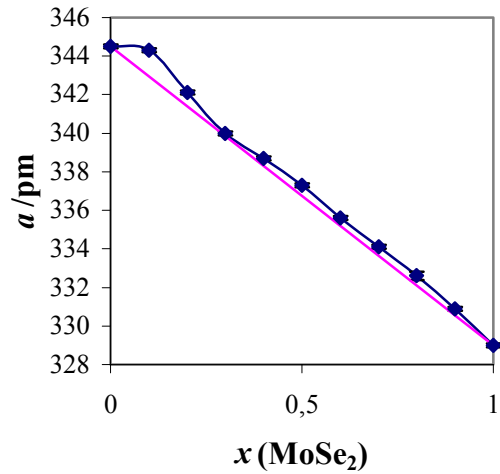
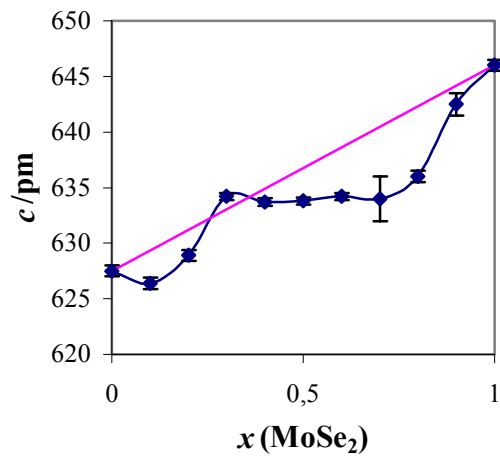
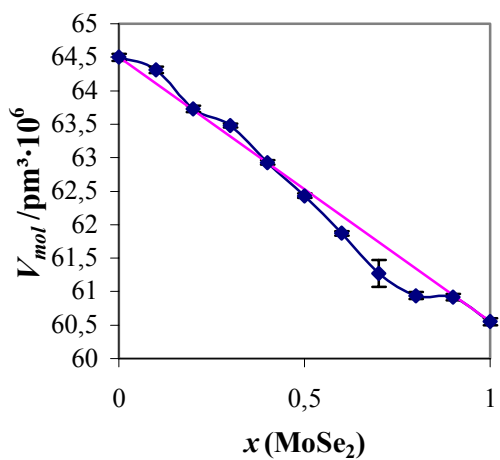
Tabelle 37: Transportraten im System $\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$

Verbindung	Transportrate/$\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$
TiSe_2	0,12
$\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Se}_2$	0,14
$\text{Mo}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{Se}_2$	0,22
$\text{Mo}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{Se}_2$	0,12
$\text{Mo}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Se}_2$	0,28
$\text{Mo}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Se}_2$	0,33
$\text{Mo}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Se}_2$	0,24
$\text{Mo}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{Se}_2$	0,92
$\text{Mo}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Se}_2$	0,04
$\text{Mo}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Se}_2$	0,07
MoSe_2	0,06

Ein eindeutiger Trend der Transportraten in Abhängigkeit der Zusammensetzung lässt sich nicht erkennen. Auffällig ist, dass die Transportraten bei ähnlichen Verhältnissen von Titan zu Molybdän ansteigen, während sie zu den Randphasen hin wieder geringer werden.

7.7.15 Das System NbSe₂/MoSe₂Tabelle 38: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Nb_{1-x}Mo_xSe₂

Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
NbSe ₂	344,5(1) 1255(1) 129,0(1)	344,7(1) 1255(1) 129,2(1)	344,2(1) 1254(2) 128,8(1)	0,75
Mo _{0,1} Nb _{0,9} Se ₂	344,3(1) 1253(1) 128,6(1)	341,6(1) 1259(1) 127,2(1)	344,4(1) 1260(2) 129,4(2)	0,42
Mo _{0,2} Nb _{0,8} Se ₂	342,1(1) 1258(1) 127,5(1)	337,4(2) 1903(1) 187,6(2)	344,9(1) 1259(1) 129,6(1)	0,63
Mo _{0,3} Nb _{0,7} Se ₂	340,0(1) 1903(1) 190,4(1)	339,7(1) 1902(1) 190,1(1)	344,6(2) 1251(2) 128,7(2)	0,16
Mo _{0,4} Nb _{0,6} Se ₂	338,7(1) 1901(1) 188,8(1)	334,0(1) 1903(1) 183,9(1)	344,6(1) 1256(1) 129,2(1)	0,15
Mo _{0,5} Nb _{0,5} Se ₂	337,3(1) 1902(1) 187,3(1)	333,5(1) 1904(1) 183,4(1)	344,5(2) 1252(1) 128,6(1)	0,12
Mo _{0,6} Nb _{0,4} Se ₂	335,6(1) 1903(1) 185,6(1)	335,0(4) 1897(3) 184,4(3)	344,4(1) 1258(1) 129,2(1)	0,05
Mo _{0,7} Nb _{0,3} Se ₂	334,1(1) 1902(6) 183,8(6)	333,9(2) 1904(1) 183,9(1)	344,4(2) 1252(2) 128,6(1)	0,02
Mo _{0,8} Nb _{0,2} Se ₂	332,6(2) 1272(1) 121,9(1)	332,8(1) 1908(1) 183,0(1)	335,5(5) 1919(10) 187,0(8)	0,006
Mo _{0,9} Nb _{0,1} Se ₂	330,9(1) 1285(2) 121,8(1)	331,3(1) 1284(1) 122,0(1)	332,6(2) 1913(5) 183,3(4)	0,001
MoSe ₂	329,0(1) 1292(1) 121,1(1)	329,2(1) 1292(1) 121,2(1)	329,0(1) 1291(3) 121,1(3)	0,06

Abbildung 120: Gitterkonstante a im System $\text{NbSe}_2/\text{MoSe}_2$ Abbildung 121: Gitterkonstante c im System $\text{NbSe}_2/\text{MoSe}_2$ Abbildung 122: Zellvolumen V im System $\text{NbSe}_2/\text{MoSe}_2$

$\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Se}_2$

Im vorliegenden System lässt sich bei den getemperten Ausgangsbodenkörpern eine lückenlose Mischphasenbildung beobachten. Im Gegensatz zum System $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ wird sowohl die Gitterkonstante a als auch das Zellvolumen V mit zunehmendem Molybdängehalt kleiner, während der Gitterparameter c größer wird. Während die Gitterparameter a und V_{mol} der VEGARDSchen Regel folgen, zeigt die Gitterkonstante c starke Abweichungen. Dabei liegen die Werte über den gesamten Zusammensetzungsbereich fast ausnahmslos unterhalb der sogenannten VEGARDSchen Gerade. Eine Erklärung hierfür konnte bislang nicht gefunden werden.

Für x -Werte $\leq 0,3$ und $\geq 0,8$ liegen die Ausgangsbodenkörper in der gleichen Schichtfolge 2H vor wie auch die Randphasen NbSe_2 und MoSe_2 . Die Quellenbodenkörper der Zusammensetzungen $\text{Mo}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{Se}_2$ und $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Se}_2$ kristallisieren ebenfalls in der 2H-Modifikation, während die Quellenbodenkörper der Zusammensetzungen $\text{Mo}_{0,2}\text{Nb}_{0,8}\text{Se}_2$ und $\text{Mo}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{Se}_2$ eine 3R-Schichtfolge aufweisen. Diese 3R-Schichtfolge findet sich ebenfalls in den Ausgangs- und Quellenbodenkörpern der Mischphasen mit einem x -Wert $\geq 0,3$ und $\leq 0,8$. Beim chemischen Transport in diesem System tritt als Senkenbodenkörper für x -Werte $< 0,8$ das reine NbSe_2 auf. Abbildung 123 zeigt exemplarisch das Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers der Mischphase $\text{Nb}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{Se}_2$. Die roten Linien stellen die Reflexe des reinen Nb(IV)-Selenids dar.

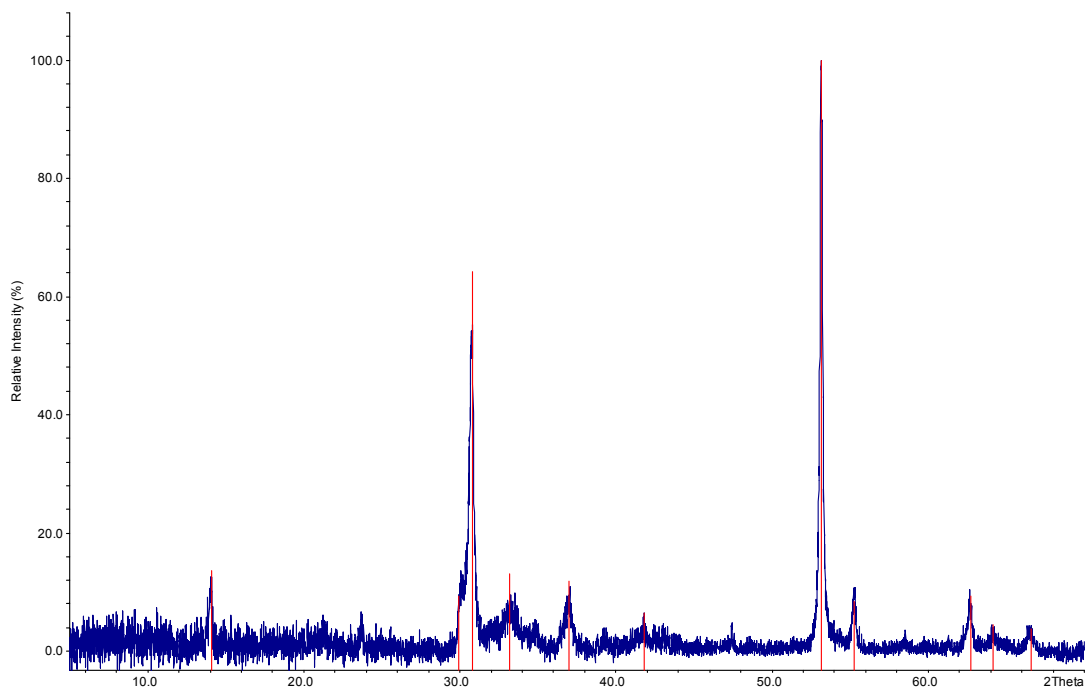


Abbildung 123: Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von $\text{Nb}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{Se}_2$

Bei den Mischphasen mit höherem Molybdängehalt liegen als Senkenbodenkörper molybdänhaltige Mischphasen vor. Mit steigendem Molybdängehalt des Ausgangsbodenkörpers steigt auch der Molybdängehalt des Senkenbodenkörpers. Allerdings kann kein kongruenter Transport beobachtet werden; es findet eine Verarmung des Senkenbodenkörpers an Molybdän im Vergleich zum Quellenbodenkörper statt. Die folgende Tabelle zeigt den Molybdän(IV)-selenidgehalt der Senkenbodenkörper für die verschiedenen Mischphasen:

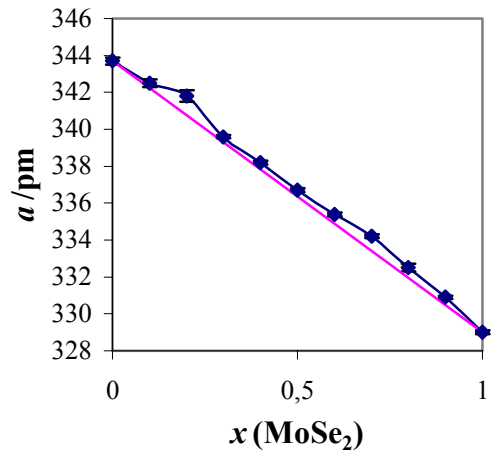
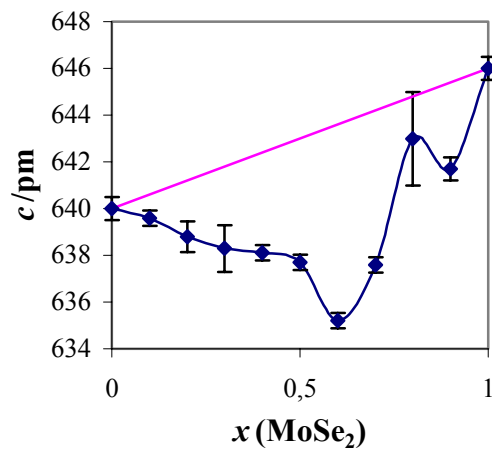
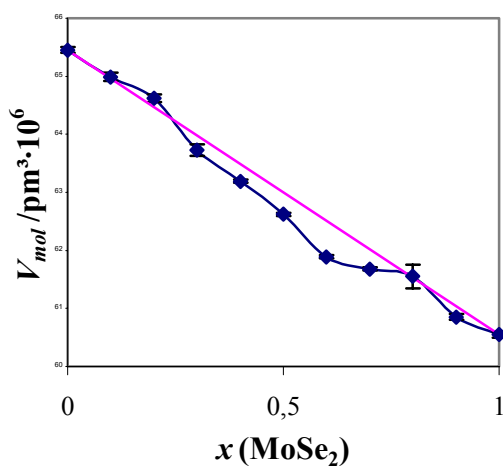
Tabelle 39: MoSe₂-Gehalt der Senkenbodenkörper verschiedener Mischphasen

MoSe₂-Gehalt des ABK	MoSe₂-Gehalt des SBK
[%]	[%]
80	60
90	79

Die Transportraten nehmen mit steigendem Molybdänanteil der Mischphasen stetig ab. Ein großer Sprung bei den Transportraten zeigt sich zwischen den Mischphasen Nb_{0,3}Mo_{0,7}Se₂ und Nb_{0,2}Mo_{0,7}Se₂. Eine Erklärung hierfür findet sich in der Tatsache, dass einmal reines NbSe₂, das andere Mal eine molybdänhaltige Mischphase transportiert wird.

7.7.16 Das System TaSe₂/MoSe₂Tabelle 40: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Ta_{1-x}Mo_xSe₂

Verbindung	ABK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	QBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	SBK a/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶	Transport- rate/mg·h ⁻¹
TaSe ₂	343,7(2) 1280(1) 130,9(1)	343,3(2) 1274(1) 130,0(1)	343,6(2) 1300(4) 132,9(3)	3,7
Mo _{0,1} Ta _{0,9} Se ₂	342,5(2) 1919(1) 195,0(2)	339,8(1) 1917(1) 191,6(1)	343,8(2) 1279(3) 131,0(3)	0,73
Mo _{0,2} Ta _{0,8} Se ₂	341,8(3) 1916(2) 193,9(2)	339,7(2) 1919(4) 191,8(3)	343,6(2) 1287(12) 131,6(12)	0,33
Mo _{0,3} Ta _{0,7} Se ₂	339,6(1) 1915(3) 191,2(3)	335,1(3) 1913(3) 186,1(4)	343,5(1) 1278(2) 130,6(2)	0,13
Mo _{0,4} Ta _{0,6} Se ₂	338,2(1) 1914(1) 189,6(1)	336,4(1) 1912(1) 185,7(1)	343,5(1) 1275(1) 130,3(1)	0,09
Mo _{0,5} Ta _{0,5} Se ₂	336,7(1) 1913(1) 185,9(1)	334,9(2) 1911(1) 185,6(2)	343,5(1) 1273(1) 130,0(1)	0,05
Mo _{0,6} Ta _{0,4} Se ₂	335,4(1) 1906(1) 185,7(1)	335,3(1) 1911(1) 186,1(1)	343,5(1) 1275(1) 130,3(1)	0,01
Mo _{0,7} Ta _{0,3} Se ₂	334,2(1) 1913(1) 185,0(1)	333,9(1) 1910(1) 184,5(1)	343,5(1) 1275(1) 130,2(1)	0,004
Mo _{0,8} Ta _{0,2} Se ₂	332,5(2) 1286(4) 123,1(4)	332,1(2) 1277(1) 121,9(1)	334,3(2) 1911(6) 185,0(5)	0,005
Mo _{0,9} Ta _{0,1} Se ₂	330,9(1) 1283(1) 121,7(1)	331,5(2) 1286(1) 122,3(1)	332,3(3) 1909(3) 182,6(2)	0,004
MoSe ₂	329,0(1) 1292(1) 121,1(1)	329,2(1) 1292(1) 121,2(1)	329,0(1) 1291(3) 121,1(3)	0,06

Abbildung 124: Gitterkonstante a im System $\text{TaSe}_2/\text{MoSe}_2$ Abbildung 125: Gitterkonstante c im System $\text{TaSe}_2/\text{MoSe}_2$ Abbildung 126: Zellvolumen V im System $\text{TaSe}_2/\text{MoSe}_2$

Ta_{1-x}Mo_xSe₂

Bei den getemperten Ausgangsbodenkörpern zeigt sich im vorliegenden System eine lückenlose Mischphasenbildung. Analog zum System Nb_{1-x}Mo_xSe₂ wird sowohl die Gitterkonstante a als auch das Zellvolumen V mit zunehmendem Molybdängehalt kleiner, während der Gitterparameter c größer wird. Während die Gitterparameter a und V_{mol} die VEGARDSchen Regel erfüllen, zeigt die Gitterkonstante c starke Abweichungen von einem linearen Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Mischphasenzusammensetzung. Dabei liegen die Werte über den gesamten Zusammensetzungsbereich unterhalb der sogenannten VEGARDSchen Gerade. Eine Erklärung hierfür konnte bislang nicht gefunden werden.

Die Ausgangs- und Quellenbodenkörper der Mischphasen Ta_{0,2}Mo_{0,8}Se₂ und Ta_{0,1}Mo_{0,9}Se₂ liegen in der gleichen Schichtfolge 2H vor wie auch die Randphasen TaSe₂ und MoSe₂. Die Ausgangs- und Quellenbodenkörper der übrigen Zusammensetzungen weisen eine 3R-Schichtfolge auf. Die Senkenbodenkörper der Mischphasen Ta_{0,2}Mo_{0,8}Se₂ und Ta_{0,1}Mo_{0,9}Se₂ kristallisieren ebenfalls in der 3R-Stapelfolge.

Beim chemischen Transport in diesem System tritt als Senkenbodenkörper für Molybdän(IV)-selenidgehalte < 80 % das reine TaSe₂ auf. Abbildung 127 zeigt exemplarisch das Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers der Mischphase Ta_{0,7}Mo_{0,3}Se₂. Die roten Linien stellen die Reflexe des reinen TaSe₂ dar.

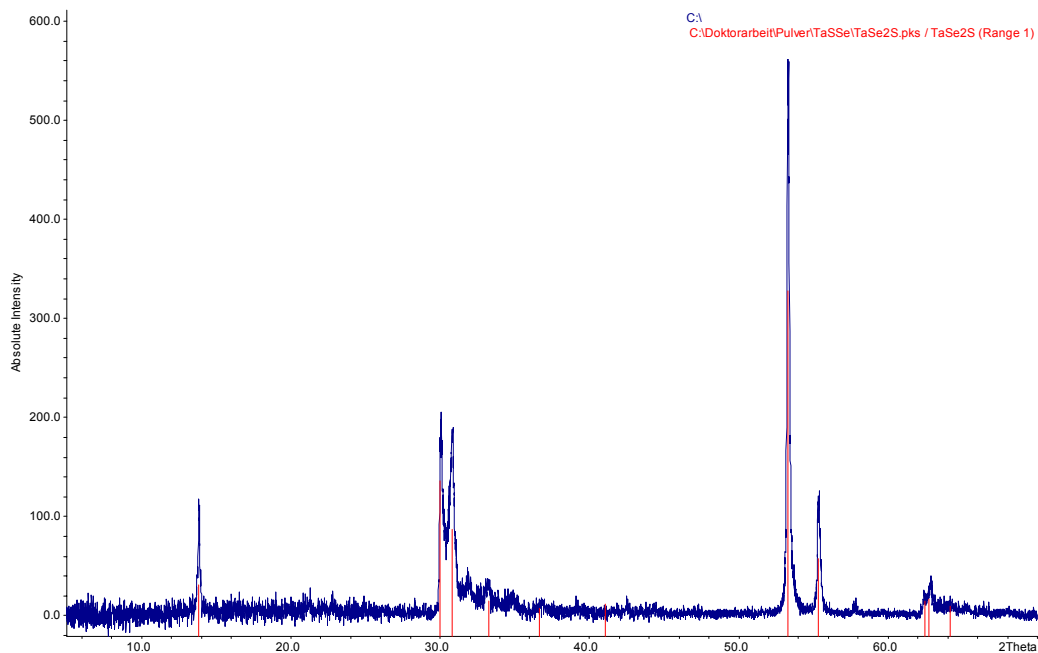


Abbildung 127: Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von Ta_{0,7}Mo_{0,3}Se₂

Bei den Mischphasen mit einem Molybdän(IV)-Selenidgehalt ≥ 80 % liegt als Senkenbodenkörper nach dem Transport eine molybdänhaltige Mischphase vor. Der Molybdängehalt dieser Senkenbodenkörper steigt mit dem Molybdängehalt des Ausgangsbodenkörpers an; jedoch zeigt sich kein kongruenter Transport. Der Senkenbodenkörper verarmt im Vergleich zum Quellenbodenkörper an Molybdän. Die folgende Tabelle fasst den Molybdän(IV)-Selenidgehalt der einzelnen Mischphasen zusammen:

Tabelle 41: MoSe₂-Gehalt verschiedener Mischphasen

MoSe₂-Gehalt des ABK [%]	MoSe₂-Gehalt des SBK [%]
80	67
90	80

Literatur:

- [1] JELLINEK, *J. Less-common Met.*, **1962**, 4, 9-15
- [2] F. J. DI SALVO, *J. Phys. Chem. Solids*, **1973**, 34, 1357
- [3] K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHÉ, *J. Appl. Cryst.* **1977**, 10, 73
- [4] E. HOVESTREYDT, *Z. Krist.*, **1983**, 162, 114
- [5] BJERKELUND, KJEKHUS., *Acta Chem. Scand.*, **1967**, 21, 513
- [6] R. HUISMAN et al., *Solid State Chem.*, **1971**, 3, 56
- [7] R. M WHITE, G. LUCOVSKI, *Solid State Comm.*, **1972**, 11, 1369
- [8] F. R. GAMBLE, *J. Solid State Chem.*, **1974**, 9, 358
- [9] F. KADIJK, F. JELLINEK, *Journal of the Less-Common Metals*, **1969**, 19, 421
- [10] F. JELLINEK, G. BRAUER, H. MÜLLER, *Nature*, **1960**, 185, 376
- [11] B. E. BROWN, D. J. BEERNSTEN, *Acta Cryst.*, **1965**, 18, 31
- [12] R. SCHÖLLHORN, A. PAYER, *Angew. Chem.*, **1985**, 97, 57
- [13] Y. JEANIN, J. BENARD, C.R. SEANCES, *Acad. Sci.*, **1959**, 248, 2875
- [14] L. CALVERT, *National Research Council of Canada, ICDD Grant-in-Aid*, Ottawa, , **1978**
- [15] U. MÜLLER, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, **1996**
- [16] H. MCMURDIE et al., *Powder Diffraction*, **1986**, 1, 269
- [17] F. CECH et al., *Neues Jahrb. Mineral.*, **1973**, 433
- [18] W. MÜLLER-WARMUTH, R. SCHÖLLHORN, *Progress in Intercalation Research*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**
- [19] H. W. MYRON, A. J. FREEMAN, *Phys. Rev. B*, **1974**, 9, 481
- [20] J. B. LEGMA, G. VACQUIER, A. CASALOT, *J. Crystal Growth*, **1993**, 130, 253
- [21] G. VACQUIER, A. CASELOT, *J. Crystal Growth*, **1993**, 130, 259
- [22] H. SCHÄFER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1962**, 317, 321
- [23] M. K. AGARWAL, L. T. TALELE, *Mat. Res. Bull.*, **1985**, 20, 329

8 Chemischer Transport im System Ga₂S₃/Ga₂Se₃

8.1 Phasenverhältnisse

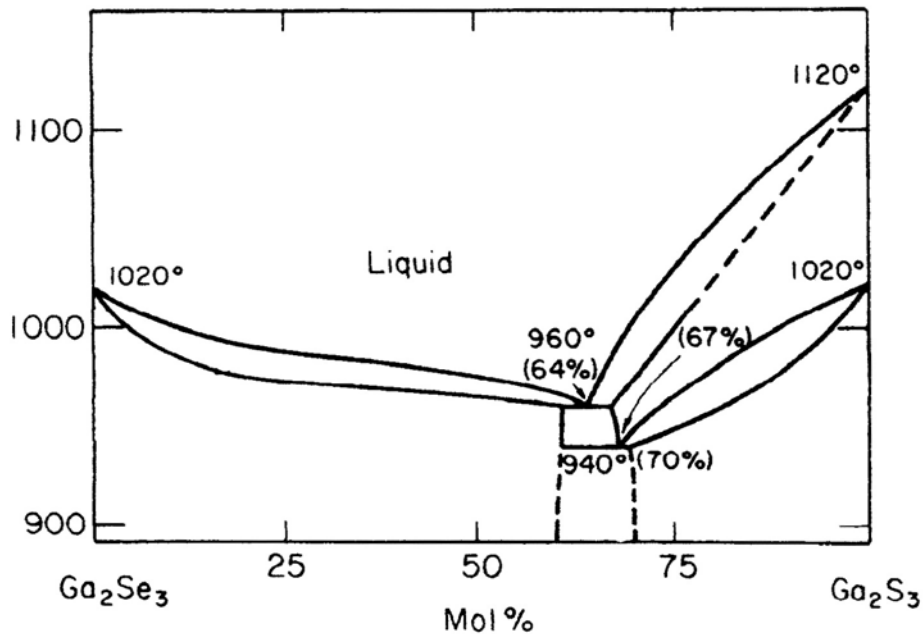
Die Strukturen der Gallium(III)-sulfide und -selenide leiten sich prinzipiell von der Zinkblende bzw. dem Wurtzit ab; 1/3 der Kationen-Gitterplätze bleiben jeweils unbesetzt. Bei der Sichtung der Literatur zu diesen Verbindungen wird einige Verwirrung, insbesondere in der Bezeichnungsweise, deutlich. So werden in [1] ein kubisches α -Ga₂S₃, (stabil zwischen Raumtemperatur und 550... 600 °C), ein monoklines β - Ga₂S₃ (550...600 bis 1020 °C) und ein hexagonales γ - Ga₂S₃ beschrieben. Diese Bezeichnungsweise folgt der in der Chemie üblichen Weise, Phasen gleicher Zusammensetzung, die bei verschiedenen Temperaturen thermodynamisch stabil sind, mit griechischen Buchstaben zu bezeichnen, wobei die Tieftemperaturphase den Buchstaben α erhält. α -Ga₂S₃, das sich vom kubischen Zinkblende-Typ ableitet, wurde von HAHN mit Pulvermethoden charakterisiert [2]. In dieser Arbeit wird auch eine hexagonale, als β -Ga₂S₃ bezeichnete Phase beschrieben, die sich vom Wurtzit-Typ ableitet. Nach zwei späteren Arbeiten von HAHN [3, 4] soll zusätzlich eine hexagonale Phase mit dreifacher Elementarzelle existieren, die nach heutigem Kenntnisstand jedoch als eine monokline Phase angesehen werden muss. In dieser Arbeit schlagen die Autoren eine andere Bezeichnungsweise vor: Sie bezeichnen die kubische Phase nun als γ -Ga₂S₃, die hexagonale, vom Wurtzit abgeleitete Form als β -Ga₂S₃ und die „neue“ hexagonale Phase als α -Ga₂S₃. Dieses α -Ga₂S₃ wird später von GOODYEAR zunächst als monoklin mit $a = 12,637 \text{ \AA}$, $b = 6,41 \text{ \AA}$, $c = 7,03 \text{ \AA}$ und $\beta = 131,07^\circ$ beschrieben [5], später jedoch gleichfalls von GOODYEAR in einer anderen Aufstellung monoklin in der Raumgruppe Cc mit $a = 11,14 \text{ \AA}$, $b = 6,41 \text{ \AA}$, $c = 7,03 \text{ \AA}$ und $\beta = 121,22^\circ$ beschrieben [6]. Das kubische Ga₂S₃ (erst α -Ga₂S₃, dann γ -Ga₂S₃ genannt) wurde außer von HAHN [2] von keinem Autor gefunden. Auch in vorliegender Arbeit konnte die kubische Modifikation in dem von HAHN angegebenen Existenzbereich (unterhalb 550 °C) nicht erhalten werden, sodass gewisse Zweifel an dessen Existenz angebracht erscheinen. NEUHAUS und KAEMPFER [8] beschreiben wiederum die von Hahn angegebene kubische Phase, jedoch als Hochdruckmodifikation oberhalb 110 kbar und 800 °C, ein deutlicher Widerspruch also zu den von HAHN angegebenen Stabilitätsbedingungen dieser Phase. In einer späteren Arbeit von TOMAS [7] wird die von HAHN beschriebene hexagonale Phase mit der dreifachen Elementarzelle (Raumgruppe P6₁, $a = 6,37 \text{ \AA}$, $c = 18,0 \text{ \AA}$) jedoch wieder bestätigt. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ergibt diese Beschreibung jedoch auch, wenn man eine Verdrilligung der monoklinen Phase annimmt.

Möglicherweise handelt es sich bei der hexagonalen Phase mit der dreifachen Elementarzelle um eine Hochtemperaturphase ($P6_1$), die beim Abkühlen einer Phasenumwandlung in die monokline Phase (Cc) unterliegt.

Auch bei Gallium(III)-selenid stößt man in der Literatur auf Unstimmigkeiten. Während in [2] eine monokline (Cc) Tieftemperaturphase ($\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$) beschrieben wird, die sich bei 730 °C in eine kubische Hochtemperaturphase ($\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$) umwandeln soll, gibt HAHN [3] wie später auch SUZUKI lediglich eine bis zur Schmelztemperatur von 1005 °C stabile kubische Phase an [10]. MIKKELSEN [11] findet zwar eine monokline, von ihm als $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ bezeichnete, und eine kubische, als $\gamma\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ bezeichnete Phase; diese sind jedoch nicht als Tiefbeziehungsweise Hochtemperaturphase zu bezeichnen. Welche der beiden aus der Schmelze gebildet wird, hängt nach seinen Angaben von der Kristallisationsgeschwindigkeit und nicht von der Temperatur ab. Strukturell unterscheiden sich beide Phasen nur geringfügig voneinander: Beide leiten sich vom Zinkblende-Typ durch Nichtbesetzung von einem Drittel der Kationen-Gitterplätze ab. Diese erfolgt in der kubischen Phase statistisch, in der monoklinen Phase in geordneter Weise.

8.2 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm des Systems $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ist im Temperaturbereich zwischen 900 und ca. 1150 °C untersucht und beschrieben worden [11]. Da die binären Randphasen nicht isotyp sind, ist eine vollständige Mischbarkeit nicht zu erwarten. Das Phasendiagramm ist in Abb. 1 dargestellt. Danach existieren zwei ausgedehnte Mischkristallbereiche mit der Struktur der monoklinen Ga_2S_3 -Phase auf der einen und der kubischen Ga_2Se_3 -Phase auf der anderen Seite. Diese sind durch eine schmale Mischungslücke zwischen etwa 60 und $70\text{ Mol \% Ga}_2\text{S}_3$ voneinander getrennt. Zwischen 940 und 960 °C trennt eine gleichfalls schmale Mischungslücke das Existenzgebiet der hexagonalen Hochtemperaturphase des Ga_2S_3 vom Existenzgebiet der kubischen Ga_2Se_3 -Phase.

Abbildung 128: Phasendiagramm im System $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$

8.3 Struktur

Das unter den gegebenen Bedingungen dargestellte Gallium(III)-sulfid kristallisiert in einer monoklinen Struktur. Das monokline Kristallsystem zeichnet sich durch die Winkelbeziehungen $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta \neq 90^\circ$ sowie durch drei unterschiedliche Gitterparameter $a \neq b \neq c$ aus. Die Struktur leitet sich von der Wurtzit-Struktur ab, wobei die Schwefel-Atome eine hexagonal-dichtgepackte Kugelschicht bilden. Auf Grund der unvollständigen Besetzung erfolgt eine Kontraktion in der tetraedrischen Umgebung dieser unbesetzten Gitterplätze. Da sich in Richtung der c -Achse bevorzugt die freien Gitterplätze befinden, kommt es zu einer Kontraktion in dieser Richtung, das Gitter bildet sich monoklin aus.

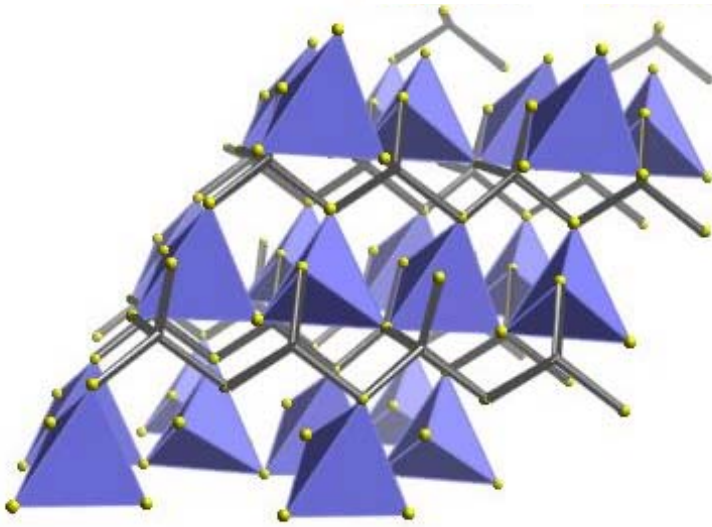


Abbildung 129: Kristallstruktur des monoklinen Ga_2S_3

Das Gallium(III)-selenid hingegen kristallisiert in einer kubischen Modifikation. Seine fehlgeordnete Struktur leitet sich von dem Sphalerit ab, es sind jedoch nur $\frac{2}{3}$ der Kationengitterplätze besetzt. Im Gegensatz zum Sulfid kommt es hierbei nicht zu einer Verringerung der Symmetrie durch Kontraktionseffekte.

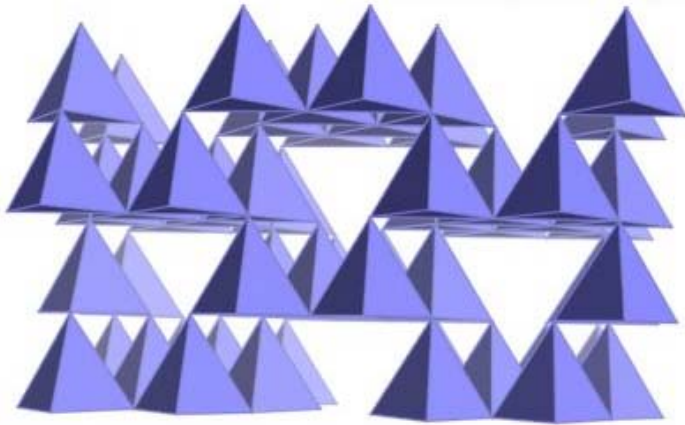


Abbildung 130: Kristallstruktur des kubischen Ga_2Se_3

8.4 Transportverhalten

Um das Transportverhalten im vorliegenden System verstehen zu können, ist eine thermodynamische Betrachtung hilfreich. Mit dem Rechenprogramm CVTrans lässt sich das Reaktionsgeschehen bei den Experimenten simulieren, um Aufschluss über die transportwirksamen Reaktionen zu erhalten. Abbildung 131 zeigt den Verlauf der Partialdrücke der dominierenden Gasspezies im System Ga₂S₃/I₂ unter den unten beschriebenen experimentellen Bedingungen.

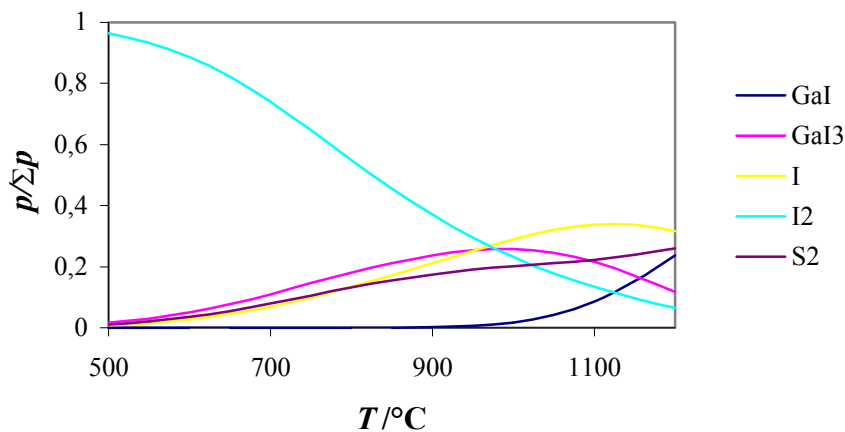
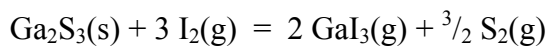


Abbildung 131: Partialdrücke im System Ga₂S₃/I₂

Man erkennt, dass der Partialdruck von I₂ mit steigender Temperatur abnimmt, während der von GaI₃ zunächst zunimmt, bei etwa 1000 °C ein Maximum durchläuft und bei noch höheren Temperaturen wieder abnimmt. GaI(g) spielt erst bei Temperaturen oberhalb von ca. 1000 °C eine Rolle. Unterhalb von 1 000 °C ist also ein endothermer Transport entsprechend folgender Transportgleichung zu erwarten:



Im Ga₂Se₃/I₂-System (Abbildung 132) sind die Verhältnisse deutlich anders:

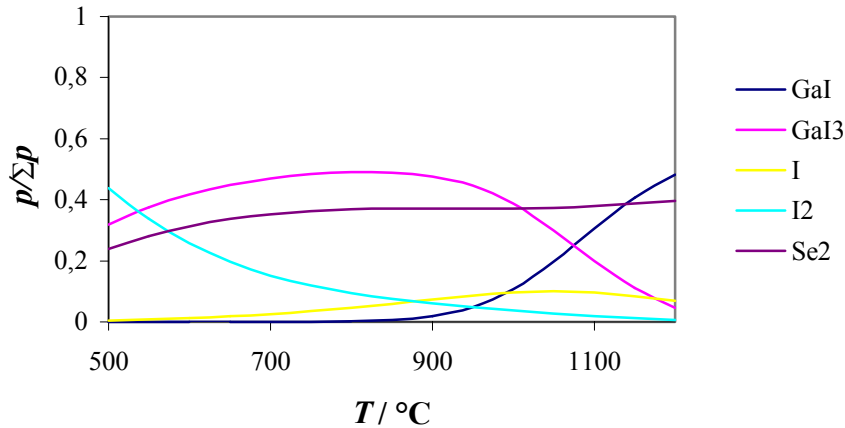
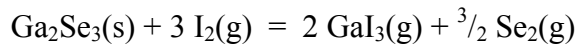
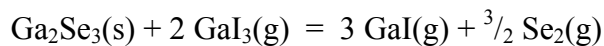


Abbildung 132: Partialdrücke im System Ga₂Se₃/I₂

Hier liegt das Maximum in der Partialdruckkurve von GaI₃ etwa bei 800 °C, GaI(g) spielt bereits ab 900 °C eine nennenswerte Rolle. Ein Transport entsprechend der Reaktionsgleichung



ist unterhalb von ca. 800 °C zu erwarten, bei Temperaturen oberhalb von 900 °C wird die folgende Reaktion zunehmend transportwirksam:



Die Experimente sind genau in dem Temperaturbereich durchgeführt worden, in dem der Übergang zwischen den beiden angeführten transportwirksamen Reaktionen erwartet wird. Angesichts der teilweise recht großen Ungenauigkeiten (siehe [15]) bei den thermodynamischen Daten kann für Ga₂Se₃ nicht eindeutig gesagt werden, welche der beiden Reaktionen die für den Transporteffekt bedeutsamere ist.

Der Transport der Mischphasen sollte ganz entsprechend zu beschreiben sein.

8.5 Massenspektrometrische Untersuchungen

Mithilfe einer früher beschriebenen Messanordnung (Knudsendoppelzelle/Massenspektrometer) [17] wurde die Reaktion von festem Ga_2S_3 mit Iod untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, die sich aus den thermodynamischen Rechnungen ergebenden transportwirksamen Reaktionen auch experimentell zu bestätigen. Hierzu wurde Iod bei Raumtemperatur verdampft und bei 800 °C mit festem Ga_2S_3 zur Reaktion gebracht. Die dabei entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte verlassen die Knudsenzelle als Molekularstrahl und werden massenspektrometrisch ($E_1 = 70$ eV) analysiert. Dabei haben wir folgendes Massenspektrum beobachtet (Ionenströme (relative Einheiten) in Klammern):

S_2^+ (100), Ga^+ (17,7) I^+ (46,7), HI^+ (21,5), GaI^+ (87,0)

Das Massenspektrum zeigt die Bildung von gasförmigem GaI , von S_2 -Molekülen und von gasförmigem I (HI bildet sich durch Sekundärreaktionen innerhalb des Massenspektrometers). Dies ist eine deutlich andere Gasphasenzusammensetzung als die oben für dieses System berechnete. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Gesamtdruck bei den massenspektrometrischen Untersuchungen wesentlich niedriger ist (ca. 10^{-5} bar). Aus diesem Grunde haben mit den angegebenen Verbindungen und ihren thermodynamischen Daten eine Gleichgewichtsberechnung bei einem Anfangsdruck $p_{\text{Anf}}(\text{I}_2)$ von 10^{-5} bar durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 133 dargestellt.

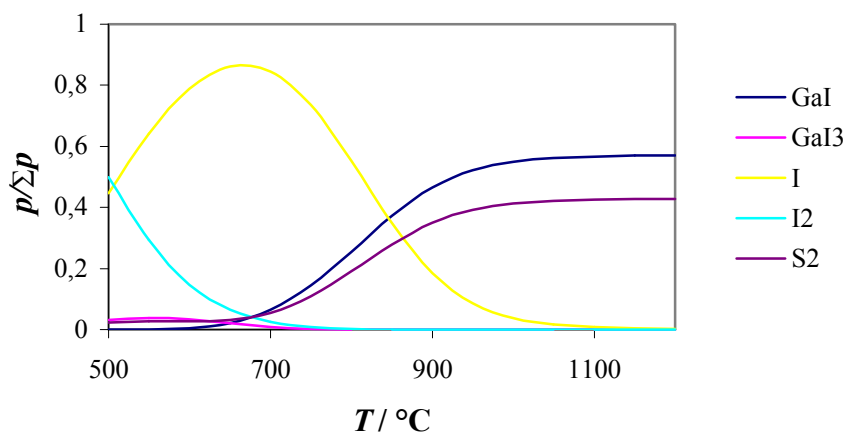


Abbildung 133: Partialdrücke im System $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{I}_2$ mit $p_{\text{Anf}}(\text{I}_2) = 10^{-5}$ bar

Es ist zu erkennen, dass unter diesen Bedingungen bei 800 °C nur mit GaI(g) , $\text{S}_2(\text{g})$ und I(g) zu rechnen ist, wobei die Partialdrücke dieser drei Gasspezies etwa in der gleichen Größenordnung sein sollten. Dies entspricht in guter Näherung den massenspektrometrisch gefundenen Intensitäten der oben angeführten Ionen. Offenbar sind die verwendeten thermodynamischen Daten hinreichend genau, um die Gleichgewichtssituation zuverlässig zu beschreiben.

8.6 Experimentelles

Die Proben wurden in zylindrischen Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 10 mm (Wandstärke 1 mm) und einer Länge von ca. 150 mm getempert.

Mischphasen wurden aus den Elementen Gallium und Selen beziehungsweise Schwefelblume dargestellt. Dazu wurden die Proben in gewünschten Zusammensetzungen eingewogen und in Quarzampullen gefüllt. Die befüllten Ampullen wurden evakuiert (10^{-1} mbar) und mittels eines Gebläsebrenners ausgeheizt, um an den Quarzwandungen anhaftendes Wasser zu entfernen. Anschließend wurde mit Stickstoff belüftet und circa 10 mg Iod als Mineralisator hinzugefügt. Die Ampullen wurden mit flüssigem Stickstoff eingekühlt, um die Sublimation des Iods zu unterbinden, erneut evakuiert und abgeschmolzen. Die Mischungen wurden in einem Röhrenofen bei 900 °C vier Tage getempert.

Die Transportversuche wurden in zylindrischen Quarzglasampullen mit einem Innendurchmesser von 10 mm, (Wandstärke 1mm) und einer Länge von 200 mm durchgeführt.

Die getemperten Edukte wurden in Quarzampullen vorgelegt und nach oben beschriebenen Prozedere abgeschmolzen. Jedoch wurden als Transportmittel 15 mg Iod eingesetzt. Die Transportampullen wurden in einem Röhrenofen mit zwei unabhängig voneinander regelbaren Heizzonen eingebracht. Als günstig hat sich nach thermodynamischen Betrachtungen die Temperatureinstellung 950 °C/800 °C erwiesen. Vor dem chemischen Transport, der über vierundzwanzig Stunden lief, wurde ein zwölfstündiger Klartransport durchgeführt.

Anschließend wurden Quellen- und Senkenbodenkörper mit Aceton gewaschen, getrocknet und analysiert.

8.7 Transportexperimente

Tabelle 42: Übersicht über die durchgeführten Transportexperimente im System Ga₂S₃/Ga₂Se₃

Versuchsnummer	Zusammensetzung	ABK a/pm b/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ β/° Strukturtyp	QBK a/pm b/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ β/° Strukturtyp	SBK a/pm b/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁶ β/° Strukturtyp	Transportrate/mg·h ⁻¹	
1	Ga ₂ S ₃	1112,58(9) 640,54(10) 703,63(5) 429,11 121,158(7) monoklin	1112,72(28) 641,30(12) 703,62(12) 429,49(19) 121,1950(151) monoklin	1113,94(29) 641,11(11) 704,06(12) 430,14 121,188(20) monoklin	2,3	
2	Ga ₂ S _{2,7} Se _{0,3}	1117,27(16) 644,45(14) 707,12(8) 436,21 121,131(11) monoklin	1107,20(921) 635,58(433) 701,59(374) 425,36(619) 120,5105(5207) monoklin	1116,18(79) 644,13(35) 706,22(37) 434,70(66) 121,1298(502) monoklin	1,49	
3	Ga ₂ S _{2,4} Se _{0,6}	1117,81(78) 644,45(67) 707,10(57) 436,20 121,092(60) monoklin	361,6(2) 1560(5) 176,6(2) 120 hexagona I	520,5(1) 141,0(2) 90 kubisch	361,9(1) 1567(1) 177,7(3) 120 hexagonal	0,36
4	Ga ₂ S _{2,1} Se _{0,9}	1122,07(86) 646,33(72) 707,55(83) 439,09 121,163(144) monoklin	1124,46(133) 649,42(61) 712,80(61) 445,70(99) 121,1008(710) monoklin	1129,40(30) 650,77(13) 714,12(13) 449,53(23) 121,0780(167) monoklin	2,81	
5	Ga ₂ S _{1,8} Se _{1,2}	1132,56(579) 649,44(203) 719,13(180) 452,46(343) 121,1946(2947) monoklin	533,6(5) 152,0(3) 90 kubisch	1134,27(28) 653,83(12) 717,24(12) 455,81(22) 121,0284(162) monoklin	2,47	
6	Ga ₂ S _{1,5} Se _{1,5}	1133,42(64) 653,09(27) 717,39(24) 454,57(42) 121,1289(294) monoklin	538,33(20) 156,01(10) 90 kubisch	1137,09(25) 655,41(18) 719,47(13) 459,56 121,010(15) monoklin	2,48	
7	Ga ₂ S _{1,2} Se _{1,8}	538,1(4) 155,81(20) 90 kubisch	538,44(24) 156,10(12) 90 kubisch	537,52(9) 155,31(5) 90 kubisch	3,27	

Fortsetzung von Tabelle 42

Versuchsnummer	Zusammensetzung	ABK	QBK	SBK		Transportrate /mg·h ⁻¹
		a/pm b/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁻⁶ β/° Strukturtyp	a/pm b/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁻⁶ β/° Strukturtyp	a/pm b/pm c/pm V/pm ³ ·10 ⁻⁶ β/°	β/°	
8	Ga ₂ S _{0,9} Se _{2,1}	540,5(3)	539,2(7)	539,36(6)		2,1
		157,90(16) 90 kubisch	156,8(4) 90 kubisch	156,91(3) 90 kubisch		
9	Ga ₂ S _{0,6} Se _{2,4}	542,40(7)	536,9(2)	372,1(1)	539,8(1)	0,98
		159,57(4) 90 kubisch	154,8(2) 90 kubisch	1587(2) 120 hexagona l	157,3(3) 90 kubisch	
10	Ga ₂ S _{0,3} Se _{2,7}	544,2(3)	544,50(11)	544,93(4)		3,75
		161,20(14) 90 kubisch	161,43(6) 90 kubisch	161,816(19) 90 kubisch		
11	Ga ₂ Se ₃	546,29(18)	546,45(13)	546,21(3)		4,75
		163,03(9) 90 kubisch	163,18(7) 90 kubisch	162,959(14) 90 kubisch		

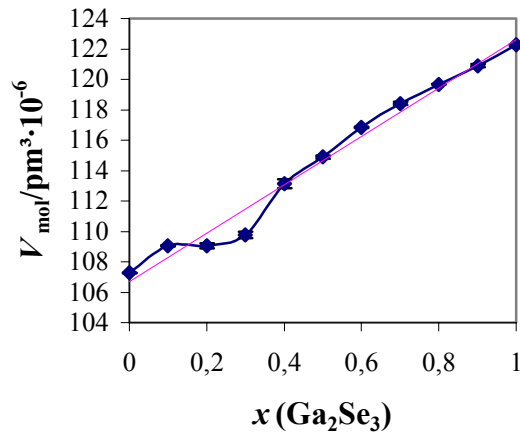


Abbildung 134: molares Zellvolumen V_{mol} im System $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$

Die Auftragung des molaren Zellvolumens nach der Zusammensetzung der Ausgangsbodenkörper ergibt einen annähernd linearen Zusammenhang; das System folgt der VEGARDSchen Regel. Die Ausgangsbodenkörper mit einem Selengehalt $\leq 50\%$ weisen die zum Gallium(III)-Sulfid analoge monokline Kristallstruktur auf. Für größere Selengehalte kristallisieren die Ausgangsbodenkörper in der kubischen Modifikation. Für Selengehalte $\leq 30\%$ weisen die Quellen- und Senkenbodenkörper eine monokline Struktur auf. Die Quellenbodenkörper der Mischphasen $\text{Ga}_2\text{S}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$ sowie $\text{Ga}_2\text{S}_{1,5}\text{Se}_{1,5}$ treten in der kubischen Modifikation auf, während die dazugehörigen Senkenbodenkörper in der monoklinen Modifikation vorliegen. Bei höheren Selengehalten kristallisieren sowohl Quellen- als auch die Senkenbodenkörper in der kubischen Zinkblendestruktur.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen haben sich keinerlei Hinweise darauf ergeben, dass zwei Phasen nebeneinander gebildet werden. Dies lässt Zweifel an dem publizierten Phasendiagramm aufkommen, das eine Koexistenz zweier Phasen im Bereich zwischen 60 und 70 Mol% Ga_2S_3 erwarten lässt. In der Originalliteratur [16] wird die Mischungslücke zwischen 61 und 69 % Ga_2S_3 angegeben. Geschlossen wird dies aus röntgenographischen Untersuchungen an Proben, die 1000 Stunden bei 700 °C getempert wurden. Offenbar wurde die Breite der Mischungslücke als temperaturunabhängig angenommen und der bei 700 °C erhaltene Befund bis hin zu 940 °C extrapoliert. Aus thermodynamischen Gründen muss eine Mischungslücke mit steigender Temperatur prinzipiell schmaler werden, so dass eine Diskrepanz zwischen den vorliegenden Beobachtungen und den Literaturangaben damit zusammen hängen könnte.

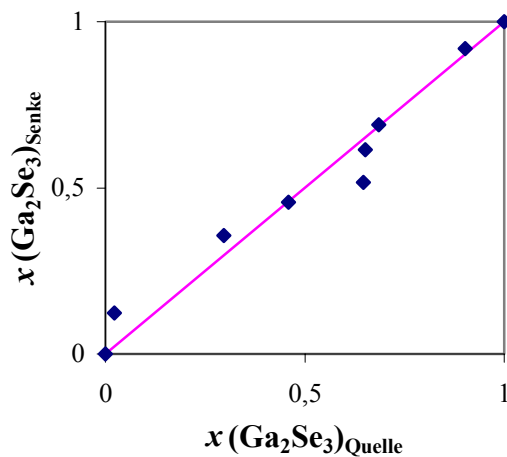


Abbildung 135: Zusammensetzung der $\text{Ga}_2\text{Se}_{3-x}\text{Se}_x$ -Mischphasen im Quellen- und Senkenraum

Ga_2S_3 scheidet sich in Form hell gelber, wohl ausgebildeter Kristalle von circa 1 mm Kantenlänge ab. Ga_2Se_3 ist rot-orange, dem entsprechend vertieft sich die Farbe der Mischphasen mit zunehmendem Selengehalt. Wie Abbildung 135 verdeutlicht, liegt in dem System ein kongruenter Transport vor; es lassen sich praktisch keinerlei Anreicherungseffekte beobachten.

In den Transportraten lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen.

Die mit CVTrans berechnete Transportrate (12,5 mg/h) für das Gallium(III)-Sulfid stimmt in etwa mit der experimentell gefundenen (2,3 mg/h) überein.

Man berechnet für Ga_2Se_3 eine Transportrate von 8,3 mg/h, also einen Wert, der auch in etwa mit dem experimentell bestimmten von 4,75 mg/h übereinstimmt.

Eine Besonderheit des Systems liegt beim chemischen Transport der Mischphasen $\text{Ga}_2\text{S}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ und $\text{Ga}_2\text{S}_{0,6}\text{Se}_{2,4}$. Auffallend sind die kleinen Transportraten, die bis zu einem Faktor 10 kleiner sind als die Transportraten der übrigen Mischphasen. Auch die symmetrische Lage dieser beiden Mischphase in dem System ist bemerkenswert. Des Weiteren zeigen röntgenographische Untersuchungen der Quellen- und Senkenbodenkörper eine weitere, in diesem System ansonsten unbekannte Modifikation, eine hexagonale Struktur, die neben einer kubischen Modifikation vorliegt. Das Auftreten einer hexagonalen Struktur bei den Bodenkörpern beider Mischphasen ist ebenfalls ungewöhnlich, da sie bei keinen anderen Mischphasen auftritt. Vermutlich spielen Ordnungseffekte bei der Ausbildung der hexagonalen Phase eine Rolle, die lediglich bei ganz bestimmten Zusammensetzungen auftreten. Die Kristalle der hexagonalen Phase erwiesen sich für Einkristalluntersuchungen als ungeeignet, sodass deren Struktur nicht bestimmt werden konnte.

Abbildung 136 zeigt das Pulverdiffraktogramm des hexagonalen Senkenbodenkörpers der Mischphase $\text{Ga}_2\text{S}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ mit den dazugehörigen hkl-Werten.

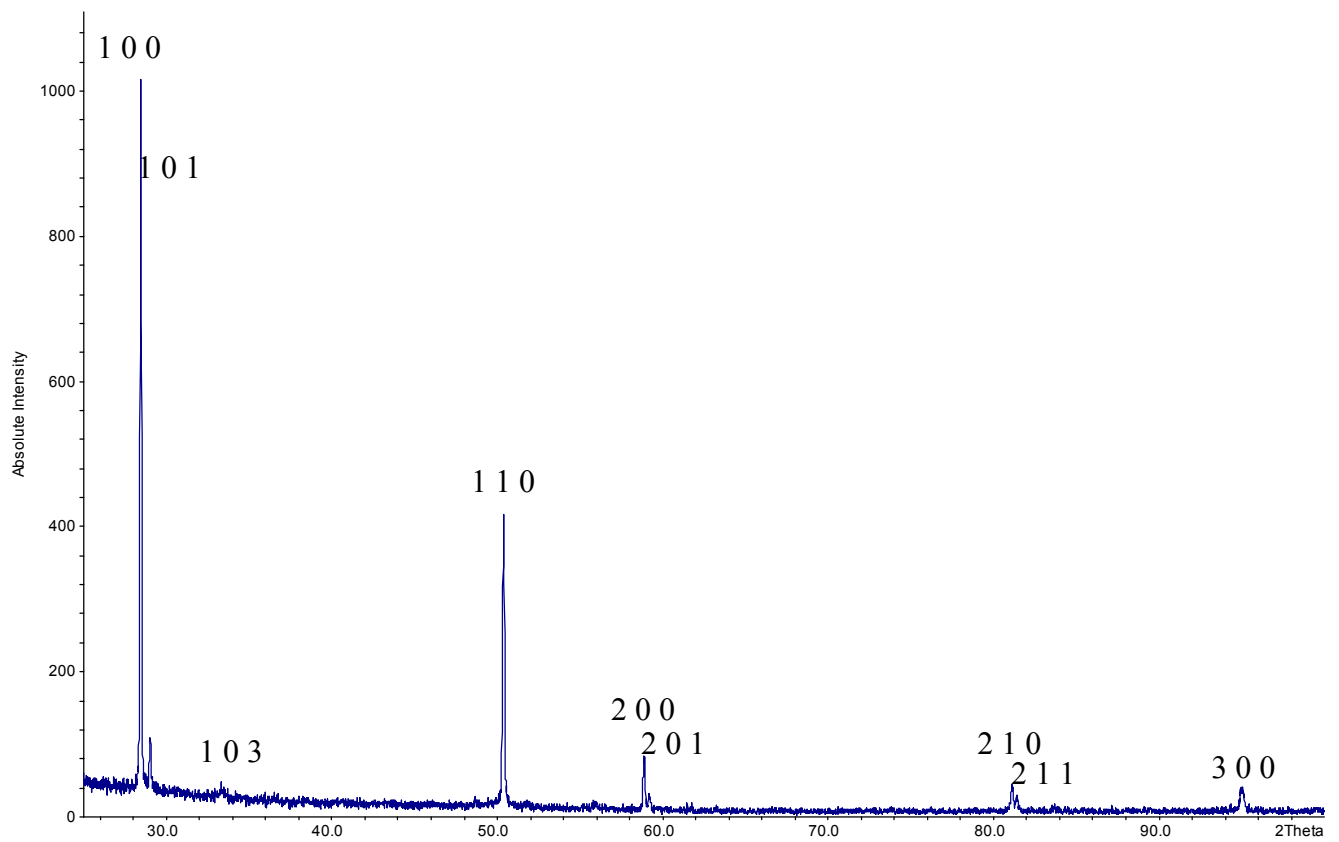


Abbildung 136: Pulverdiffraktogramm des Senkenbodenkörpers von $\text{Ga}_2\text{S}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$

Literatur:

- [1] H. MASSALSKI, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Ed. ASM International (1990)
- [2] H. HAHN, W. KLINGLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1949**, 259, 135
- [3] H. HAHN, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 538
- [4] H. HAHN, G. FRANK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1955**, 278, 333
- [5] J. GOODYEAR, W. J. DUFFIN, G. A. STEIGMANN, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 1168
- [6] J. GOODYEAR, G. A. STEIGMANN, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 946
- [7] A. TOMAS, M. P. PARDO, M. GUITTARD, M. GUYMONT, R. FAMERY, *Mat. Res. Bull.*, **1987**, 22, 1549
- [8] P. G. RUSTAMOV, B. N. MARDAKHAEV, M. G. SAFAROV, *Inorg. Mater.*, **1967**, 3 [3], 429
- [9] H. SUZUKI, R. MORI, *Jap. J. Appl. Phys.* **1974**, 13, 417
- [10] J. C. MIKKELSEN, *J. Solid State Chem.* **1981**, 40, 312
- [11] THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, *Phase Equilibria Diagrams Volume IX*, Westerville, OH, **1992**.
- [12] R. NITSCHEL H. U. BÖLSTERLI, M. LICHTENSTEIGER, *J. Phys. Chem. Solids*, **1961**, 21, 199
- [13] K.-TH. WILKE, J. BOHM, *Kristallzüchtung*, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/M, **1988**
- [14] A. M. MANCINI, C. MANFREDOTTI, R. PICCOLO, A. RIZZO, *J. Phys. Chem. Solids*, **1977**, 38, 665
- [15] M. BINNEWIES, E. MILKE, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2nd. Ed., **2002**
- [16] M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 435, 156

9 Mischphasenbildung durch Austauschreaktionen an der fest/gas-Phasengrenze

Die Mischphasen aus den vorangehend beschriebenen Systemen wurden durch chemische Transportreaktionen dargestellt. Die Mischphasenbildung erfolgt dabei ausschließlich über gasförmige Spezies (*gasförmig* \rightarrow *fest*). Dies führt zu einer hohen Beweglichkeit der einzelnen Reaktanden. Vorteil bei diesem Verfahren ist das Ausschließen von Inhomogenitäten, die beispielsweise bei Temperversuchen auftreten können. Beim Tempern handelt es sich um eine reine Festkörperreaktion. Die Austauschprozesse bei der Bildung von Mischphasen finden an der Grenzfläche *fest/fest* statt. Auf Grund der niedrigen Diffusionskoeffizienten innerhalb der Festkörper besitzen die Reaktanden nur eine geringe Beweglichkeit. Nachteil ist hierbei neben den bereits erwähnten Inhomogenitäten der langsame Reaktionsverlauf.

Im Folgenden wird geprüft, ob und inwieweit mit Hilfe der Kombination beider oben erklärter Reaktionsmechanismen ebenfalls eine Mischphasenbildung möglich ist. Es werden Austauschreaktionen an der Phasengrenzfläche *fest/gasförmig* untersucht.

9.1 Versuchsdurchführung

Zur Versuchsdurchführung wurde ein vorher mittels chemischer Transportreaktion dargestellter ZnS-Kristall mit Selenpulver in eine Quarz-Ampulle ($l = 200$ mm, $d = 19$ mm) eingebracht und unter Vakuum (10^{-1} mbar) abgeschmolzen. Dabei wurde ein definiertes Schwefel/Selen-Verhältnis von 1:10 eingestellt. Anschließend wurde die Ampulle in einem Einzonen-Röhrenofen auf 900 °C erhitzt und 24 Stunden getempert. Nachfolgend wurde die Ampulle schnell auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abbildung 137 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Es wurde ein analoges Experiment mit einem ZnSe-Kristall in Schwefel-Atmosphäre durchgeführt.

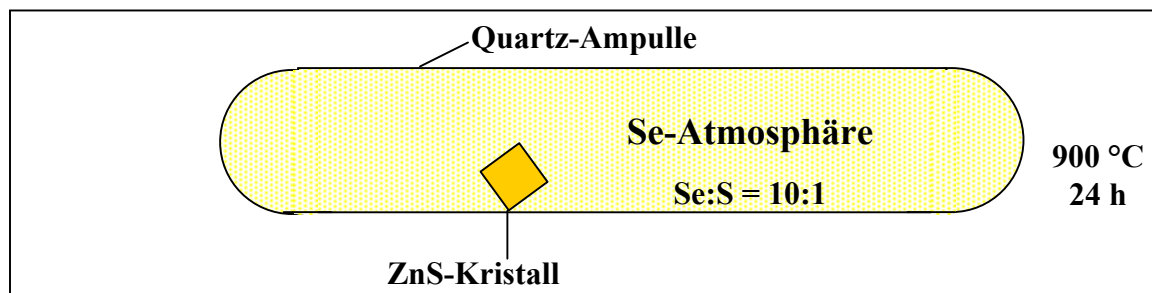


Abbildung 137:schematischer Versuchsaufbau

9.2 Versuchsergebnisse

Die Kristalle zeigen nach der Reaktionsende keine besonderen Auffälligkeiten in Farbe, Form und Habitus, die auf eine Reaktion schließen lassen.

An dem in Technovit[®] eingebetteten und angeschliffenen ZnS-Kristall wurden LA-ICP-MS-Messungen durchgeführt. Eine Besonderheit dieser Methode liegt in der Möglichkeit, orts aufgelöste Analysen durchzuführen. Die Messungen belegen einen beträchtlichen Einbau von Selen in den Kristall. Abbildung 138 stellt die Messwerte der LA-ICP-MS-Messungen an dem ZnS-Kristall in Se-Atmosphäre dar. Die Gewichtsprozent der Selenisotope Se(82) und Se(87) sind gegen die durchgescannte Strecke auf der Kristalloberfläche aufgetragen. Das eingebaute Selen weist hierbei einen Konzentrationsgradienten innerhalb des Kristalls auf.

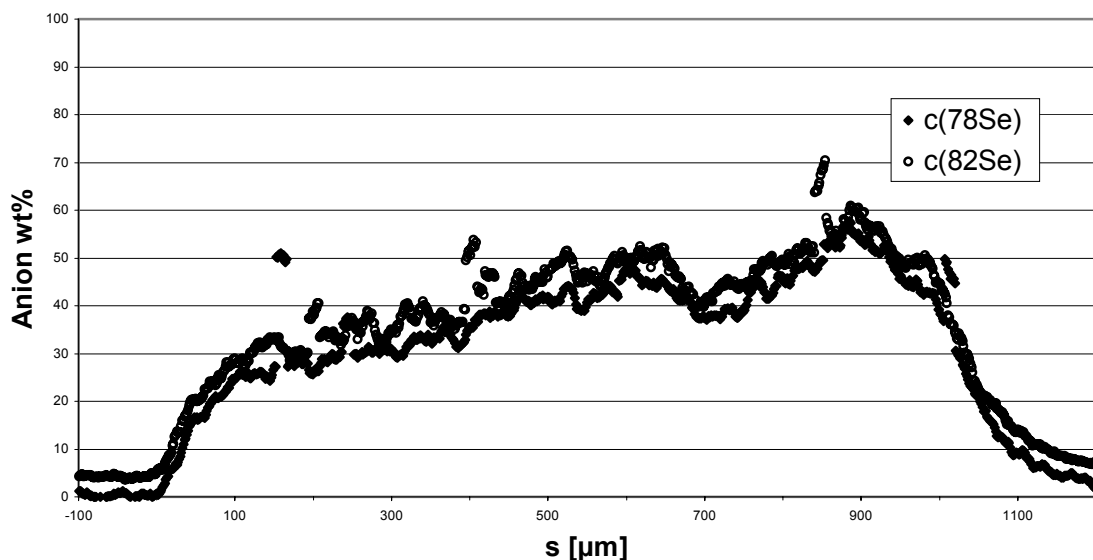


Abbildung 138: LA-ICP-MS-Messung von ZnS(Se)

Erklären lässt sich dieser Sachverhalt durch Austauschprozesse an der Phasengrenzfläche *fest*(ZnS)/*gasförmig*(Selen). Abbildung 139 schematisiert diesen Entwicklungsgang während des Reaktionsverlaufs. An der Oberfläche des Kristalls wird Selen eingebaut, während Schwefel freigesetzt wird. Nicht nur an der Oberfläche sondern auch im Kristallinneren konnte Selen detektiert werden; es muss demnach eine Diffusion der Selen-Gitterbausteine in das Innere des Kristalls stattgefunden haben.

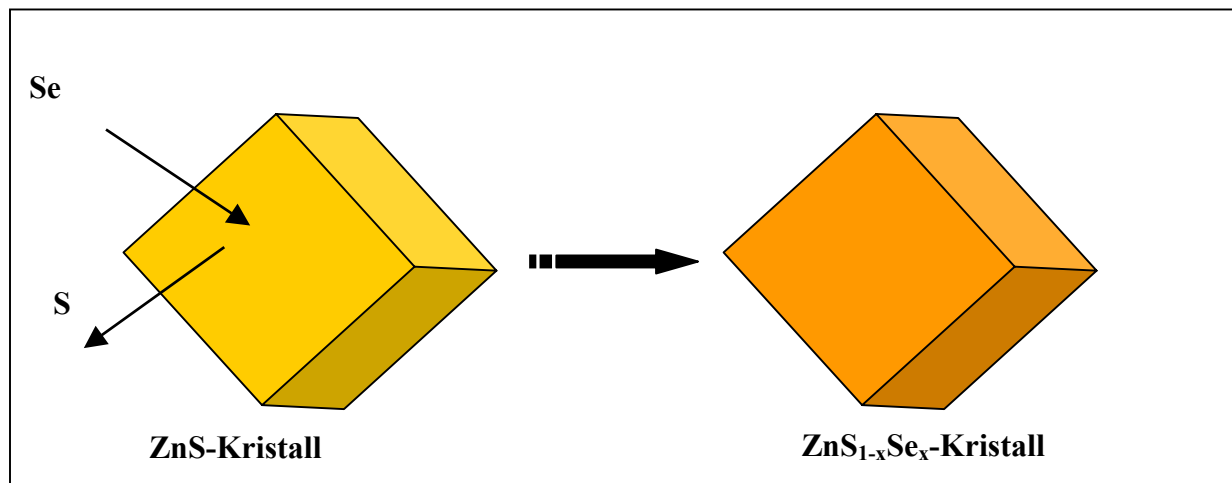


Abbildung 139: Schematische Darstellung des Austauschprozesses

Für weiterführende Untersuchungen bietet dieses Gebiet zahlreiche Möglichkeiten:

Anhand des Konzentrationsgradienten können Rückschlüsse auf den chemischen Diffusionskoeffizienten und damit auf den genauen Reaktionsmechanismus der Austauschreaktion an der Phasengrenzfläche gekoppelt mit Diffusionsvorgängen im Kristallinneren gezogen werden.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten erfolgreich ionische Mischphasen in verschiedenen Systemen mit Hilfe des chemischen Transports dargestellt werden.

Die Dichalkogenide der Übergangsmetalle Molybdän, Titan, Tantal und Niob lassen sich unter den gewählten Bedingungen darstellen. Die VEGARDSche Regel zeigt in allen Sulfid-selenid-Systemen Gültigkeit. Mit steigendem Anteil des größeren Anions Se^{2-} in der Mischphase steigen die Gitterparameter linear an. In Sulfid/Selenid-Systemen kann ein kongruenter Transport beobachtet werden. Auffällig ist hierbei, dass die Transportraten des Systems

$\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$ bis zu einem Faktor von 10 kleiner sind als die Transportraten der übrigen Sulfid/Selenid-Systeme. Thermodynamische Rechnungen sowie massenspektrometrische Untersuchungen ergeben als transportwirksame Spezies die folgenden Gasspezies: TiI_4 , MoI_3 , NbI_4 , TaI_4 .

Auch in den Sulfidssystemen der Übergangsmetalle kann neben kongruentem Transport auch die Gültigkeit der VEGARDSchen Regel beobachtet werden. In dem System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$ ist das stetige Ansteigen der Gitterparameter mit wachsendem Tantal-Anteil nur bei der Gitterkonstante c zu erkennen. Das Zellvolumen bleibt über den gesamten Bereich der Zusammensetzung annähernd konstant, während a mit steigendem Tantalgehalt kleiner wird. Grund hierfür sind die metallischen Eigenschaften der Tantal-dichalkogenide, die geringere Atomabstände in der a,b-Ebene zur Folge haben. Aufgrund der Ähnlichkeit von Tantal und Niob sind die obengenannten stoffmengenabhängigen Verläufe der Gitterkonstanten in dem System $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ analog. In dem $\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ -System zeigt sich ebenfalls die Ähnlichkeit beider Übergangsmetalle. Das Tantal(IV)-Sulfid neigt zur Polymorphie. Unter den gewählten Versuchsparametern liegen die 3R-Schichtfolge und die 2H-Modifikation nebeneinander vor. Die beiden nebeneinander existierenden Phasen finden sich bei sämtlichen Bodenkörpern mit einem Niob(IV)-Sulfidgehalt $\leq 80\%$ wieder. In dem System $\text{Ti}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ findet keinerlei Mischphasenbildung statt. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt liegt in der unterschiedlichen Koordination der Kationen, die sich aufgrund der Elektronenkonfigurationen ergibt. Als Senkenbodenkörper liegt nach dem Transport ein Gemisch aus Titan(IV)-Sulfid und Mo(IV)-Sulfid vor. Wie bereits in dem System $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{S}_2$ fällt auch in den Systemen $\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ und $\text{Nb}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ eine Besonderheit auf: während die Gitterkonstante a mit steigendem Molybdängehalt kleiner wird, ist das Verhältnis bei der Gitterkonstante c genau umgekehrt. Allerdings ist in diesen Systemen das Zellvolumen nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich konstant; es ist linear abhängig von der

Zusammensetzung. Die Gitterkonstanten a und c sowie das Zellvolumen V genügen näherungsweise der VEGARDSchen Regel. Schwankungen gibt es besonders bei c . Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden. In den beiden Systemen findet kein kongruenter Transport statt: Bis zu einem Molybdän(IV)-Sulfidanteil von ungefähr 70 % im Ausgangsbodenkörper wird ausschließlich reines NbS₂ beziehungsweise TaS₂ transportiert. Bei höheren Molybdängehalten im Ausgangsbodenkörper liegt als Senkenbodenkörper eine Mischphase Ta_{1-x}Mo_xS₂ beziehungsweise Nb_{1-x}Mo_xS₂ vor. Es findet eine Verarmung an Molybdän im Senkenbodenkörper im Vergleich zum Quellenbodenkörper statt. Die Transportrate bei diesen Transportexperimenten liegt deutlich unter den Transportraten bei den Experimenten, bei denen reines TaS₂ beziehungsweise NbS₂ transportiert wird.

Die Übergangsmetallselenide verhalten sich analog zu den Übergangsmetallsulfiden.

Impedanzmessungen von Mischphasen in den Systemen TiS₂/TaS₂ und TiSe₂/TaSe₂ haben ergeben, dass der Übergang von Halbleiter zum Metall bereits bei einem Tantal(IV)-Sulfidgehalt < 2 % eintritt. An diesem Punkt bieten sich weiterführende Untersuchungen an. So ist beispielsweise zu prüfen, inwieweit sich in dem quaternären System Ti_{1-x}Ta_xS_{1-y}Se_y die Variation von Anionen und Kationen auf den Übergang von Halbleiter zum Metall auswirkt.

Im System Ga₂S₃/Ga₂Se₃ zeigt sich ein kongruenter Transport; die VEGARDSche Regel wird erfüllt. Die laut Phasendiagramm existierende Mischungslücke lässt sich durch die experimentellen Befunde nicht bestätigen; das System ist lückenlos mischbar. Besonderheiten treten beim chemischen Transport der Mischphasen Ga₂S_{2,4}Se_{0,6} und Ga₂S_{0,6}Se_{2,4} auf. Zum Einen sind die Transportraten um einiges geringer als die des übrigen Systems. Zum Anderen treten in den Quellen- und Senkenbodenkörpern eine hexagonale Phase neben einer kubischen Phasen auf. Diese hexagonale Phase findet sich bei keiner anderen Mischphase des Systems. Aufgrund der symmetrischen Anordnung der beiden Mischphasen innerhalb der Mischungsreihe können als Begründung für das Auftreten der hexagonalen Phase Ordnungsphänomene angenommen werden.

Das System CdSe/CdTe ist vollständig mischbar. Es zeigt sich ein kongruenter Transport, die VEGARDSche Regel ist erfüllt. Auffällig sind die großen Abweichungen zwischen experimentell bestimmter und mit CVTrans berechneter Transportrate. Gleiches gilt für das System CdS/CdTe, das eine große Mischungslücke aufweist. In den einphasigen Bereichen dieses Systems ist die VEGARDSche Regel erfüllt. Trotz der großen Unterschiede in den Anionradien, die bislang als ein Indiz für Anreicherungseffekte angenommen wurden, kann in den einphasigen Bereichen des Systems ein kongruenter Transport beobachtet werden.

Neben der chemischen Transportreaktion wurden auch Austauschreaktionen an der Phasengrenzfläche als Darstellungsverfahren genutzt, um ionische Mischphasen zu synthetisieren. Das System $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ diente hierbei als Modellsystem. Hierbei hat sich gezeigt, dass sich unter den gewählten Versuchsbedingungen innerhalb des Kristalls ein annähernd linearer Konzentrationsgradient ausbildet. Für weiterführende Untersuchungen wie zum Beispiel zur Bestimmung von Diffusionsgradienten bietet dieses Gebiet viel Potential.

Auch die theoretische Annäherung an das Gebiet der Mischungsvorgänge ist gelungen. So konnte ein Modell zur Simulation von Löslichkeiten im festen Zustand entwickelt werden, das auf Grundlage einfacher thermodynamischer Zusammenhänge die Mischbarkeiten von ionischen Verbindungen beschreibt. Mit dem Modell wurden einige Systeme untersucht, deren Phasendiagramme bekannt sind. Hierbei zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit zwischen experimentellen Befunden und Rechnungen. Zur Überprüfung der Güte des entwickelten Modells wurden anhand das Systems ZnS/ZnSe Vergleichsrechnungen mit theoretisch anspruchsvolleren Programmen durchgeführt. Der Vergleich mit molekülmechanischen Berechnungen (GULP) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Modell.

Die CRYSTAL-Rechnungen haben gezeigt, dass auch quantenchemische Ansätze das relativ einfache System ZnS/ZnSe nur bedingt beschreiben können. Durch Berücksichtigung eines möglichen Ausdehnungskoeffizienten und die Modifizierung des Basissatzes von Selen könnten zu besseren Ergebnissen führen. Der Vergleich der berechneten Kohäsionsenergie von CRYSTAL und dem BORN-HABER-Ansatz zeigt eine gute Übereinstimmung. Der BORN-HABER-Ansatz ist in der Lage, einfache System hinreichend genau zu beschreiben.

11 Anhang

11.1 Verwendete Chemikalien

Cd (grob gepulvert)	E. Merck AG	
CdS (Pulver)	Riedel de Haen	
CdSe (Pulver)	Balzers	99,99 %
Ga (Metallstücke)	PPM Pure Metals GmbH	99,99 %
I ₂	E. Merck AG	chem. rein
Mo (Pulver)	Fluka	99,7 %
N ₂	Linde	99,99 %
Nb (Pulver)		
S	E. Merck AG	99,5 %
Se (Pulver)	E. Merck AG	99,5 %
Ta (Pulver)	Hermann C. Starck Berlin	
Te (Pulver)	E. Merck AG	99 %
Ti (Pulver)	E. Merck AG	99 %
ZnS (Pulver)	Riedel de Haen	98%
ZnSe (Pulver)	Acros organics	99,99 %

11.2 Thermodynamische Daten der gasförmigen Spezies

Substanz	ΔH°_{298} /kJ·mol ⁻¹	S°_{298} /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$c_p = a+b\cdot 10^{-3} T+c\cdot 10^6 T^2+d\cdot 10^{-6} T^2$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹				Lit.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
Cd	111,8	167,7	20,79	0	0	0	[2]
CdI₂	-30	328	66,23	-0,5	0	0	[1]
Cd₂I₄	-210	515	140,78	-1	0	0	[1]
GaI	17,2	259,6	37,99	0,66	-0,15	0	[2]
GaI₃	-137,6	386	82,76	0,21	-0,57	0	[2]
I	106,8	180,8	20,39	0,4	0,03	0	[2]
I₂	62,2	260,2	37,25	0,78	-0,05	0	[2]
MoI	498,7	279	38,24	-0,8	-0,19	0,63	[2]
MoI₂	257,7	339,3	74,02	-8,64	1,81	0	[2]
MoI₃	182,8	403,5	81,94	2,57	-0,11	0,02	[2]
MoI₄	124,7	452,8	107,91	-0,09	-0,03	0,16	[2]
S	277	167,8	24,23	-4,11	0,06	1,34	[2]
S₂	128,6	228,2	35,06	2,58	-0,29	0	[2]
S₃	138,9	269,5	53,78	4,35	-0,65	0	[2]
S₄	145,8	310,6	79,88	3,28	-1,18	0	[2]
S₅	109,4	308,6	106,94	1,06	-1,58	0	[2]
S₆	99,7	354,1	132,13	0,5	-1,84	0	[2]
S₇	111,5	407,7	155,12	2,45	-2,04	0	[2]
S₈	98,2	430,3	180,32	1,72	-2,24	0	[2]
SSe	132,7	241,7	39,83	-0,04	-0,27	0	[1]
Se	235,4	176,6	21,46	1,51	-0,09	0	[2]
Se₂	136,7	243,6	44,6	-2,66	-0,25	0	[2]
Se₃	173,5	315	58,14	3,04	-0,22	0	[2]
Se₄	180,6	379,2	83,08	0,03	-0,25	0	[2]
Se₅	135,4	385,4	107,93	0,09	-0,59	0	[2]
Se₆	132,5	433,6	132,91	0,07	-0,59	0	[2]
Se₇	141,3	486,5	157,76	0,11	-0,83	0	[2]
Se₈	152,2	531,2	182,74	0,09	-0,49	0	[2]
Te₂	160,4	262,2	34,64	6,62	-0,03	0	[2]
TiI₂	19,7	323,7	61,49	1,12	-0,11	0	[2]
TiI₃	-150,2	382,2	88,93	-1,77	-0,68	0	[2]
TiI₄	-277	433,1	107,97	0,07	-0,34	0	[2]
ZnI₂	-78,9	318	58,16	0	0	0	[1]
Zn₂I₄	-220	495	132,96	0,04	-0,39	0	[1]

11.3 Thermodynamische Daten der kondensierten Phasen

Substanz	ΔH°_{298} /kJ·mol ⁻¹	S°_{298} /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$c_p = a+b\cdot 10^{-3} T+c\cdot 10^6 T^{-2}+d\cdot 10^{-6} T^2$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹				Lit.
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
CaO	-635,1	38,2	50,42	4,18	-0,85	0	[2]
CdS(hex)	-154,6	74,4	44,56	13,81	0	0	[2]
CdS(kub)	-148,7	74,4	44,56	13,81	0	0	*
CdSe(hex)	-145,6	84,1	46,82	9,33	0	0	[2]
CdSe(kub)	-139,3	84,1	46,82	9,33	0	0	*
CdTe	-97,9	93,2	52,51	19	-0,74	0	[2]
Ga₂S₃	-516,3	142,3	90,5	47,28	0	0	[2]
Ga₂Se₃	-408,8	179,9	105,73	35,31	0	0	[2]
MgO	-601,2	29,6	49	3,43	-1,13	0	[2]
MnO	-382,5	59	46,48	8,12	-0,37	0	[2]
MnS	-213,4	80,3	47,7	7,53	0	0	[2]
MoS₂	-276,1	62,6	71,69	7,45	-0,92	0	[2]
MoSe₂	-153,5	89,7	78,15	2,49	-0,75	0	[2]
NiO	-239,7	38	-6,32	131,24	1,02	0	[2]
SrO	-592	55,5	50,75	6,07	-0,63	0	[2]
TiSe₂	-384,9	100,4	0	0	0	0	[2]
TiS₂	-407,1	78,4	33,81	114,39	0	0	[2]
ZnO	-350,5	43,6	45,34	7,29	-0,57	0	[2]
ZnS(hex)	-191,8	47,3	49,25	5,27	-0,49	0	[2]
ZnS(kub)	-205	57,7	49,25	5,27	-0,49	0	[2]
ZnSe(hex)	-176,4	77,7	50,17	5,77	0	0	*
ZnSe(kub)	-170,3	77,7	50,17	5,77	0	0	[2]
ZnTe	-119,2	77,8	44,1	18,74	0	0	[2]

* Für ZnS sind die thermodynamischen Daten sowohl für die kubische als auch für die hexagonale Struktur bekannt. Die Standardbildungsenthalpien der verschiedenen Modifikationen weichen um 13,2 kJ/mol voneinander ab. Diese Differenz entspricht einem typischen Wert für Umwandlungsenthalpien, die im Bereich von 10 kJ/mol liegen. Sowohl für CdS als auch für CdSe und ZnSe sind die thermodynamischen Daten nur für eine Modifikation bekannt. Der BORN-HABER-Ansatz verlangt allerdings zur Berechnung von Mischbarkeiten Isotypie der zu mischenden Stoffe. Aus diesem Grund müssen für die drei oben genannten Verbindungen die thermodynamischen Daten für die zweite Modifikation (hexagonal beziehungsweise kubisch) ermittelt werden. Nur die Kenntnis dieser Datensätze erlaubt die Berechnung der Mischbarkeiten in allen verschiedenen Kombinationen. Die thermodynamischen Daten von kubischem CdS und CdSe ergeben sich aus den Datensätzen der hexagonalen Modifikationen. Entropie sowie die Koeffizienten der Wärmekapazität für kubische und hexagonale Modifikation sind identisch. Hierfür wird die Abweichung der hexagonalen Modifikationen von idealen ionischen Verhältnissen in den Born-Haber-Kreisprozess zur Berechnung der Standardbildungsenthalpien für die kubische Modifikation eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter ergibt sich eine andere Gitterenthalpie und somit ein anderer Wert für die Standardbildungsenthalpie. Analog wird für die Ermittlung der Standardbildungsenthalpie von hexagonalem ZnSe vorgegangen. Die Abweichungen der ermittelten Standardbildungsenthalpien der einen Modifikation von der Standardbildungsenthalpien der bereits bekannten Modifikation liegt in allen drei Fällen im Bereich der Umwandlungsenthalpien.

11.4 BORNSche Abstoßungskoeffizienten

MgO	7	MnS	9
NiO	8	ZnO	8
CaO	8	ZnTe	10,5
BaO	9,5	CdS	9,5
MnO	8	CdSe	10
SrO	8,5	ZnSe	9,5
CoO	8	CdTe	11
ZnS	9		

11.5 Thermodynamische Daten der Ionen [3]

2.1.1 Anion	E_A /kJ·mol ⁻¹	ΔH_{at} /kJ·mol ⁻¹
O ²⁻	591	249,2
S ²⁻	243	277
Se ²⁻	203	235,4
Te ²⁻	343	211,7

Kation	ΔH_{ion} /kJ·mol ⁻¹	ΔH_{at} /kJ·mol ⁻¹
Zn ²⁺	2653	130,4
Cd ²⁺	2512	111,8
Mn ²⁺	2239	283,3
Mg ²⁺	2201	147,1
Ni ²⁺	2502	430,1
Ca ²⁺	1748	177,8
Ba ²⁺	1481	179,1
Sr ²⁺	1627	164
Co ²⁺	2417	426,7

11.6 Verzeichnis der benutzen Abkürzungen

EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
d	Netzebenenabstand
MS	Massenspektrometrie
QBK	Quellenbodenkörper
ABK	Ausgangsbodenkörper
SBK	Senkenbodenkörper
REM	Rasterelektronenmikroskop
TR	Transportrate
PSD	Position Sensitive Detector
IS	Impedanzspektroskopie
LA	Laser-Ablation
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
UV	Ultraviolett
et al.	und Mitarbeiter
etc.	et cetera
GULP	General Utility Lattice Program
z. B.	Zum Beispiel

11.7 Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen

λ	je nach Kontext: Gasphasenlöslichkeit, Wellenlänge
Ω	Wechselwirkungsparameter
$\overline{\Delta G}$	partielle freie Enthalpie
ΔG^0_{298}	freie Standardbildungsenthalpie bei 298 K
ΔH^0_{298}	Standardbildungsenthalpie bei 298 K
S^0_{298}	Standardbildungsentropie bei 298 K
Δp	Druckgradient
a	Aktivität
a, b, c	Gitterparameter
V	je nach Kontext: Ampullen-, Zellvolumen
V_{mol}	molares Volumen
m	Masse
n	Stoffmenge
t	Zeit
T	Temperatur
q	je nach Kontext: Querschnitt, Ladung
s	Länge
K	Gleichgewichtskonstante
k	Federkonstante
r	Radius
U	je nach Kontext: Beschleunigungsspannung, Energie
z	Ionenladung
B	Magnetfeldstärke
v	Geschwindigkeit
I	Stromstärke
R	Widerstand
Z^*	Impedanz
A^*	Admittanz
E_A	Elektronenaffinität
ΔH_{at}	Atomisierungsenthalpie
ΔH_{ion}	Ionisierungsenthalpie
c	Lichtgeschwindigkeit

11.8 Basissätze der CRYSTAL-Rechnungen

Tabelle 43: Basissatz des Schwefels (HFPW und PWGGA)

Funktion	Exponent α/bohr^{-2}	Koeffizient		
		C_s	C_p	C_d
1s	109211	0,000252		
	16235,206	0,0019934		
	3573,0286	0,0111177		
	943,23811	0,0498945		
	287,26179	0,1661455		
	99,914226	0,3627018		
	38,602137	0,4108787		
	15,531224	0,1457875		
2sp	281,22171	-0,005778	0,0081427	
	67,106575	-0,0665855	0,056557	
	21,794135	-0,1203552	0,2039582	
	8,2097646	0,274131	0,3973328	
	3,4178289	0,6463826	0,3946313	
	1,5452225	0,2925792	0,1544345	
3sp	4,3752432	-0,175	-0,0613439	
	1,8096201	-0,5938952	0,1272251	
	0,6833985	0,8298996	1,2215893	
4sp	0,254	1	1	
5sp	0,096	1	1	
3d	0,33			1

Tabelle 44: Basissatz des Zinks (HFPW)

Funktion	Exponent α/bohr^{-2}	Koeffizient		
		C_s	C_p	C_d
1s	417016,5	0,00023		
	60504,2	0,00192		
	12907,9	0,01101		
	3375,74	0,04978		
	1018,11	0,16918		
	352,55	0,36771		
	138,19	0,40244		
	57,851	0,14386		
2sp	1079,2	-0,0062	0,00889	
	256,52	-0,07029	0,06384	
	85,999	0,13721	0,22039	
	34,318	0,26987	0,4056	
	14,348	0,59918	0,4137	
	4,7769	0,32239	0,34974	
3sp	60,891	0,00679	-0,00895	
	25,082	-0,08468	-0,03333	
	10,62	0,34709	-0,34709	
	4,3076	0,40633	0,56518	
4sp	1,6868	1	1	
5sp	0,62	1	1	
6sp	0,22	1	1	
7sp	0,1638	1	1	
3d	57,345			0,02857
	16,082			0,15686
	5,3493			0,38663
	1,7548			0,47766
4d	0,496			1

Tabelle 45: Basissatz des Selen (HFPW und PWGGA)

Funktion	Exponent	Koeffizient		
		Cs	Cp	Cd
1s	a/bohr ⁻²			
	2275090	0,000038		
	319959	0,0003344		
	64974,1	0,0021238		
	15718	0,011193		
	4347,15	0,0479		
	1367,7	0,1574		
	483,334	0,352332		
	187,066	0,423303		
75,1333	0,153645			
2sp	5241,62	-0,000373	0,0009764	
	1192,97	-0,007231	0,0092853	
	354,263	-0,061887	0,056735	
	121,56	-0,145788	0,218068	
	46,765	0,246071	0,447931	
	19,7469	0,712463	0,395229	
	8,44148	0,239375	0,09678	
3sp	103,375	0,0039064	-0,014826	
	36,4438	-0,054067	-0,071387	
	15,4097	-0,323251	0,116639	
	6,326	0,264172	0,970063	
	2,62943	0,954686	1,21262	
	1,04921	0,236846	0,328426	
4sp	2,318094	-0,9089	-0,1759	
	0,9459	-0,5958	0,5555	
	0,409815	3,1633	2,8121	
5sp	0,135	1	1	
3d	202,635			0,00527
	59,7021			0,04036
	21,5166			0,162038
	8,3345			0,368724
	3,15228			0,46438
4d	1,09082			1

Tabelle 46: Basissatz des Zinkatoms (HFPW und PWGGA)

Funktion	Exponent a/bohr ⁻²	Koeffizient		
		C _s	C _p	C _d
1s	417016,5	0,00023		
	60504,2	0,00192		
	12907,9	0,01101		
	3375,74	0,04978		
	1018,11	0,16918		
	352,55	0,36771		
	138,19	0,40244		
	57,851	0,14386		
2sp	1079,2	-0,0062	0,00889	
	256,52	-0,07029	0,06384	
	85,999	0,13721	0,22039	
	34,318	0,26987	0,4056	
	14,348	0,59918	0,4137	
	4,7769	0,32239	0,34974	
3sp	60,891	0,00679	-0,00895	
	25,082	-0,08468	-0,03333	
	10,62	0,34709	-0,34709	
	4,3076	0,40633	0,56518	
4sp	1,6868	1	1	
5sp	0,62	1	1	
6sp	0,195	1	1	
7sp	0,07	1	1	
8sp	0,0233			
3d	57,345	0,02857		
	16,082	0,15686		
	5,3493	0,38663		
	1,7548	0,47766		
4d	0,551			1
5d	0,175			1
6d	0,0583			1

Tabelle 47: Basissatz des Schwefelatoms (HFPW und PWGGA)

Funktion	Exponent a/bohr ⁻²	Koeffizient		
		Cs	Cp	Cd
1s	109211	0,000252		
	16235,206	0,0019934		
	3573,0286	0,0111177		
	943,23811	0,0498945		
	287,26179	0,1661455		
	99,914226	0,3627018		
	38,602137	0,4108787		
	15,531224	0,1457875		
2sp	281,22171	-0,005778	0,0081427	
	67,106575	-0,0665855	0,056557	
	21,794135	-0,1203552	0,2039582	
	8,2097646	0,274131	0,3973328	
	3,4178289	0,6463826	0,3946313	
	1,5452225	0,2925792	0,1544345	
3sp	4,3752432	-0,175	-0,0613439	
	1,8096201	-0,5938952	0,1272251	
	0,6833985	0,8298996	1,2215893	
4sp	0,265	1	1	
5sp	0,099	1	1	
6sp	0,031	1	1	
3d	0,693			1
4d	0,21			1

Tabelle 48: Basissatz des Selenatoms (HFPW und PWGGA)

Funktion	Exponent a/bohr ⁻²	Koeffizient		
		Cs	Cp	Cd
1s	2275090	0,000038		
	319959	0,0003344		
	64974,1	0,0021238		
	15718	0,011193		
	4347,15	0,0479		
	1367,7	0,1574		
	483,334	0,352332		
	187,066	0,423303		
	75,1333	0,153645		
2sp	5241,62	-0,000373	0,0009764	
	1192,97	-0,007231	0,0092853	
	354,263	-0,061887	0,056735	
	121,56	-0,145788	0,218068	
	46,765	0,246071	0,447931	
	19,7469	0,712463	0,395229	
	8,44148	0,239375	0,09678	
3sp	103,375	0,0039064	-0,014826	
	36,4438	-0,054067	-0,071387	
	15,4097	-0,323251	0,116639	
	6,326	0,264172	0,970063	
	2,62943	0,954686	1,21262	
	1,04921	0,236846	0,328426	
4sp	2,318094	-0,9089	-0,1759	
	0,9459	-0,5958	0,5555	
	0,409815	3,1633	2,8121	
5sp	0,1642	1	1	
6sp	0,0648	1	1	
3d	202,635			0,00527
	59,7021			0,04036
	21,5166			0,162038
	8,3345			0,368724
	3,15228			0,46438
4d	1,09082			1

Tabelle 49: Basissatz des Zinks (PWGGA)

Funktion	Exponent α/bohr^{-2}	Koeffizient		
		C_s	C_p	C_d
1s	417016,5	0,00023		
	60504,2	0,00192		
	12907,9	0,01101		
	3375,74	0,04978		
	1018,11	0,16918		
	352,55	0,36771		
	138,19	0,40244		
	57,851	0,14386		
2sp	1079,2	-0,0062	0,00889	
	256,52	-0,07029	0,06384	
	85,999	0,13721	0,22039	
	34,318	0,26987	0,4056	
	14,348	0,59918	0,4137	
	4,7769	0,32239	0,34974	
3sp	60,891	0,00679	-0,00895	
	25,082	-0,08468	-0,03333	
	10,62	0,34709	-0,34709	
	4,3076	0,40633	0,56518	
4sp	1,6868	1	1	
5sp	0,62	1	1	
6sp	0,22	1	1	
7sp	0,1446	1	1	
3d	57,345	0,02857		
	16,082	0,15686		
	5,3493	0,38663		
	1,7548	0,47766		
4d	0,496	1		

**11.9 Programm zur Bestimmung der Mischbarkeiten von Ionenverbindungen
(VBA)**

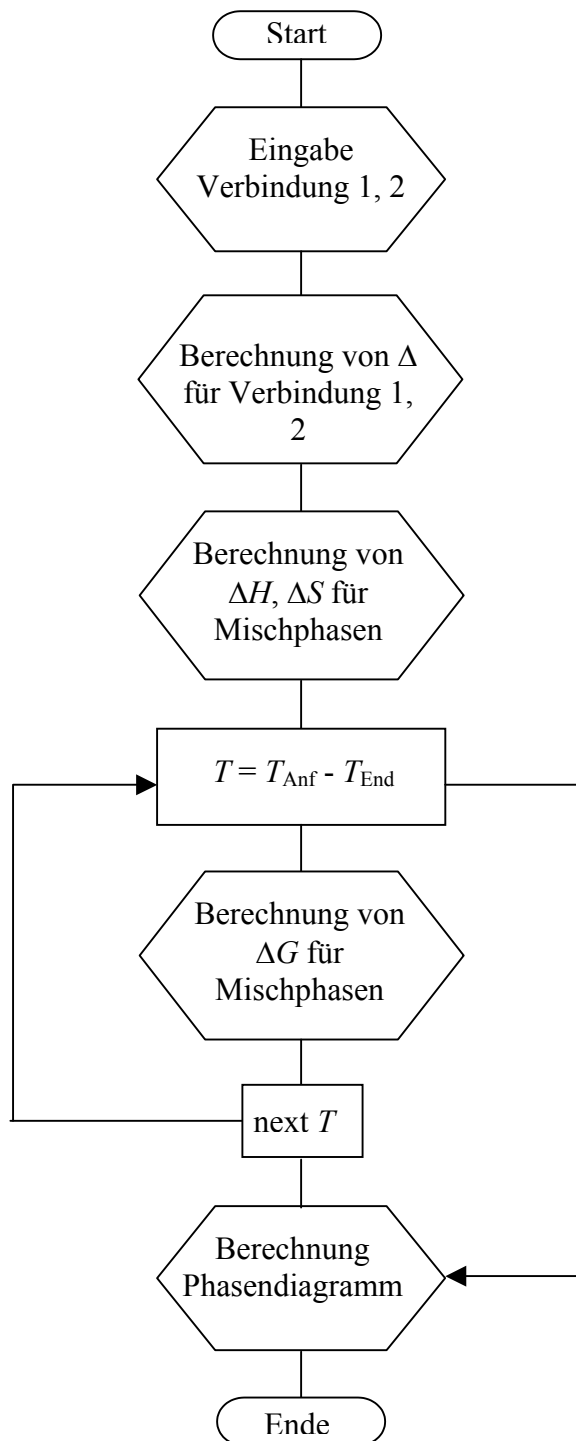


Abbildung 140: Flussdiagramm des Programms zur Bestimmung von Mischbarkeiten

```

Sub starten()
Dim EGBL1 As Double
Dim EGBL2 As Double

r = 8.314
NA = 6.022 * 10 ^ 23
eq = 2.566404 * 10 ^ -38
epo = 8.854 * 10 ^ -12
Pi = 3.141592654

Anion1 = Empty
Anion2 = Empty
Kation1 = Empty
Kation2 = Empty
Ea1 = Empty
Ea2 = Empty
Hion1 = Empty
Hion2 = Empty

Verbindung1 = InputBox("Bitte nennen
Sie die erste Verbindung von zweien,
deren Phasendiagramm berechnet werden
soll!")
Verbindung2 = InputBox("Die zweite
Verbindung, bitte!")

Workbooks.Add
ActiveWorkbook.SaveAs Filename:= _
"C:\Doktorarbeit\thermodynamische
Rechnungen\" & Verbindung1 &
Verbindung2 & ".xls"
ActiveWorkbook.Close
SaveChanges:=True
ThisWorkbook.Activate

Sheets("TD-Verbindungen").Select

n = 2

Do Until Cells(n - 1, 1).Value = Empty
And Cells(n, 1).Value = Empty

If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
h1 = Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
s1 = Cells(n, 3).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
a1 = Cells(n, 4).Value

If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
b1 = Cells(n, 5).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
c1 = Cells(n, 6).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
d1 = Cells(n, 7).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
M1 = Cells(n, 8).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
n1 = Cells(n, 9).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
d01 = Cells(n, 10).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
Kation1 = Cells(n, 11).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung1 Then
Anion1 = Cells(n, 12).Value

If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
h2 = Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
s2 = Cells(n, 3).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
a2 = Cells(n, 4).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
b2 = Cells(n, 5).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
c2 = Cells(n, 6).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
d2 = Cells(n, 7).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
M2 = Cells(n, 8).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
n2 = Cells(n, 9).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
d02 = Cells(n, 10).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
Kation2 = Cells(n, 11).Value
If Cells(n, 1).Value = Verbindung2 Then
Anion2 = Cells(n, 12).Value

n = n + 1
Loop

dstep = 0.0001
If d01 > d02 Then dstep = -dstep

If Kation1 = Empty Then MsgBox ("Die
Verbindung " & Verbindung1 & " ist noch
nicht in der Tabelle TD-Verbindungen
verzeichnet. Bitte tragen Sie den Datensatz
ein und beginnen die Rechnung erneut!")

```

```

If Kation1 = Empty Then Exit Sub
If Kation2 = Empty Then MsgBox ("Die
Verbindung " & Verbindung2 & " ist noch
nicht in der Tabelle TD-Verbindungen
verzeichnet. Bitte tragen Sie den Datensatz
ein und beginnen die Rechnung erneut!")
If Kation2 = Empty Then Exit Sub

```

```

If M1 <> M2 Then MsgBox ("Die
Strukturen der beiden Verbindungen
stimmen nicht überein.")
If M1 <> M2 Then Exit Sub

```

```

If Anion1 = Anion2 And Kation1 =
Kation2 Then MsgBox ("Die eingegebenen
Verbindungen sind identisch!")

```

```

Dim H(1000000)
Dim dG(1000000)
Dim dGLin(1000000)
Dim DGNorm(1000000)
Dim dGAbweichung(1000000)
Dim Steigung(1000000)
Dim Abschnitt(1000000)
Dim Ak1(1000000)
Dim Ak2(1000000)

```

```

EGBL1 = NA * M1 * eq * (1 - 1 / n1) /
(1000 * epo * (d01 * Pi * 10 ^ -10))
EGBL2 = NA * M2 * eq * (1 - 1 / n2) /
(1000 * epo * (d02 * Pi * 10 ^ -10))

```

```

If Anion1 = Anion2 Then GoSub
KationenVAr
If Kation1 = Kation2 Then GoSub
Anionenvar

```

```

tAnfang = InputBox("Mit welcher
Temperatur (in K) soll begonnen
werden?")
TEnde = InputBox("Welches soll die
höchste Temperatur sein (in K) ?")
tstep = InputBox(" in Welcher Schrittweite
(in K) soll die Temperatur zwischen " &
tAnfang & " K und " & TEnde & " K
variiert werden?")

```

```

k = 2
laufzahlak1 = 2
laufzahlak2 = 3

```

```

For t = tAnfang To TEnde Step tstep

```

```

m = 2

```

```

Workbooks(Verbindung1 & Verbindung2
& ".xls").Activate
Worksheets("G-Kurve-daten").Activate
Cells(1, 1).Select
Cells(1, 1).Value = "x(" & Verbindung2 &
")"
Cells(1, k).Select
Cells(1, k).Value = t - 273 & " °C"
ThisWorkbook.Activate

```

```

Workbooks(Verbindung1 & Verbindung2
& ".xls").Activate
Worksheets("Aktivität-Daten").Activate
Cells(1, 1).Select
Cells(1, 1).Value = "x(" & Verbindung2 &
")"
Cells(1, laufzahlak1).Select
Cells(1, laufzahlak1).Value = "a(" &
Verbindung1 & ")" & t - 273
Cells(1, laufzahlak2).Select
Cells(1, laufzahlak2).Value = "a(" &
Verbindung2 & ")" & t - 273

```

```

ThisWorkbook.Activate

```

```

For DVar = (d01 + dstep) To d02 Step
dstep

```

```

Smix = r * (DVar - d01) / (d02 - d01) *
Log((DVar - d01) / (d02 - d01)) + r * (1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01)) * Log(1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01))
svar = s1 + (s2 - s1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01) - Smix

```

```

aV = a1 + (a2 - a1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
bV = b1 + (b2 - b1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
cV = c1 + (c2 - c1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
dV = d1 + (d2 - d1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)

```

```

h1t = H(Abs(DVar - d01) * 10000) + aV *
(t - 298) + bV * (0.0005 * (t ^ 2 - 298 ^ 2))

```

```
+ cV * (1000000# * (298 ^ -1 - t ^ -1)) +
dV * (1 / 3) * 0.000001 * (t ^ 3 - 298 ^ 3)
```

```
s1t = svar + aV * Log(t / 298) + bV *
0.001 * (t - 298) - 0.5 * cV * 1000000# * (t
^ -2 - 298 ^ -2) + dV * (0.5 * 0.000001 * (t
^ 2 - 298 ^ 2))
```

```
dG((Abs(DVAr - d01) * 10000)) = h1t - t *
s1t
Next DVAr
```

```
alinzaehler = dG(Abs(d01 - d02) * 10000 -
1) - dG(1)
alinnenner = ((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
/ (Abs(d01 - d02) * 10000)) - 1 / (Abs(d01
- d02) * 10000)
```

```
a = alinzaehler
b = alinnenner
```

```
alin = a / b
```

```
blin = dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)) -
alin * (((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1) /
(Abs(d01 - d02) * 10000)))
```

```
For n = 1 To (Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
Step 1
```

```
dGLin(n) = alin * (n / (Abs(d01 - d02) *
10000)) + blin
```

```
dGAbweichung(n) = dGLin(n) -
dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1))
```

```
DGNorm(n) = (dG(n) - dGAbweichung(n))
- (dGLin(n) - dGAbweichung(n))
```

```
Workbooks(Verbindung1 & Verbindung2
& ".xls").Activate
Worksheets("G-Kurve-daten").Activate
```

```
Cells(m, 1).Select
Cells(m, 1).Value = (n / (Abs(d01 - d02) *
10000))
Cells(m, k).Select
Cells(m, k).Value = DGNorm(n)
ThisWorkbook.Activate
m = m + 1
Next n
```

```
marke1 = Empty
marke2 = Empty
```

```
allespositiv = True
```

```
For z = 10 To (Abs(d01 - d02) * 10000 -
10) Step 1
```

```
If DGNorm(z) < 0 And DGNorm(z + 1) >
0 Then marke1 = z
```

```
If DGNorm(z) > 0 And DGNorm(z + 1) <
0 Then marke2 = z + 1
```

```
If DGNorm(z) < 0 Then allespositiv =
False
```

```
Next z
```

```
q = 2
```

```
If allespositiv = True Then GoTo tnext
For y = 10 To (Abs(d01 - d02) * 10000 -
10) Step 1
```

```
Steigung(y) = (DGNorm(y + 1) -
DGNorm(y - 1)) / (2 / (Abs(d01 - d02) *
10000))
```

```
Abschnitt(y) = DGNorm(y) - Steigung(y) *
y / ((Abs(d01 - d02) * 10000))
```

```
If marke1 = Empty Or marke2 = Empty
Then GoTo vollständigmischbar
```

```
If marke1 < y And marke2 > y Then GoTo
weiter
```

```
If y < marke1 Then Ak1(y) =
Exp(Abschnitt(y) / (r * t))
```

```
If y < marke1 Then Ak2(y) =
Exp((Abschnitt(y) + (marke1 / (Abs(d01 -
d02) * 10000)) * Steigung(y)) / (r * t))
```

```
If y > marke2 Then Ak1(y) =
Exp((Abschnitt(y) + (marke2 / (Abs(d01 -
d02) * 10000)) * Steigung(y)) / (r * t))
```

```
If y > marke2 Then Ak2(y) =
Exp((Abschnitt(y) + Steigung(y)) / (r * t))
```

```
GoTo schreiben
```

```
vollständigmischbar:
```

```
Ak1(y) = Exp(Abschnitt(y) / (r * t))
```

$Ak2(y) = \text{Exp}((\text{Abschnitt}(y) + \text{Steigung}(y)) / (r * t))$

schreiben:

Workbooks(Verbindung1 & Verbindung2 & ".xls").Activate

Worksheets("Aktivität-Daten").Activate

Cells(q, 1).Select

Cells(q, 1).Value = $(y / (\text{Abs}(d01 - d02) * 10000))$

Cells(q, laufzahlak1).Select

Cells(q, laufzahlak1).Value = $Ak1(y)$

Cells(q, laufzahlak2).Select

Cells(q, laufzahlak2).Value = $Ak2(y)$

ThisWorkbook.Activate

weiter:

$q = q + 1$

Next y

$laufzahlak1 = laufzahlak1 + 2$

$laufzahlak2 = laufzahlak2 + 2$

tnext:

$k = k + 1$

Next t

$t = 300$

$allesnegativ = 1$

$m = 2$

Do

If $allesnegativ = 0$ Then GoTo hundert

$allesnegativ = 0$

For $DVar = (d01 + dstep)$ To $d02$ Step $dstep$

$Smix = r * (DVar - d01) / (d02 - d01) * \text{Log}((DVar - d01) / (d02 - d01)) + r * (1 - (DVar - d01) / (d02 - d01)) * \text{Log}(1 - (DVar - d01) / (d02 - d01))$

$svar = s1 + (s2 - s1) * (DVar - d01) / (d02 - d01) - Smix$

$aV = a1 + (a2 - a1) * (DVar - d01) / (d02 - d01)$

$bV = b1 + (b2 - b1) * (DVar - d01) / (d02 - d01)$

$cV = c1 + (c2 - c1) * (DVar - d01) / (d02 - d01)$

$dV = d1 + (d2 - d1) * (DVar - d01) / (d02 - d01)$

$h1t = H(\text{Abs}(DVar - d01) * 10000) + aV * (t - 298) + bV * (0.0005 * (t^2 - 298^2)) + cV * (1000000\# * (298^{-1} - t^{-1})) + dV * (1/3) * 0.000001 * (t^3 - 298^3)$

$s1t = svar + aV * \text{Log}(t / 298) + bV * 0.001 * (t - 298) - 0.5 * cV * 1000000\# * (t^{-2} - 298^{-2}) + dV * (0.5 * 0.000001 * (t^2 - 298^2))$

$dG((\text{Abs}(DVar - d01) * 10000)) = h1t - t * s1t$

Next $DVar$

$alinzaehler = dG(\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 - 1) - dG(1)$

$alinnenner = ((\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 - 1) / (\text{Abs}(d01 - d02) * 10000)) - 1 / (\text{Abs}(d01 - d02) * 10000)$

$a = alinzaehler$

$b = alinnenner$

$alin = a / b$

$blin = dG((\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 - 1)) - alin * (((\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 - 1) / (\text{Abs}(d01 - d02) * 10000)))$

For $n = 1$ To $(\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 - 1)$ Step 1

$dGLin(n) = alin * (n / (\text{Abs}(d01 - d02) * 10000)) + blin$

$dGAbweichung(n) = dGLin(n) - dG((\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 - 1))$

$DGNorm(n) = (dG(n) - dGAbweichung(n)) - (dGLin(n) - dGAbweichung(n))$

Next n

For $y = (\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 * 0.01)$ To $(\text{Abs}(d01 - d02) * 10000 * 0.99)$ Step 1

```

If DGNorm(y) > 0 Then allesnegativ =
allesnegativ + 1

Next y

If t = 300 And allesnegativ = 0 Then
MsgBox ("Das System ist lückenlos
mischbar")
If t = 300 And allesnegativ = 0 Then GoTo
ende

For k = (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.01)
To (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.99) Step 1

Worksheets("phasendiagramm").Activate
Cells(m, 1).Activate
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
0 Then Cells(m, 1).Value = k / ((Abs(d01 -
d02) * 10000))
Cells(m, 2).Activate
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
0 Then Cells(m, 2).Value = t
Cells(m, 4).Activate
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then Cells(m, 4).Value = k / ((Abs(d01 -
d02) * 10000))
Cells(m, 5).Activate
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then Cells(m, 5).Value = t
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then m = m + 1

Next k

t = t + 500

Loop

hundert:

t = t - 900

allesnegativ = 1

Do

If allesnegativ = 0 Then GoTo zehn

allesnegativ = 0

For DVar = (d01 + dstep) To d02 Step
dstep

Smix = r * (DVar - d01) / (d02 - d01) *
Log((DVar - d01) / (d02 - d01)) + r * (1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01)) * Log(1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01))
svar = s1 + (s2 - s1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01) - Smix

aV = a1 + (a2 - a1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
bV = b1 + (b2 - b1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
cV = c1 + (c2 - c1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
dV = d1 + (d2 - d1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)

h1t = H(Abs(DVar - d01) * 10000) + aV *
(t - 298) + bV * (0.0005 * (t ^ 2 - 298 ^ 2))
+ cV * (1000000# * (298 ^ -1 - t ^ -1)) +
dV * (1 / 3) * 0.000001 * (t ^ 3 - 298 ^ 3)

s1t = svar + aV * Log(t / 298) + bV *
0.001 * (t - 298) - 0.5 * cV * 1000000# * (t
^ -2 - 298 ^ -2) + dV * (0.5 * 0.000001 * (t
^ 2 - 298 ^ 2))

dG((Abs(DVar - d01) * 10000)) = h1t - t *
s1t

Next DVar

alinzaehler = dG(Abs(d01 - d02) * 10000 -
1) - dG(20)
alinnenner = ((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
/ (Abs(d01 - d02) * 10000)) - 2 / (Abs(d01
- d02) * 1000)

a = alinzaehler
b = alinnenner

alin = a / b

blin = dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)) -
alin * (((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1) /
(Abs(d01 - d02) * 10000)))

For n = 1 To (Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
Step 1

```

```

dGLin(n) = alin * (n / (Abs(d01 - d02) *
10000)) + blin
allesnegativ = 1
Do
dGAbweichung(n) = dGLin(n) -
dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1))
If allesnegativ = 0 Then GoTo eins
dGNorm(n) = (dG(n) - dGAbweichung(n))
- (dGLin(n) - dGAbweichung(n))
allesnegativ = 0
Next n
For y = (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.01)
To (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.99) Step 1
For DVar = (d01 + dstep) To d02 Step
dstep
Smix = r * (DVar - d01) / (d02 - d01) *
Log((DVar - d01) / (d02 - d01)) + r * (1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01)) * Log(1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01))
svar = s1 + (s2 - s1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01) - Smix
If DGNorm(y) > 0 Then allesnegativ =
allesnegativ + 1
aV = a1 + (a2 - a1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
Next y
bV = b1 + (b2 - b1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
For k = (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.01)
To (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.99) Step 1
cV = c1 + (c2 - c1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
Worksheets("phasendiagramm").Activate
dV = d1 + (d2 - d1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
Cells(m, 1).Activate
h1t = H(Abs(DVar - d01) * 10000) + aV *
(t - 298) + bV * (0.0005 * (t ^ 2 - 298 ^ 2))
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
+ cV * (1000000# * (298 ^ -1 - t ^ -1)) +
0 Then Cells(m, 1).Value = k / ((Abs(d01 -
dV * (1 / 3) * 0.000001 * (t ^ 3 - 298 ^ 3))
d02) * 10000))
s1t = svar + aV * Log(t / 298) + bV *
Cells(m, 2).Activate
0.001 * (t - 298) - 0.5 * cV * 1000000# * (t
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
^ -2 - 298 ^ -2) + dV * (0.5 * 0.000001 * (t
0 Then Cells(m, 2).Value = t
^ 2 - 298 ^ 2))
Cells(m, 4).Activate
dG((Abs(DVar - d01) * 10000)) = h1t - t *
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
s1t
0 Then Cells(m, 4).Value = k / ((Abs(d01 -
Next DVar
d02) * 10000))
alinzaehler = dG(Abs(d01 - d02) * 10000 -
1) - dG(20)
alinnenner = ((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
/ (Abs(d01 - d02) * 10000)) - 2 / (Abs(d01
- d02) * 1000)
Cells(m, 5).Activate
a = alinzaehler
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
b = alinnenner
0 Then Cells(m, 5).Value = t
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then m = m + 1
Next k
t = t + 100
Loop
zehn:
t = t - 190

```



```

alin = a / b
blin = dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)) -
alin * (((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1) /
(Abs(d01 - d02) * 10000)))
For n = 1 To (Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
Step 1
dGLin(n) = alin * (n / (Abs(d01 - d02) *
10000)) + blin
dGAbweichung(n) = dGLin(n) -
dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1))
DGNorm(n) = (dG(n) - dGAbweichung(n))
- (dGLin(n) - dGAbweichung(n))
Next n
For y = (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.01)
To (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.99) Step 1
If DGNorm(y) > 0 Then allesnegativ =
allesnegativ + 1
Next y
For k = (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.01)
To (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.99) Step 1
Worksheets("phasendiagramm").Activate
Cells(m, 1).Activate
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
0 Then Cells(m, 1).Value = k / ((Abs(d01 -
d02) * 10000))
Cells(m, 2).Activate
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
0 Then Cells(m, 2).Value = t
Cells(m, 4).Activate
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then Cells(m, 4).Value = k / ((Abs(d01 -
d02) * 10000))
Cells(m, 5).Activate
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then Cells(m, 5).Value = t
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then m = m + 1
Next k
t = t + 10
Loop
eins:
t = t - 19
allesnegativ = 1
Do
If allesnegativ = 0 Then GoTo ende
allesnegativ = 0
For DVar = (d01 + dstep) To d02 Step
dstep
Smix = r * (DVar - d01) / (d02 - d01) *
Log((DVar - d01) / (d02 - d01)) + r * (1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01)) * Log(1 -
(DVar - d01) / (d02 - d01))
svar = s1 + (s2 - s1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01) - Smix
aV = a1 + (a2 - a1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
bV = b1 + (b2 - b1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
cV = c1 + (c2 - c1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
dV = d1 + (d2 - d1) * (DVar - d01) / (d02 -
d01)
h1t = H(Abs(DVar - d01) * 10000) + aV *
(t - 298) + bV * (0.0005 * (t ^ 2 - 298 ^ 2))
+ cV * (1000000# * (298 ^ -1 - t ^ -1)) +
dV * (1 / 3) * 0.000001 * (t ^ 3 - 298 ^ 3)
s1t = svar + aV * Log(t / 298) + bV *
0.001 * (t - 298) - 0.5 * cV * 1000000# * (t
^ -2 - 298 ^ -2) + dV * (0.5 * 0.000001 * (t
^ 2 - 298 ^ 2))
dG((Abs(DVar - d01) * 10000)) = h1t - t *
s1t
Next DVar
alinzaehler = dG(Abs(d01 - d02) * 10000 -
1) - dG(20)

```

```

alinnenner = ((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
/ (Abs(d01 - d02) * 10000)) - 2 / (Abs(d01
- d02) * 1000)

a = alinzaehler
b = alinnenner

alin = a / b

blin = dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)) -
alin * (((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1) /
(Abs(d01 - d02) * 10000)))

For n = 1 To (Abs(d01 - d02) * 10000 - 1)
Step 1

dGLin(n) = alin * (n / (Abs(d01 - d02) *
10000)) + blin

dGAbweichung(n) = dGLin(n) -
dG((Abs(d01 - d02) * 10000 - 1))

DGNorm(n) = (dG(n) - dGAbweichung(n))
- (dGLin(n) - dGAbweichung(n))

Next n

For y = (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.01)
To (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.99) Step 1

If DGNorm(y) > 0 Then allesnegativ =
allesnegativ + 1

Next y

For k = (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.01)
To (Abs(d01 - d02) * 10000 * 0.99) Step 1

Worksheets("phasendiagramm").Activate
Cells(m, 1).Activate
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
0 Then Cells(m, 1).Value = k / ((Abs(d01 -
d02) * 10000))
Cells(m, 2).Activate
If DGNorm(k - 1) < 0 And DGNorm(k) >
0 Then Cells(m, 2).Value = t
Cells(m, 4).Activate
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then Cells(m, 4).Value = k / ((Abs(d01 -
d02) * 10000))
Cells(m, 5).Activate

If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then Cells(m, 5).Value = t
If DGNorm(k - 1) > 0 And DGNorm(k) <
0 Then m = m + 1

Next k

t = t + 1

Loop

ende:

k = 1

Do Until Cells(k, 1) = Empty And Cells(k
+ 1, 1) = Empty

If Cells(k, 2).Value = Cells(k - 1).Value
Then GoSub reinigen

k = k + 1

Loop

Exit Sub

Anionenvar:
Sheets("TD-Anion").Select
n = 2
Do Until Cells(n - 1, 1).Value = Empty
And Cells(n, 1).Value = Empty
If Cells(n, 1).Value = Anion1 Then Ea1 =
Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Anion1 Then
Hsublanion1 = Cells(n, 3).Value
If Cells(n, 1).Value = Anion2 Then Ea2 =
Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Anion2 Then
Hsublanion2 = Cells(n, 3).Value
n = n + 1
Loop
If Ea1 = Empty Then MsgBox ("das Anion
" & Anion1 & " ist noch nicht in der
Tabelle TD-Anion verzeichnet.")
If Ea1 = Empty Then Exit Sub
If Ea2 = Empty Then MsgBox ("das Anion
" & Anion2 & " ist noch nicht in der
Tabelle TD-Anion verzeichnet.")
If Ea2 = Empty Then Exit Sub

```

```

Sheets("TD-Kation").Select
n = 2
Do Until Cells(n - 1, 1).Value = Empty
And Cells(n, 1).Value = Empty
If Cells(n, 1).Value = Kation1 Then Hion1
= Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Kation1 Then
Hsublkation1 = Cells(n, 3).Value
n = n + 1
Loop
If Hion1 = Empty Then MsgBox ("das
Kation " & Kation1 & " ist noch nicht in
der Tabelle TD-Kation verzeichnet.")
If Hion1 = Empty Then Exit Sub

```

```

Delta1 = -(EGBL1 - Hion1 - Hsublkation1
- Hsublanion1 - Ea1 + h1)
Delta2 = -(EGBL2 - Hion1 - Hsublkation1
- Hsublanion2 - Ea2 + h2)

```

```

Workbooks.Open Filename:= _
"C:\Doktorarbeit\thermodynamische
Rechnungen\" & Verbindung1 &
Verbindung2 & ".xls"
Set NewSheet = Worksheets.Add
NewSheet.Name = "H-Kurve-Daten"
Set NewSheet = Worksheets.Add
NewSheet.Name = "G-Kurve-Daten"
Set NewSheet = Worksheets.Add
NewSheet.Name = "Phasendiagramm-
Daten"
Set NewSheet = Worksheets.Add
NewSheet.Name = "Aktivität-Daten"
Worksheets("H-Kurve-daten").Activate
Cells(1, 1).Select
Cells(1, 1).Value = "x(" & Verbindung2 &
")"
Cells(1, 2).Select
Cells(1, 2).Value = "DH/kJ/mol"
Cells(1, 5).Select
Cells(1, 5).Value = "0"
Cells(1, 6).Select
Cells(1, 6).Value = h1
Cells(2, 5).Select
Cells(2, 5).Value = 1
Cells(2, 6).Select
Cells(2, 6).Value = h2
ThisWorkbook.Activate

```

m = 2

```

For DVar = (d01 + dstep) To d02 Step
dstep

```

```

born = n1 + (n2 - n1) * (DVar - d01) / (d02
- d01)

```

```

EGitterroh = (NA * M1 * eq * (1 - 1 /
born)) / (1000 * epo * Pi * (DVar * 10 ^ -
10))

```

```

Deltavar = Delta1 + (Delta2 - Delta1) *
(DVar - d01) / (d02 - d01)

```

```

Egitter = EGitterroh + Deltavar

```

```

DHsubl = Hsublkation1 + Hsublanion1 +
(Hsublanion2 - Hsublanion1) * (DVar -
d01) / (d02 - d01)

```

```

EAVar = Ea1 + (Ea2 - Ea1) * (DVar - d01)
/ (d02 - d01)

```

```

h1 = -1000 * (Egitter - DHsubl - Hion1 -
EAVar)

```

```

H(Abs(DVar - d01) * 10000) = h1

```

```

Laufwert = (Abs(DVar - d01) * 10000)

```

```

Workbooks(Verbindung1 & Verbindung2
& ".xls").Activate
Worksheets("H-Kurve-daten").Activate

```

```

Cells(m, 1).Select
Cells(m, 1).Value = (DVar - d01) / (d02 -
d01)
Cells(m, 2).Select
Cells(m, 2).Value = H(Laufwert) / 1000

```

```

ThisWorkbook.Activate
m = m + 1

```

```

Next DVar

```

```

Return

```

```

KationenVAR:
Sheets("TD-Anion").Select
n = 2

```

```

Do Until Cells(n - 1, 1).Value = Empty
And Cells(n, 1).Value = Empty
If Cells(n, 1).Value = Anion1 Then Ea1 =
Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Anion1 Then
Hsublanion1 = Cells(n, 3).Value
n = n + 1
Loop
If Ea1 = Empty Then MsgBox ("das Anion
" & Anion1 & " ist noch nicht in der
Tabelle TD-Anion verzeichnet.")
If Ea1 = Empty Then Exit Sub

```

```

Sheets("TD-Kation").Select
n = 2
Do Until Cells(n - 1, 1).Value = Empty
And Cells(n, 1).Value = Empty
If Cells(n, 1).Value = Kation1 Then Hion1
= Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Kation1 Then
Hsublkation1 = Cells(n, 3).Value
If Cells(n, 1).Value = Kation2 Then Hion2
= Cells(n, 2).Value
If Cells(n, 1).Value = Kation2 Then
Hsublkation2 = Cells(n, 3).Value
n = n + 1
Loop

```

```

If Hion1 = Empty Then MsgBox ("das
Kation " & Kation1 & " ist noch nicht in
der Tabelle TD-Kation verzeichnet.")
If Hion1 = Empty Then Exit Sub
If Hion2 = Empty Then MsgBox ("das
Kation " & Kation2 & " ist noch nicht in
der Tabelle TD-Kation verzeichnet.")
If Hion2 = Empty Then Exit Sub

```

```

Delta1 = -(EGBL1 - Hion1 - Hsublkation1
- Hsublanion1 - Ea1 + h1)
Delta2 = -(EGBL2 - Hion2 - Hsublkation2
- Hsublanion1 - Ea1 + h2)

```

```

Workbooks.Open Filename:= _
"C:\Doktorarbeit\thermodynamische
Rechnungen\" & Verbindung1 &
Verbindung2 & ".xls"
Set NewSheet = Worksheets.Add
NewSheet.Name = "H-Kurve-Daten"
Set NewSheet = Worksheets.Add
NewSheet.Name = "G-Kurve-Daten"
Set NewSheet = Worksheets.Add

```

```

NewSheet.Name = "Phasendiagramm-
Daten"
Set NewSheet = Worksheets.Add
NewSheet.Name = "Aktivität-Daten"
Worksheets("H-Kurve-daten").Activate
Cells(1, 1).Select
Cells(1, 1).Value = "x(" & Verbindung2 &
")"
Cells(1, 2).Select
Cells(1, 2).Value = "DH/kJ/mol"
Cells(1, 5).Select
Cells(1, 5).Value = "0"
Cells(1, 6).Select
Cells(1, 6).Value = h1
Cells(2, 5).Select
Cells(2, 5).Value = 1
Cells(2, 6).Select
Cells(2, 6).Value = h2

```

```
ThisWorkbook.Activate
```

```
m = 2
```

```
For DVar = (d01 + dstep) To d02 Step
dstep
```

```
born = n1 + (n2 - n1) * (DVar - d01) / (d02
- d01)
```

```
EGitterroh = (NA * M1 * eq * (1 - 1 /
born)) / (1000 * epo * Pi * (DVar * 10 ^ -
10))
```

```
Deltavar = Delta1 + (Delta2 - Delta1) *
(DVar - d01) / (d02 - d01)
```

```
Egitter = EGitterroh + Deltavar
```

```
DHsubl = Hsublanion1 + Hsublkation1 +
(Hsublkation2 - Hsublkation1) * (DVar -
d01) / (d02 - d01)
```

```
HionVAr = Hion1 + (Hion2 - Hion1) *
(DVar - d01) / (d02 - d01)
```

```
h1 = -1000 * (Egitter - DHsubl - HionVAr
- Ea1)
```

```
H(Abs(DVar - d01) * 10000) = h1
```

```
Laufwert = (Abs(DVar - d01) * 10000)
ThisWorkbook.Activate
Workbooks(Verbindung1 & Verbindung2
& ".xls").Activate
m = m + 1
Worksheets("H-Kurve-daten").Activate
Next DVar
Cells(m, 1).Select
Return
Cells(m, 1).Value = (DVar - d01) / (d02 -
d01)
End Sub
Cells(m, 2).Select
Cells(m, 2).Value = H(Laufwert) / 1000
```

Literatur:

[1] U. HOTJE, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2002**

[2] M. BINNEWIES, E. MILKE, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**

[3]:M. BINNEWIES, M. JÄCKEL, H. WILLNER, G. RAYNER-CANHAM, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum Verlag, Heidelberg **2004**, S. 131

Lebenslauf

Zur Person

Name: Urte Hotje

Geburtsdatum: 22.04.1979

Geburtsort: Langenhagen

Ausbildung

Seit Jan. 2003: Promotion
(Institut für anorganische Chemie, Universität Hannover)
Thema: „Darstellung, Charakterisierung und Beschreibung von ionischen Mischphasen“

Dez. 2002: Abschluss als Diplom-Chemikerin
Thema: „Untersuchungen im System Zn/Cd/S/Se“

Okt. 1998 – Dez. 2002: Studium der Chemie
(Universität Hannover)

Juni 1998: Abitur
(Gymnasium Langenhagen)

Publikationsliste

- U. HOTJE, R. WARTCHOW, E. MILKE, M. BINNEWIES, Der Chemische Transport von Mischphasen im System $\text{Ga}_2\text{S}_3/\text{Ga}_2\text{Se}_3$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, zum Druck eingereicht
- U. HOTJE, M. BINNEWIES, Der Chemische Transport von Mischphasen in den Systemen CdS/CdTe und CdSe/CdTe , *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, zum Druck eingereicht
- U. HOTJE, R. WARTSCHOW, M. BINNEWIES, Der chemische Transport von Mischphasen im System $\text{TiS}_2/\text{TiSe}_2$, $\text{TiS}_2/\text{TaS}_2$, $\text{TiSe}_2/\text{TaSe}_2$ und $\text{TaS}_2/\text{TaSe}_2$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, im Druck
- S. GRUHL, C. VOGT, J. VOGT, U. HOTJE, M. BINNEWIES, Quantitative investigations with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) on $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ -compounds, *Microchimica Acta*, im Druck
- U. HOTJE, C. ROSE, M. BINNEWIES, Lattice constants and molar volume in the system ZnS , ZnSe , CdS , CdSe , *Solid State Sciences*, **2003**, 5, 1259